THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

RHÉOLOGIE DES PLASTISOLS ET LEURS PROCÉDÉS D'ENDUCTION

École doctorale n°364

SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

Spécialité SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

Soutenue par
YAMINA ABDESSELAM
le 14 Décembre 2016

Dirigée par
JEAN-FRANÇOIS AGASSANT
et **YVES DEMAY**

COMPOSITION DU JURY :

M. Georges BOSSIS
Université Nice Sophia Antipolis,
Président

M. Philippe CASSAGNAU
Université Claude Bernard Lyon 1,
Rapporteur

M. Frederic PIGNON
Université Joseph Fourier Grenoble 1,
Rapporteur

M. Diego GOURDIN
Tarkett GDL,
Examinateur

M. François LEQUEUX
ESPCI ParisTech,
Examinateur

M. Jean-François AGASSANT
Mines ParisTech,
Directeur de Thèse

M. Yves DEMAY
Université Nice Sophia Antipolis,
Co-Directeur de Thèse

Remerciements

J’aimerai tout d’abord remercier Jean-François Agassant et Yves Demay, mes directeurs de thèse. Merci pour votre soutien, vos nombreux conseils, votre expertise et votre patience (surement mise à rude épreuve lors de la rédaction !). Je suis très heureuse d’avoir eu la chance de travailler avec vous.

Je remercie également Diego Gourdin pour toute son aide, son savoir, sa disponibilité et bien entendu son humour. On ne peut souhaiter meilleur responsable industriel ☺.

Cette thèse n’aurait pas été possible sans Tarkett, qui a lancé et financé ce projet, et Richard Peres qui m’a donné l’opportunité de continuer ce travail de recherche. Merci également au Cemef pour cette collaboration et au personnel de la délégation qui m’a permis de travailler dans de bonnes conditions.

Merci à Georges Bossis, Philippe Cassagnau, Frederic Pignon et François Lequeux qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Ensuite je remercie toutes les personnes avec lesquelles j’ai travaillé pendant ces trois années : Rudy Valette et Romain Castellani pour leur précieuse aide en rhéologie et leurs connaissances en suspensions ; les membres du groupe PPC et Marie-Françoise Guénégan pour leur disponibilité et leurs nombreux conseils ; Johnny Poncin pour son support technique ; Philippe Caseau, Michel Gerard, Michel Tabar, Francis Forman et Jean-Luc Stiernet pour leur contribution à nos nombreux essais (imaginez : plus de 23 km de support enduit et un peu moins de 60 000 gouttes comptées !!!).

Sans oublier les personnes de Wiltz : Agnès et Christelle pour leur aide et leur accueil ; Christelle, Damien, Igor, Renan, Alex, Dominique, Guillaume, Pascal, Luc, Fréderic, Jean-Philippe, Michel ; et toutes les personnes du pilote : Anne-Sophie, Pierre, Fréderic, Patrice, Miguel, Daniel, Alain, Jean-François, Jonathan, Jérémy, Rudy, Freddy, Cédric (et ceux que j’aurai pu oublier) pour leur hospitalité et leur bonne humeur.

Je remercie aussi mes amis pour leur présence, Romain qui travaillait aussi à Tarkett et surtout Ghazza avec qui j’ai vécu ces quatre années au Cemef ; sans oublié les autres doctorants : Meriem, Valentine, Stéphanie, Valentin, José, Jérôme et Guillaume.

Enfin, merci à ma famille pour leur confiance, leurs encouragements et leur soutien sans faille, je leur serai reconnaissante à jamais ; et merci à Lucas pour sa présence, sa motivation et son optimisme (sans oublier les nombreuses sorties escalades ☺).

Table des matières

1 INTRODUCTION 2

1.1 La société Tarkett et les revêtements de sol 2

1.2 Les plastisols 5

1.2.1 La composition 5

1.2.2 La préparation 7

1.3 Les procédés d'enduction 7

1.3.1 Le procédé d'enduction à la racle 8

1.3.2 Les autres procédés d'enduction 9

1.3.2.1 Le calandrage 9

1.3.2.2 Le procédé « semi reverse roll » 10

1.3.2.3 Le procédé « reverse roll » 10

1.4 La gélification 11

1.5 Le problème industriel 12

2 RHÉOLOGIE DES PLASTISOLS 16

2.1 Introduction 16

2.2 Généralités sur les suspensions 17

2.2.1 Une caractérisation des suspensions 17

2.2.2 Première approche de la rhéologie des suspensions 20

2.2.3 Notion de taux de compaction maximum 22

2.2.4 Le comportement non-Newtonien des suspensions 24

2.2.5 Le comportement des suspensions de plastisols 28

2.3 Le choix de formulations modèles 30

2.4 Protocole expérimental 33

2.4.1 Mode de préparation des formulations 33

2.4.2 Les rhéomètres utilisés 34

2.5 Étude exhaustive de la formulation F2 35

2.5.1 Rhéologie de Couette 35

2.5.1.1 Rhéologie dynamique 35

2.5.1.2 Rhéologie en cisaillement 36

2.5.1.3 Comparaison rhéologie dynamique et en cisaillement 37

2.5.1.4 Influence de la dimension de l'écoulement 38
2.5.2 Rhéométrie capillaire 39
2.5.2.1 Protocole expérimental 39
2.5.2.2 Corrections de Bagley 39
2.5.2.3 Courbe de viscosité capillaire 40
2.5.2.4 Influence du diamètre du capillaire 41
2.5.3 Comparaison entre rhéologie Couette et rhéologie capillaire 42
2.5.4 Une approche simplifiée de la rhéologie élongationnelle 43
2.5.4.1 La méthode de Cogswell 43
2.5.4.2 Un modèle plus réaliste 44
2.5.4.3 Viscosité élongationnelle du plastisol F2 45
2.6 Influence de la distribution de tailles de particules de PVC 46
2.6.1 Comparaison des courbes de viscosité Couette à taux de charge constant 46
2.6.2 Influence de la fraction volumique des particules de PVC 48
2.7 Influence de l'introduction des charges $CaCO_3$ 51
2.7.1 Rhéologie en cisaillement en fonction de l'ajout de charges de faible diamètre (D10) 51
2.7.2 Rhéologie en fonction de la taille des charges minérales 52
2.7.3 Influence du taux global de charges (PVC+$CaCO_3$) à proportion constante entre les deux types de charges 54
2.7.4 Influence du ratio particules de PVC/particules de $CaCO_3$ 56
2.7.5 La rhéologie élongationnelle des formulations avec charges minérales 58
2.8 La rhéologie des formulations industrielles 59
2.9 Conclusion du chapitre 2 61
3 MODÉLISATION DES ÉCOULEMENTS DE PLASTISOL 64
3.1 Introduction 64
3.2 Retour sur la rhéologie capillaire 65
3.2.1 Le calcul d'un écoulement de Poiseuille tube 65
3.2.2 Application à la formulation F2 67
3.2.3 Exemple de la formulation F2D40 72
3.3 Application à l'écoulement sous la racle 75
3.3.1 Les Approximations de la Lubrification Hydrodynamique (ALH) 76
3.3.2 Calcul de l'écoulement sous la racle dans le cas d'un fluide Newtonien 79
3.3.3 Calcul de l'écoulement sous la racle en utilisant la rhéologie réelle du plastisol 86
3.3.3.1 L'épaisseur déposée 86

3.3.3.2 Calcul du champ de vitesse ... 86
3.3.3.3 Calcul des efforts de couchage ... 87
3.3.3.4 Calcul des taux de cisaillement ... 88
3.3.4 Influence des conditions opératoires ... 88
3.3.4.1 La vitesse du cylindre ... 88
3.3.4.2 L'entrefer ... 89
3.3.4.3 L'angle de la racle ... 91
3.3.5 Influence de la formulation ... 92
3.4 Conclusion du chapitre 3 ... 94
4 DÉFAUTS DE GOUTTES ... 98
4.1 Mécanismes d'apparition du défaut ... 98
4.2 Protocole expérimental ... 104
4.3 Analyse approfondie sur la formulation F2D10 ... 105
4.3.1 Influence des paramètres procédés ... 106
4.3.1.1 Vitesse de ligne ... 106
4.3.1.2 Épaisseur déposée ... 107
4.3.1.3 Position horizontale de la racle ... 108
4.3.1.4 Angle de la racle ... 108
4.3.2 Analyse en fonction du taux de cisaillement ... 110
4.3.3 Influence de la formulation ... 111
4.3.3.1 Influence de la fraction volumique solide ... 111
4.3.3.2 Influence de la taille des particules de charge $CaCO_3$ ... 113
4.3.4 Conclusion ... 115
4.4 Retour sur les formulations industrielles ... 115
4.4.1 Paramètres procédés ... 116
4.4.1.1 Vitesse de ligne ... 116
4.4.1.2 Épaisseur déposée ... 116
4.4.1.3 Angle de la racle ... 117
4.4.1.4 Analyse en fonction du taux de cisaillement ... 118
4.4.2 Influence de la formulation ... 119
4.4.2.1 Influence de la présence d'adjuvant ... 121
4.4.2.2 Influence de la charge ... 121
4.4.2.3 Influence de la taille de la charge ... 122
4.5 Conclusion du chapitre 4 ... 123

5 UN OUTIL MODÈLE POUR RÉVÉLER L'APPARITION DU DÉPÔT 128

5.1 Introduction 128

5.1.1 Dimensionnement de l'outillage 129

5.1.2 Protocole expérimental 131

5.1.3 Remarques préliminaires 131

5.1.4 Résultats 133

5.1.5 Rhéologie 134

5.2 Conclusion du chapitre 5 135

6 PROPOSITION DE MÉCANISMES DE DÉVELOPPEMENT DU DÉFAUT DE GOUTTE 138

6.1 Défaut de goutte et dépôt 138

6.2 La composition du dépôt 139

6.3 Mécanisme de « die drool » 141

6.3.1 Exemple : dépôt en sortie de filière pour les polymères thermoplastiques 141

6.3.2 La modélisation du « die drool » 142

6.3.3 Identification de l'épaisseur de la couche supérieure à partir du débit de goutte 143

6.3.4 Les limites du modèle de « die drool » 144

6.4 Mécanisme de rupture de la surface libre du plastisol à la sortie de la racle 144

6.4.1 Le mécanisme 144

6.4.2 Analogie au défaut de peau de requin en extrusion 145

6.4.3 Rupture de la surface libre et rhéologie élongationnelle 146

6.4.4 Analogie avec l'expérience du cercle de Du Noüy 147

6.5 Mécanisme de glissement adhésion entre la racle et le cylindre 148

7 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 152

7.1 Conclusions 152

7.2 Perspectives 154

RÉFÉRENCES 155

ANNEXE 1 159

ANNEXE 2 166

ANNEXE 3 172

TABLE DES FIGURES 173

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1 Introduction

1.1 La société Tarkett et les revêtements de sol

Ce travail de thèse a été effectué en collaboration avec la société Tarkett, un leader mondial dans le domaine des revêtements de sols et de surfaces de sports. Les produits proposés par Tarkett offrent des solutions de revêtements de sols pour l'habitation, l'éducation, la santé, les bureaux, le commerce, l'hôtellerie ou encore le sport. Elle est issue du rachat de l'entreprise suédoise Tarkett par le groupe Sommer-Allibert, qui en adopte le nom pour le groupe en 2003, lorsqu'elle se tourne totalement vers les revêtements de sols. La R&D a été réorganisée en 2009 et regroupée dans un site unique à Wiltz au Luxembourg.

Les différents types de revêtements proposés sont principalement les suivants :

- Vinyle hétérogène et homogène

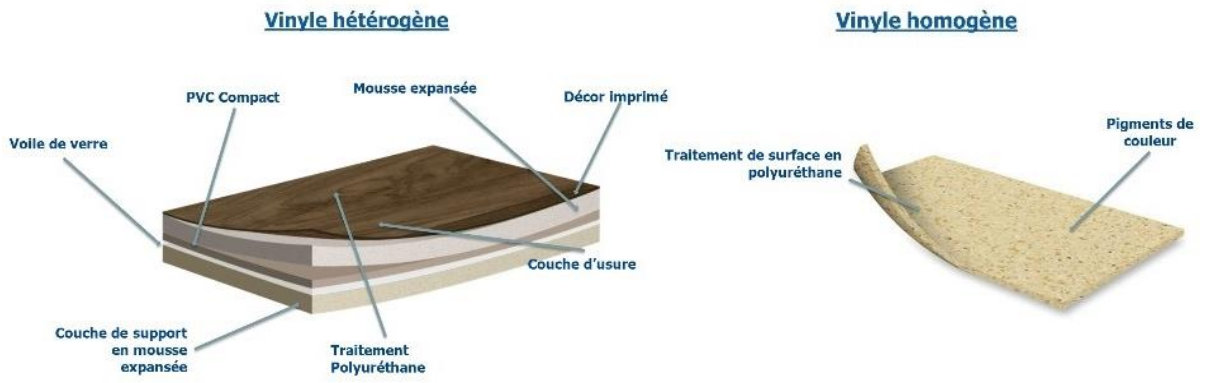


Figure 1 : Composition des revêtements vinyle hétérogène et homogène

- Bois et stratifié

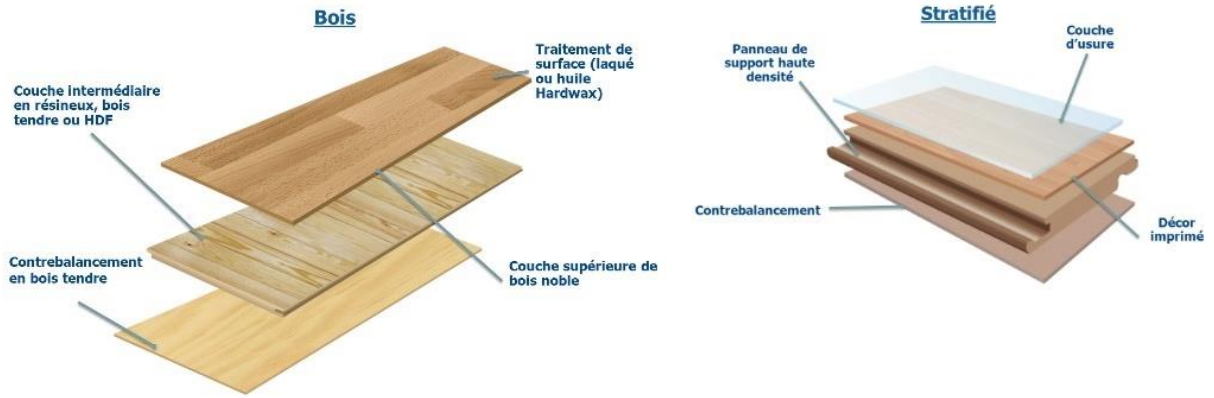


Figure 2 : Composition des revêtements bois et stratifié

- Piste d'athlétisme et gazon synthétique
- Linoléum
- Moquette

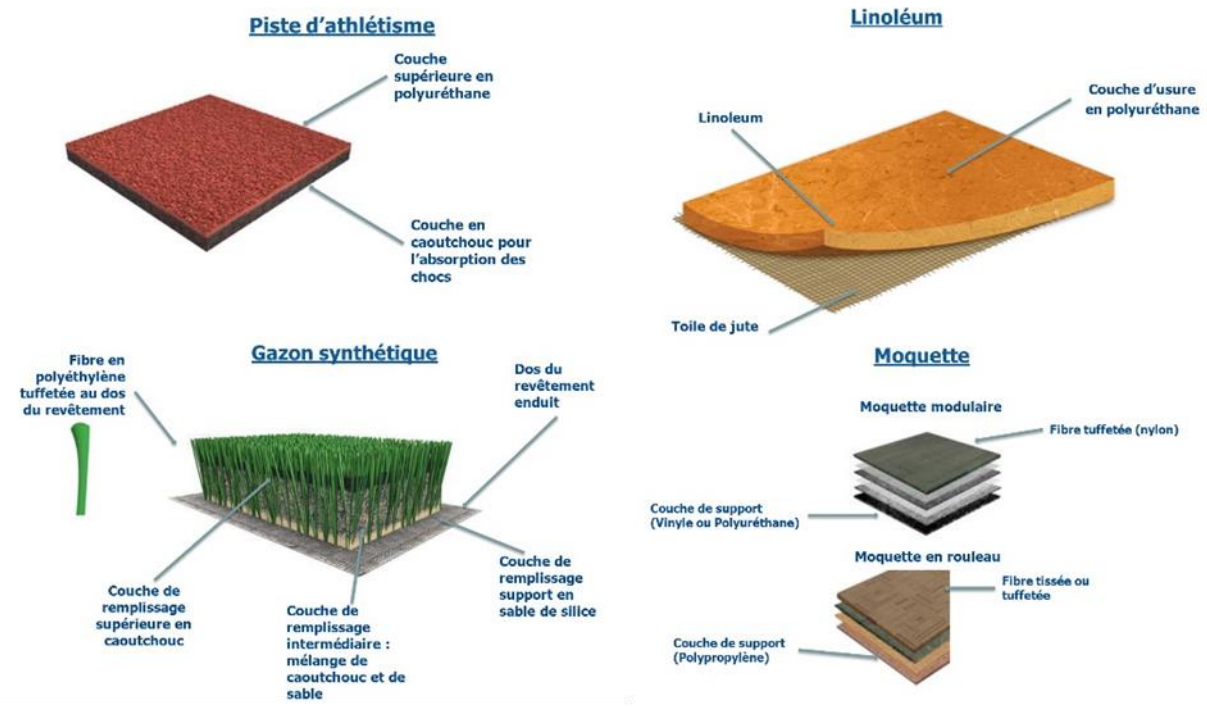


Figure 3 : Composition des revêtements piste d'athlétisme, linoléum, gazon synthétique et moquette

Dans cette étude, seul le revêtement de sol vinyle hétérogène est étudié. Il est constitué (Figure 1) de plusieurs couches permettant d'obtenir les propriétés physiques, chimiques et mécaniques recherchées.

Par exemple le procédé de fabrication utilisé dans l'usine de Konz (Allemagne) comporte six étapes d'enduction à température ambiante, permettant de déposer des couches ayant chacune un rôle spécifique. Quatre d'entre elles utilisent du *plastisol* qui est une suspension complexe constituée entre autres de particules de résine de PVC et de charge minérale dans une phase liquide composée principalement de plastifiant (la composition précise est détaillée par la suite). Chaque étape d'enduction est suivie d'une étape de prégélification sur cylindre gélificateur à une température située entre 60 et 120°C, suivie d'une étape finale de gélification dans un four à 175-200°C.

Cette ligne d'enduction, dont la longueur totale est d'environ 800 m se présente ainsi :

- Le substrat, un voile de verre de 0,10 mm d'épaisseur et de 4m de large, est déroulé pour la première étape de l'enduction. Il donne la tenue du produit et évite le retrait.
- 1ère étape : Le voile de verre est imprégné de plastisol compact (c'est-à-dire qui n'expanse pas, contrairement aux mousses), d'une épaisseur e = 0,40 mm. Cette étape

utilise le procédé « semi reverse roll » (décrit au paragraphe 1.3.2). C'est cette couche de support qui permet d'avoir une sous-couche lisse.

- 2ème étape : Une couche de support en mousse expansée dite « belle face » d'épaisseur variant de e = 0,12 à 0,15 mm est déposée en utilisant le procédé d'enduction « à la racle ».
- 3ème étape : La mousse expansée « belle face » précédemment enduite, qui apparait à la vue de la personne se déplaçant sur le revêtement de sol, est imprimée par rotogravure.
- 4ème étape : La couche d'usure (un vernis protecteur du décor imprimé) d'une épaisseur variant de e = 0,12 à 0,70 mm est ensuite déposée en utilisant à nouveau le procédé d'enduction « à la racle ».
- 5ème étape : La couche « mousse dos » est déposée sur l'envers du substrat en utilisant aussi le procédé d'enduction « à la racle ». Son épaisseur varie entre e = 0,15 et 0,80 mm. Cette couche de support donne de bonnes propriétés acoustiques avec des performances mécaniques et une bonne résistance à l'indentation.
- Le produit multicouche obtenu est ensuite passé au four à 175-200°C pendant deux ou trois minutes afin que les différentes couches se gélifient.
- 6ème étape : Une étape de grainage créant une empreinte à la surface du décor (ici sur les deux faces) est effectuée sur le produit fini.
- 7ème étape : Une couche de polyuréthane est finalement ajoutée (selon les cas) en utilisant le procédé « semi reverse roll ». C'est à la fois une couche barrière aux composés organiques volatils et une protection contre les tâches et les éraflures.

La Figure 4 décrit ces différentes étapes de fabrication.

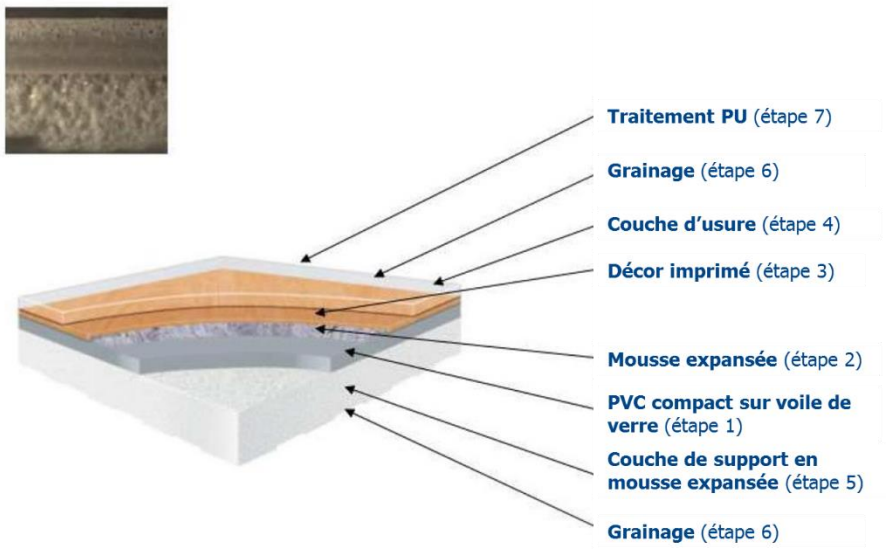


Figure 4 : Description d'un revêtement vinyle hétérogène

Dans la suite, la composition des plastisols est présentée en détail ainsi que les différents procédés d'enduction. Le procédé d'enduction « à la racle » a fait l'objet d'une étude mécanique précise.

1.2 Les plastisols

Un plastisol est pour l'essentiel une suspension de particules de résine de PVC dans une phase liquide composée de plastifiant. Le rôle du plastifiant lorsqu'il est mélangé et incorporé dans le PVC est d'une part de permettre l'enduction à l'état liquide et d'autre part de permettre la gélification à une température comprise entre 140 et 200°C. Il devient alors un produit solide uniforme et ce processus est irréversible. Ce point (la gélification) est essentiel dans le procédé de fabrication des revêtements de sol mais il ne fait pas l'objet de cette étude. Le plastisol comporte aussi des charges minérales et des additifs tels que des stabilisants, pigments, agents gonflants etc. La nature et la quantité de ces additifs dans la formulation ont un impact sur la rhéologie de la pâte et sur les propriétés du produit fini.

1.2.1 La composition

La composition précise d'un plastisol est décrite ci-dessous :

- **Le plastifiant :**

La phase liquide est constituée du « plastifiant ». Sa nature influe sur les propriétés mécaniques et physiques du produit fini. Les phtalates tels que les benzyl butyl phthalate (BBP), di (ethyl-2-hexyl) (DOP), phthalate diheptyl (DHP), diisononyl phthalate (DINP) et le diisodecyl phthalate (DIDP) étaient généralement les plus utilisés. En raison des contraintes environnementales, la tendance est de les remplacer par des plastifiants sans phtalates tel que le 1,2-cyclohexane dicarboxylic acid, di-isononyl ester (DINCH). Les plastifiants utilisés ont un comportement Newtonien.

- **Les résines PVC :**

Les résines PVC polymérisés en émulsion ou micro-suspension sont le produit de base des plastisols dont la viscosité dépend fortement de la taille et la distribution des tailles de ces particules : de 1 µm pour les particules élémentaires jusqu'à 50 µm pour les agglomérats. Elles existent sous forme homopolymère ou copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle. Les copolymères sont généralement utilisés pour abaisser la température de gélification du plastisol. Des résines de PVC constituées de particules de plus grosses tailles (de 20 à 50 µm pour les particules élémentaires) existent et sont appelées *extender*. Elles sont obtenues par polymérisation en suspension ou en masse et généralement utilisées pour abaisser la viscosité.

Les résines de PVC sont choisies pour cibler la viscosité du plastisol et les propriétés mécaniques désirées du produit fini.

- **Les stabilisants :**

Le PVC est sensible à la lumière et à la température. Pour contrôler et stabiliser ce phénomène avant mise en forme, plusieurs types de stabilisants tels que des sels de barium (stabilisation en

température) et des sels de calcium ou de zinc solide ou liquide (stabilisation à la lumière) sont utilisés.

- **Les charges :**

Elles sont introduites dans certains plastisols pour des raisons économiques ou techniques comme le toucher sec, la matité, la résistance aux flammes ou encore pour modifier la rhéologie de la pâte. Les propriétés mécaniques du produit fini sont modifiées dès l'ajout de plus de 20 pcr (masse pour 100 parties de résine) de charges dans la formulation. La craie est la charge la moins chère, et peut être ajoutée à des taux d'environ 50 pcr sans modifier la rhéologie de la pâte, elle est ajoutée à des taux supérieurs à 100 pcr dans des formulations type mousse. D'autres charges sont aussi utilisées. Par exemple le kaolin permet d'abaisser les coûts de mélange et d'assurer une meilleure tenue à la rayure et à l'abrasion, le sulfate de baryte augmente la densité du produit fini, la silice colloïdale est un agent matant et épaississant et enfin l'alumine hydratée améliore la tenue au feu.

- **Les colorants, pigments et agents gonflants :**

Les colorants utilisés sont généralement à base de pigments organiques ou métalliques. Les agents gonflants sont ajoutés aux plastisols pour la réalisation de couches moussées. Ils sont choisis en fonction des autres ingrédients de la pâte (qui impactent sur leurs propriétés) et de la densité de mousse désirée.

Une formulation type de plastisol, utilisée dans cette étude, est décrite dans le Tableau 1 ci-dessous.

Produit	**Formulations (g) :**
	FWW
Résine PVC 4	100
Plastifiant	75
Charge M40	170
Adjuvants	4,7
Total (g)	349,7
Fraction volumique solide (%)	63,6

Tableau 1 : Formulation d'un plastisol utilisée pour la « mousse dos »

La taille des particules des résines PVC et des charges n'est pas du même ordre. En effet, comme mentionné plus haut, les particules élémentaires des résines PVC sont de formes sphériques d'environ 1 µm de diamètre et peuvent se rassembler en agglomérats allant jusque 50 µm souvent très difficiles à disperser. Par contre la charge est constituée de particules ayant une forme beaucoup plus anguleuse et de tailles de l'ordre de 5 à 50 µm. La Figure 5 montre

les images faites au microscope électronique à balayage (MEB) des particules de PVC et de charge.

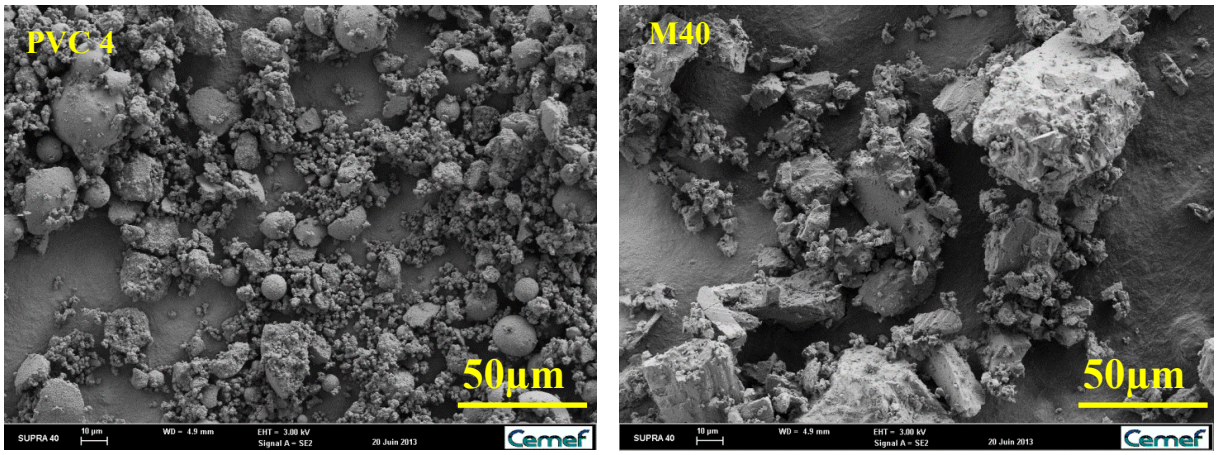


Figure 5 : Image MEB d'une résine PVC et d'une charge craie

Une formulation de plastisol apparait ainsi comme une suspension particulièrement complexe. En effet la rhéologie d'une suspension dépend fortement de la fraction volumique solide, or celle-ci est importante dans l'exemple présenté dans le Tableau 1. La fraction volumique de charge solide est de 63,6% ce qui est proche de la fraction volumique maximale au-delà de laquelle le mélange n'est plus possible (sous forme liquide).

1.2.2 La préparation

Les plastisols sont préparés en mélangeant ces ingrédients dans des mélangeurs lents (100 – 800 tours/min) ou rapides (600 – 3000 tours/min), composés d'hélices. Généralement, les liquides sont versés en premier lieu, puis les poudres sont progressivement ajoutées. Certaines pates sont dégazées en fin de mélange. Un plastisol peut posséder une viscosité allant de 1 à 10^3 Pa.s après mélange.

1.3 Les procédés d'enduction

Il existe plusieurs procédés de fabrication de revêtements de sol, et l'un des principaux utilisé chez Tarkett pour les vinyles hétérogènes est le procédé à la racle. Cette étude est focalisée sur ce procédé.

1.3.1 Le procédé d'enduction à la racle

Il permet de déposer une couche uniforme de plastisol PVC sur un substrat à température ambiante (Figure 8). Le dispositif utilisé à l'usine de Konz se présente comme suit : le support à enduire est entrainé par un cylindre en acier de 600 mm de diamètre et de 4.20 m de large tournant à une vitesse de 5 à 24 m/min. Située au-dessus de ce cylindre se trouve la racle (acier) de 38 mm d'épaisseur et de 4.20 m de large. (Figure 6).

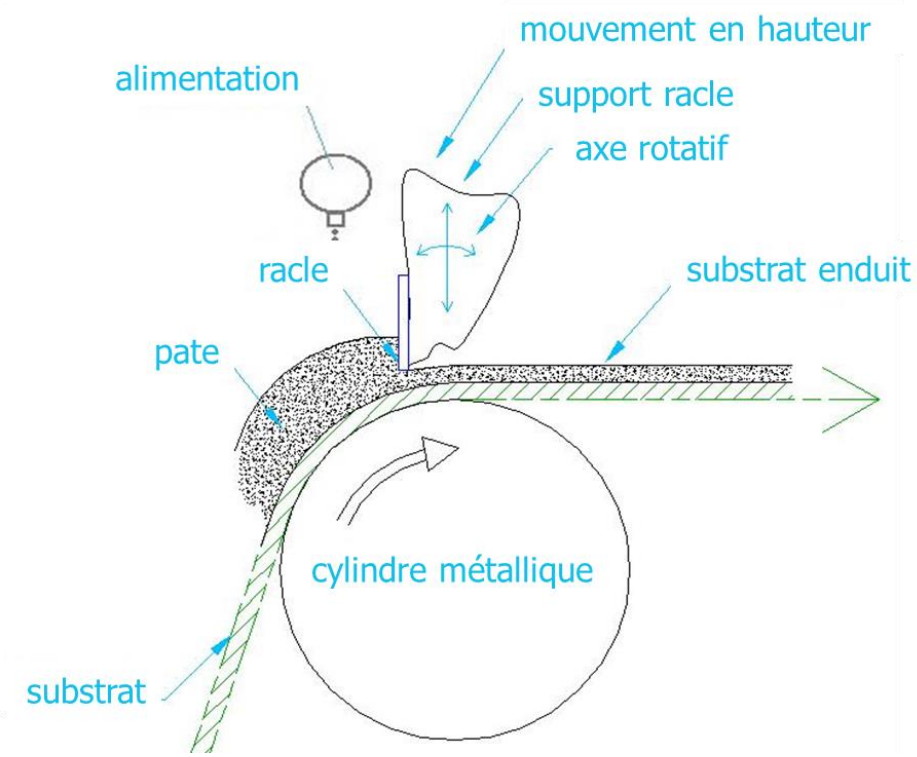


Figure 6 : Procédé d'enduction à la racle

Le plastisol est versé en amont de la racle, par le biais de tuyaux situés juste au-dessus, créant ainsi un bourrelet de pâte.

Le substrat est un voile de verre simple ou une couche de plastisol prégélifiée déposée sur un voile de verre. La racle peut être déplacée verticalement et peut tourner autour de son axe ce qui permet de modifier à la fois la distance entre le cylindre et la racle (appelée entrefer) et l'angle du convergent formé entre le cylindre et la racle. Le cylindre entraine alors une quantité déterminée de plastisol qui est déposée sur le substrat à la sortie de la racle. Ceci permet d'ajuster l'épaisseur du dépôt de plastisol (entre 0,12 et 1 mm). Il existe aussi plusieurs géométries de racle telles que la racle à talon ou la racle à bec, Figure 7. C'est la racle à talon qui est utilisée à l'usine de Konz.

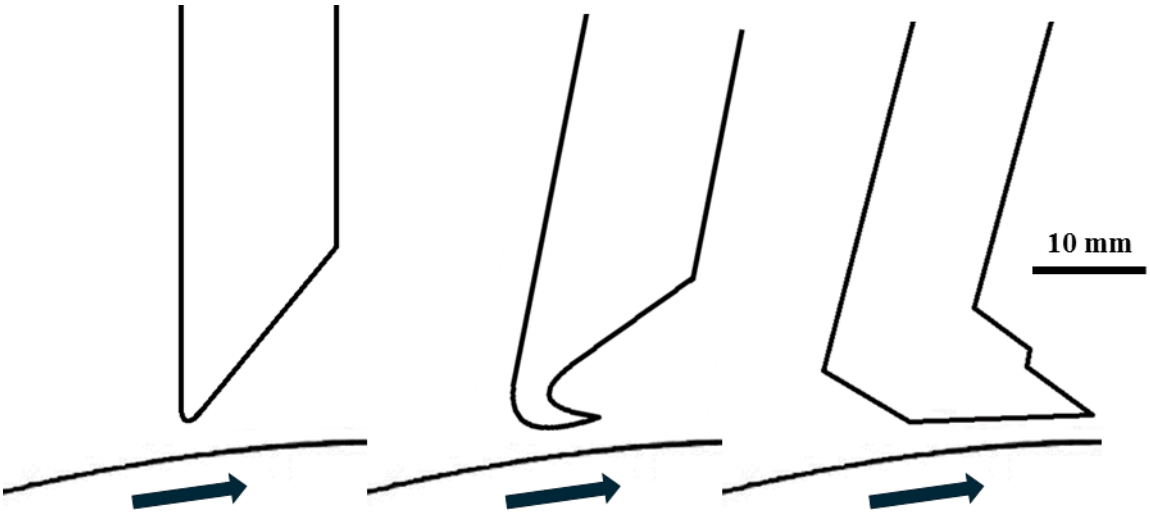


Figure 7 : Schéma de différentes géométries de racle : simple, à bec et à talon

Sous la racle, les taux de cisaillement peuvent atteindre des valeurs élevées. Par exemple, pour une vitesse de ligne de 20 m/min et un entrefer de 0,20 mm, le taux de cisaillement moyen est de l'ordre de 2000 s^{-1}. Il est par contre montré dans le chapitre 3 que le taux de cisaillement maximum peut être en réalité beaucoup plus élevé. C'est pourquoi la rhéologie à taux de cisaillement élevé est de première importance pour la compréhension de ce procédé.

1.3.2 Les autres procédés d'enduction

Il existe d'autres types de procédés utilisés pour la fabrication de revêtement de sol, décrits ci-dessous :

1.3.2.1 Le calandrage

La calandre est constituée de deux cylindres métalliques contrarotatifs dont l'écartement est réglable. Un bourrelet de pâte est formé entre les deux cylindres. Une partie de ce bourrelet est entrainée par les cylindres et déposée sur la sous-couche (voir Figure 8). Généralement, une légère différence de vitesse de rotation d'environ 10% est imposée entre les deux cylindres (le cylindre 2 est le plus rapide).

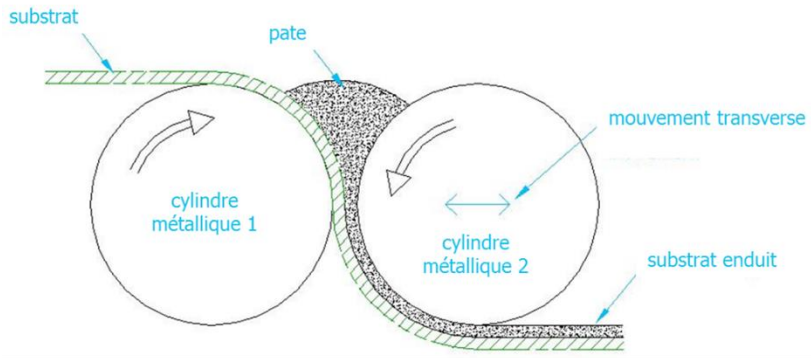


Figure 8 : Procédé d'enduction calandrage

Ce procédé est uniquement utilisé pour enduire le plastisol compact (sans expansion) sur le support de voile de verre. Le pic de pression généré entre les deux cylindres permet une meilleure imprégnation.

1.3.2.2 Le procédé « semi reverse roll »

Le procédé d'enduction dit « semi reverse roll » (Figure 9) est constitué de deux cylindres corotatifs, ce qui le différencie du calandrage, et d'une racle. L'un des cylindres est métallique, l'autre en caoutchouc, ce qui permet d'ajuster la zone de contact entre les cylindres et le substrat en jouant sur l'effort de serrage.

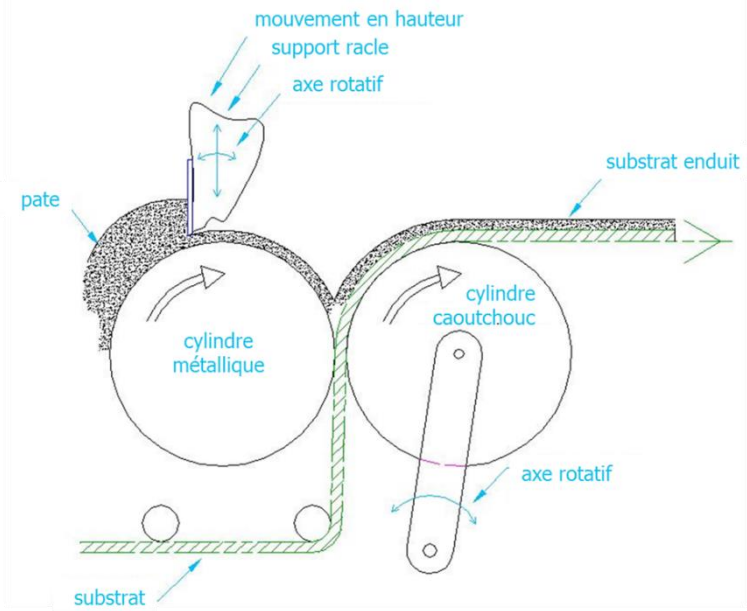


Figure 9 : Procédé d'enduction en « semi reverse roll »

Le principe consiste à déposer une couche de plastisol d'épaisseur définie sur le cylindre métallique grâce à la racle, puis de transférer cette couche de pate par frottement sur la sous-couche présente entre les deux cylindres. La vitesse du cylindre métallique est bien supérieure (ratio 1,3 au minimum) à celle du cylindre en caoutchouc, qui tourne à la vitesse de la ligne.

1.3.2.3 Le procédé « reverse roll »

Le procédé d'enduction dit « reverse roll » est constitué de trois cylindres corotatifs, deux métalliques et un en caoutchouc. Figure 10.

Le principe est très proche de celui du « semi reverse roll », avec un cylindre métallique à la place de la racle. Une couche de pate est créée entre les deux premiers cylindres, puis transférée par frottement sur la sous couche par le biais du cylindre en caoutchouc.

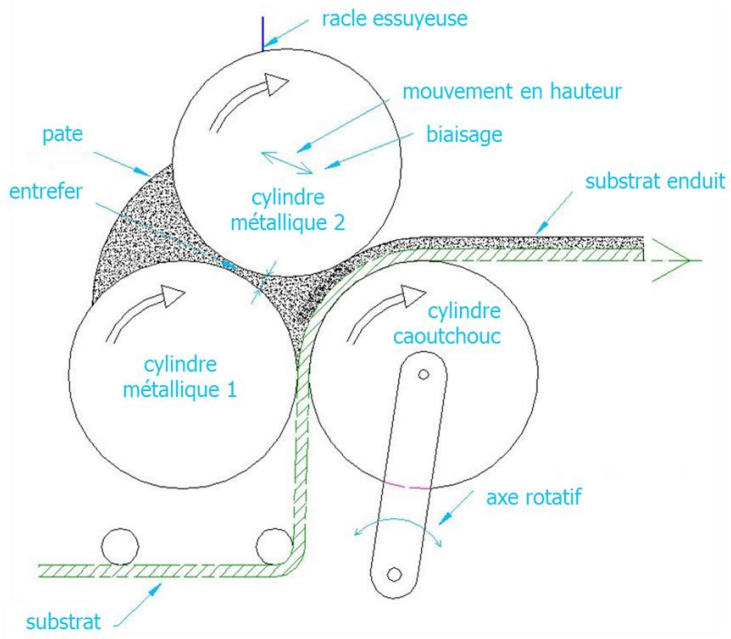


Figure 10 : Procédé d'enduction en « reverse roll »

La vitesse du cylindre 1 est au minimum 1,3 fois supérieure à celle du cylindre en caoutchouc qui tourne à la vitesse de ligne. Le cylindre 2 tourne à très faible vitesse (environ 1 m/min).

Ces procédés sont choisis en fonction de leurs performances. En effet, un « reverse roll » ou « semi reverse roll » permet d'enduire des formulations dont la viscosité est inférieure à 2 Pa.s. Un procédé « à la racle », par contre, permet d'enduire des pâtes plus visqueuses, de l'ordre de 50 Pa.s mais comporte plus de risques de casse du produit et d'apparition du défaut de gouttes lors de l'enduction de faibles épaisseurs déposées (inférieures à 0,10 mm). Les taux de cisaillement rencontrés sont aussi plus faibles dans les procédés type « reverse » et « semi reverse » que dans un procédé type « à la racle ».

1.4 La gélification

Bien que n'étant pas l'objet de ce travail, le processus de gélification des plastisols est essentiel dans ce procédé et c'est pourquoi les principes essentiels sont rappelés ici.

Sous l'effet de la température (Figure 11), le plastifiant commence par diffuser dans les particules de PVC entre 30 et 60°C. Entre 60 et 90°C, la gélification du plastisol débute, puis continue jusqu'à gélification complète du plastisol entre 140 et 210°C, donnant ainsi un produit solide et uniforme. Ce processus est irréversible.

La rhéologie au cours du processus de gélification a été étudiée par Boudhani *et al.* (2007; 2009).

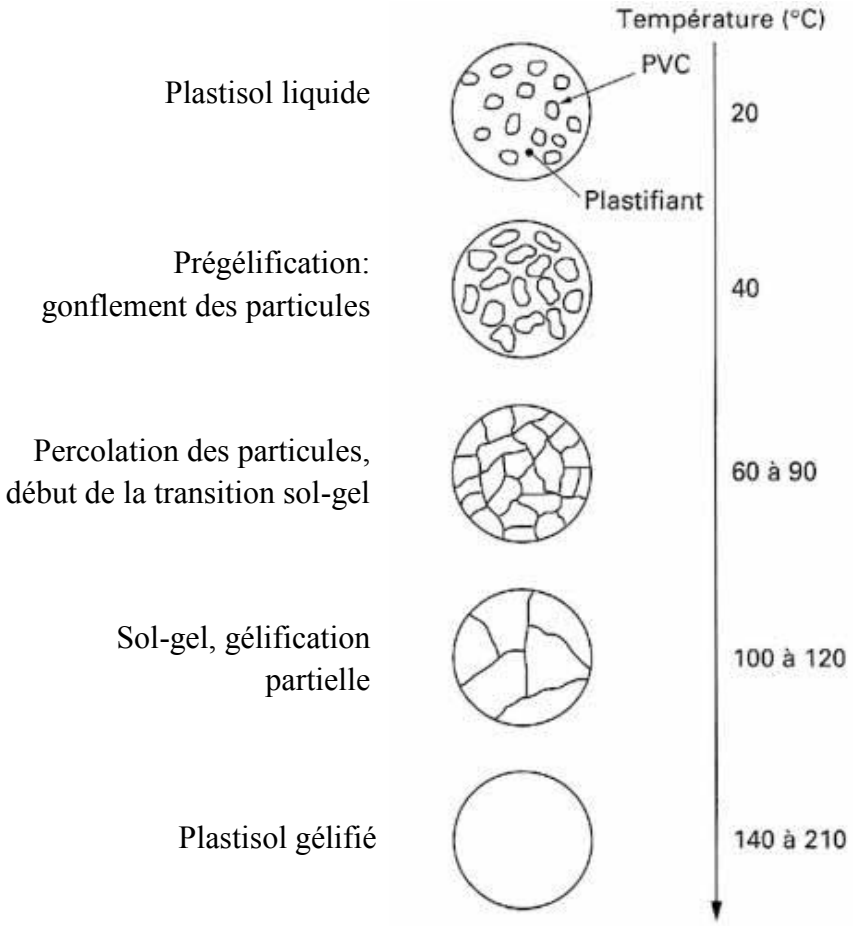


Figure 11 : Prégélification et gélification d'un plastisol (d'après Georget (1996))

Cette étude concerne le mécanisme d'enduction de plastisol dans le cas du procédé d'enduction « à la racle ». Les études rhéologiques sont donc faites à température ambiante.

1.5 Le problème industriel

Le but de cette étude est de comprendre les relations qui peuvent exister entre la composition des formulations de plastisol (concentration, pourcentage de charge etc.), les paramètres procédés et la qualité de l'enduction. En effet, selon la composition de ces formulations et les paramètres de mises en œuvre, les efforts exercés sur la racle peuvent empêcher la réalisation du couchage dans de bonnes conditions. Par ailleurs, lors de l'enduction par le procédé d'enduction à la racle de certains plastisols, il y a apparition de défauts dits de « gouttes ». Ils apparaissent en aval de la racle sous la forme de gouttes aplaties. Ils ont un diamètre allant de 5 à 10 mm et une épaisseur inférieure à 2 mm (Figure 12). Ces défauts ont un impact conséquent sur l'aspect visuel du produit fini.



Figure 12 : Défaut de gouttes sur un produit fini

L'étude a pour but d'étudier l'influence de la formulation du plastisol et des paramètres d'enduction sur le procédé d'enduction à la racle et sur l'apparition de ces défauts. L'objectif est de maitriser la cinématique de l'écoulement sous la racle, les efforts développés et de comprendre l'origine de ces défauts afin de pouvoir diminuer leur apparition voire d'y remédier. Or la compréhension du procédé passe par la compréhension de l'écoulement de plastisol entre la racle et le cylindre. Il s'agit d'un écoulement présentant des taux de cisaillement très variables : très faibles en amont de la racle dans le bourrelet et élevés lors du passage dans un entrefer assez petit à la sortie de la racle comme le montre la carte des taux de cisaillement de la Figure 13 ci-dessous.

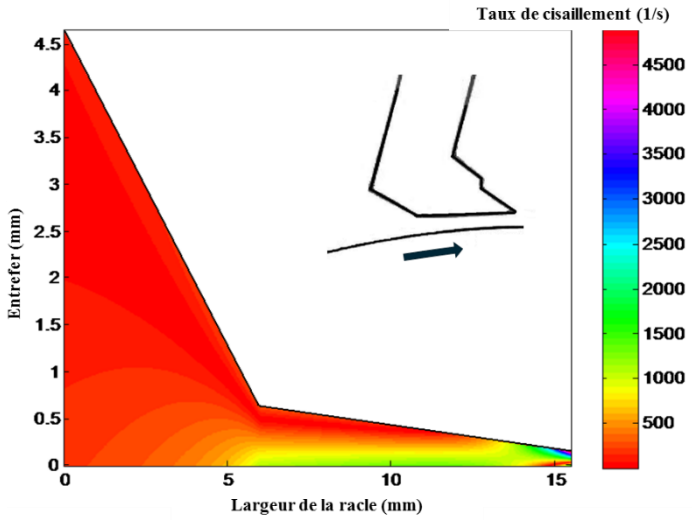


Figure 13 : Carte des taux de cisaillement présents sous la racle (approche Newtonienne)

Il faut donc tout d'abord étudier la rhéologie des plastisols à des taux de cisaillements qui ne peuvent être atteints que par la rhéologie capillaire. La complexité des formulations industrielles, telle que FWW présentée au Tableau 1, rend cette étude rhéologique délicate. C'est pourquoi des formulations de plastisols modèles ont été choisies, elles sont composées de particules de PVC de distribution de taille connue dans laquelle on introduit par la suite de la charge minérale. Ces formulations modèles donneront lieu à une étude expérimentale de l'apparition des défauts de gouttes pendant l'enduction.

Il sera par la suite montré que la rhéologie de ces formulations modèles est représentative de la rhéologie de formulations industrielles. .

Les étapes essentielles de ce travail sont les suivantes :

- **Étude de la rhéologie des plastisols pour des formulations modèles :**

  Cette rhéologie dépend de manière très importante de la concentration et de la nature des charges et enfin de la gamme de taux de cisaillement. C'est l'objet du chapitre 0. Des rhéomètres de type Couette (à taux de cisaillement constant dans l'entrefer) sont utilisés pour des taux de cisaillement modérés. Un rhéomètre capillaire est utilisé pour les taux de cisaillement plus élevés. Dans ce cas le dépouillement est plus complexe en raison de la large gamme de taux de cisaillement présente dans l'écoulement et de la présence du convergent en amont du capillaire.

- **Étude et modélisation des écoulements de plastisol :**

  Cette modélisation numérique développée au chapitre 3 permet, d'une part une analyse critique des résultats obtenus lors de l'étude rhéologique du chapitre 0 (par le calcul de l'écoulement dans le capillaire), et d'autre part de modéliser l'écoulement sous la racle en utilisant les hypothèses de la lubrification hydrodynamique.

- **Analyse des défauts :**

  L'objet du chapitre 4 est d'étudier l'influence des paramètres procédés sur l'apparition des défauts. La machine pilote du centre de recherche de Tarkett à Wiltz est utilisée. Cette étude a permis de lier l'apparition des défauts de « gouttes » à la formation d'un dépôt situé à la sortie de la racle. Le chapitre 5 est consacré à l'étude d'un dispositif expérimental permettant d'observer la formation de ce dépôt dans des conditions analogues. Le dernier chapitre propose quelques pistes d'interprétation du défaut de goutte.

CHAPITRE 2

RHÉOLOGIE DES PLASTISOLS

2 Rhéologie des plastisols

2.1 Introduction

À chaque étape d'enduction « à la racle », les formulations de plastisol sont fortement cisaillées entre le substrat (un voile de verre par exemple) supporté par un cylindre tournant à vitesse élevée (jusqu'à 24 m/min) et la racle convergente de géométrie variable. L'entrefer entre la racle et le substrat est ajusté (de l'ordre de 100 µm à 1 mm) pour obtenir l'épaisseur de dépôt souhaitée. La combinaison des fortes vitesses de rotation du cylindre supportant le substrat et de ces faibles entrefers induit des vitesses de cisaillement extrêmement élevées allant jusqu'à 10^5 s^{-1}. C'est pourquoi il est important de comprendre le comportement des plastisols lors de l'enduction et de déterminer leur rhéologie dans une large gamme de taux de cisaillement.

La rhéologie des plastisols est très différente de celle des polymères thermoplastiques, qu'ils soient chargés ou non chargés. En effet, d'une part le fluide porteur (le plastifiant) est liquide à température ambiante et sa viscosité est faible (environ 0,05 Pa.s). D'autre part la concentration de particules solides en suspension est très importante puisqu'elle est proche du taux maximal au-delà duquel le mélange n'est plus possible. Ces particules sont principalement constituées de particules sphériques de résines de PVC polymérisées et de particule de charges minérales qui sont de forme beaucoup plus irrégulière. De plus une interaction est possible (même si elle reste limitée) entre les particules de PVC et le plastifiant à température ambiante. Cette interaction est bien sûr déterminante à plus haute température lors du processus de gélification.

Le comportement rhéologique des plastisols doit être donc compris comme le comportement d'une suspension particulière.

Dans cette suspension coexistent à l'intérieur d'un solvant (le plastifiant) des particules de PVC de taille variable (typiquement entre 1 et 20 µm) plus ou moins agglomérées les unes aux autres (Figure 27), des particules de charges minérales (généralement du carbonate de calcium – abrégé $CaCO_3$ dans la suite, Figure 28), et d'un certain nombre d'additifs variables selon la nature du revêtement recherché (agents gonflants par exemple). Ceci laisse envisager un comportement rhéologique original.

Ce chapitre débute par des considérations générales sur les suspensions et un rappel des articles traitant des phénomènes physiques qui nous concernent. Ces études existantes soulignent l'influence de la fraction volumique solide et de la distribution volumique de taille des particules sur la rhéologie du mélange.

Ensuite, les résultats obtenus pour les plastisols étudiés seront décrits. Ils sont obtenus à taux de cisaillement modérés par des rhéomètres de type Couette et à taux de cisaillement plus élevés en rhéométrie capillaire.

Tout d'abord, trois formulations modèles ne comportant que des particules de PVC pour des distributions volumiques de tailles différentes sont choisies. L'influence de la fraction volumique solide sur la rhéologie de ces formulations est étudiée pour une large gamme de taux

de cisaillement. Un pourcentage de charges minérales ($CaCO_3$) de différents diamètres est ensuite introduit dans l'une de ces formulations. L'influence de la taille des charges minérales et de la fraction volumique solide sur la rhéologie est à nouveau étudiée. Enfin, il est montré que le comportement rhéologique d'une formulation industrielle de plastisol comportant de la charge minérale et des adjuvants est du même type que le comportement des formulations modèles.

2.2 Généralités sur les suspensions

Les suspensions sont des dispersions de particules solides dans une matrice liquide. Cette définition très générale recouvre une large gamme de produits qui ont fait l'objet de nombreuses études, dont :

- Des polymères ou des élastomères renforcés par des charges qui se dispersent plus ou moins facilement (les noirs de carbone et la silice dans les pneumatiques, des fibres de verres courtes, des charges plaquettaires de type mica…).
- Des fluides agroalimentaires dans lesquels les charges (farine) réagissent avec la matrice (eau, lait …).
- Des bétons dans lesquels le fluide suspendant (l'eau) va être le vecteur de réactions entre des charges de différents diamètres (ciment, sable, cailloux).
- Les plastisols dans lesquels il n'y a pas de réaction à température ambiante entre le plastifiant, la charge PVC et la charge minérale.

2.2.1 Une caractérisation des suspensions

Les suspensions peuvent être caractérisées par :

- la viscosité du fluide suspendant,
- la taille des particules, leur forme, leur distribution de taille,
- la fraction volumique de particules,
- l'intensité de l'écoulement auxquelles elles sont soumises,
- le coefficient de friction entre particules,
- la température,
- les interactions ioniques,
- …

La Figure 14 tirée de Coussot (1999) permet de donner un cadre conceptuel au comportement rhéophysique des suspensions en identifiant plusieurs nombres adimensionnels.

- Le nombre de Peclet compare la convection du fluide par rapport au mouvement Brownien :

$$Pe = \frac{6\pi\mu_0 a^3 \dot{\gamma}}{k_B T} \qquad (1)$$

η est la viscosité du fluide suspendant, a le rayon des particules, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, T la température absolue et k_B la constante de Boltzman ($k_B = 1{,}38.10^{-23}\ J.K^{-1}$).

Si on s'intéresse à la formulation de plastisol présentée en introduction :

$$\eta = 0{,}05\ Pa.s, \qquad a = 5\ \mu m, \qquad T = 293\ K, \qquad alors\ \ Pe = 3{,}7.10^4 \dot{\gamma}$$

Même à très faible taux de cisaillement, le nombre de Peclet est très grand et donc le mouvement Brownien est négligeable.

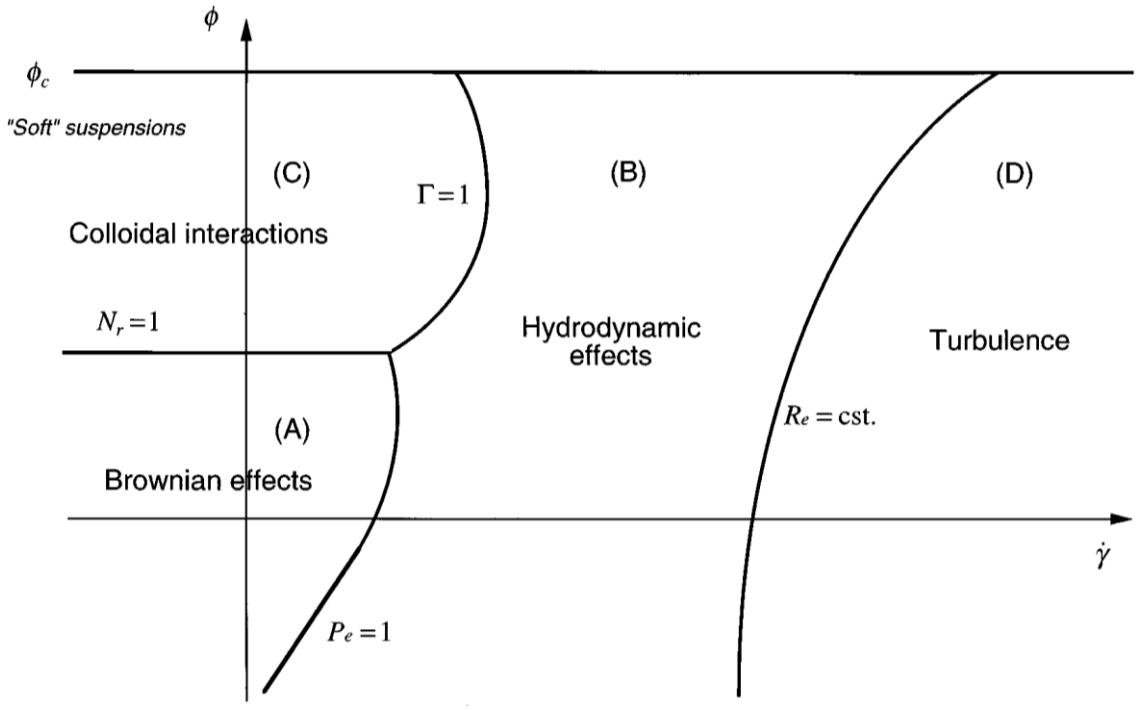


Figure 14 : Classification des régimes rhéophysiques d'une suspension (Coussot et Ancey 1999)

- Le nombre de Reynolds permet de quantifier les effets d'inertie par rapport aux effets de viscosité :

$$Re = \frac{\rho U L}{\eta} = \rho \frac{L^2 \dot{\gamma}}{\eta} \qquad (2)$$

où ρ est la masse volumique de la suspension et L une dimension caractéristique de l'écoulement.

Dans le cas de la formulation de plastisol L peut être considéré comme l'entrefer entre le cylindre et la racle (0,15 mm), la masse volumique de la suspension $\rho = 10^3\ kg.m^{-3}$, la viscosité $\eta = 10\ Pa.s$ ce qui donne : $Re = 2{,}25.10^{-5}\dot{\gamma}$.

Les effets d'inertie peuvent donc être négligés même aux taux de cisaillement les plus élevés. En tout état de cause un écoulement de plastisol turbulent ne peut exister.

- Le nombre de Stokes caractérise le couplage entre le fluide suspendant et les particules solides :

$$St = \frac{\rho_p a^2 V}{L\eta} = \frac{\rho_p a^2}{\eta}\dot{\gamma} \qquad (3)$$

ρ_p est la densité des particules (entre $1{,}3.10^3$ pour les particules de PVC et $2{,}7.10^3$ pour les particules de carbonate de calcium) et V est la vitesse du fluide (considérée proche de la vitesse du cylindre V= 20 m/min). D'où $St = 6{,}5.10^{-7}\dot{\gamma}$.

Même aux taux de cisaillement les plus élevés, le nombre de Stokes est très inférieur à 1 et le mouvement de la suspension va être conditionné par celui du fluide suspendant.

- Le nombre *Nr* (pas de patronyme affecté à ce nombre sans dimension) pondère les forces de cohésion interparticulaire par rapport au mouvement Brownien.

$$N_r = \frac{\Phi_0}{k_B T} \qquad (4)$$

Φ_0 est la barrière d'énergie qu'il faut franchir pour extraire une particule de son environnement au repos. Si cette barrière d'énergie entre particules distantes entre elles de b dans la suspension est négligeable, les particules sont libres de se déplacer dans le fluide sans interagir entre elles. Si, au contraire, cette énergie est importante, elles ne peuvent se déplacer facilement les unes par rapport aux autres et la suspension présentera un seuil d'écoulement τ_c qui est proportionnel à cette barrière d'énergie et inversement proportionnel à la distance entre particules b ce qui s'écrit :

$$\tau_c = \Phi_0 b^{-3} \qquad (5)$$

Ce qui donne :

$$N_r = \frac{\tau_c b^3}{k_B T} \qquad (6)$$

La plupart des suspensions de plastisol étudiées ultérieurement ne présentent pas de seuil de contrainte et donc *Nr* est nul. Dans un cas (Figure 49) des seuils compris entre 100 et 1000 Pa ont été mesuré ce qui donne des valeurs considérables de *Nr* (10^8).

- Dans ce cas il est utile de calculer le nombre Γ qui quantifie les interactions entre les particules par rapport au mouvement du fluide :

$$\Gamma = \frac{3\pi a \eta b^2}{\Phi_0}\dot{\gamma} = \frac{3\pi a \eta}{\tau_c b}\dot{\gamma} \qquad (7)$$

Avec les applications numériques précédemment proposées, $\Gamma = 2{,}5.10^{-4}\dot{\gamma}$. Même aux taux de cisaillement les plus élevés, les interactions entre particules restent négligeables par rapport aux effets hydrodynamiques.

En conclusion, les suspensions de plastisol étudiées ici sont toujours dans le domaine (B) de la Figure 14 dans lequel les effets hydrodynamiques sont dominants. La rhéologie de ces suspensions va donc être le moteur de leur comportement.

2.2.2 Première approche de la rhéologie des suspensions

Un grand nombre d'auteurs se sont intéressés au comportement en écoulement de particules sphériques monomodales dans un fluide et ce à différents niveaux de concentration. L'addition de particules provoque une augmentation de la viscosité jusqu'à une fraction volumique critique, qui correspond à un état d'empilement maximal des particules, pour laquelle l'écoulement n'est plus possible. Ces comportements sont décrits à faible fraction volumique dans les travaux d'Einstein (1906). Il rend compte de ce comportement par l'équation :

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \qquad (8)$$

où η est la viscosité de la suspension, η_0 la viscosité du solvant et ϕ la fraction volumique solide de la suspension.

Batchelor et Green (1972) ont proposé une extension de la relation précédente, en introduisant un terme quadratique, qui permet de prolonger la relation d'Einstein jusqu'à des concentrations de 10%.

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + k\phi^2) \qquad (9)$$

Le paramètre *k* peut prendre des valeurs allant de 5,2 à 6,2 suivant les hypothèses et les interactions prises en compte (Agassant *et al.* 2014).

Quand on s'approche du taux de compaction maximum ϕ_m Krieger et Dougherty (1959) montrent que la viscosité peut s'écrire :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \qquad (10)$$

$[\eta]$ est la viscosité intrinsèque qui pour une suspension de particules sphériques s'écrit : $[\eta] = \frac{2,5}{\rho}$ où ρ est la densité du fluide suspendant (en g/cm^3).

La Figure 15 tirée de Genovese (2012) compare la viscosité relative $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ en fonction de la fraction volumique prédite par l'équation d'Einstein et celle de Krieger Dougherty. Une forte divergence des deux expressions est observée dès que la fraction volumique dépasse 10%.

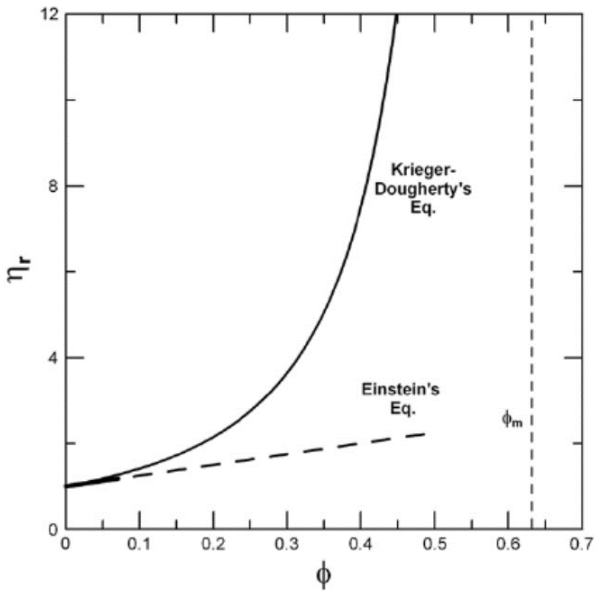


Figure 15 : Viscosité relative en fonction de la fraction volumique de charge ; comparaison de la loi d'Einstein et de la loi de Krieger Dougherty. La fraction volumique maximale est ϕ_m=0,63

Quemada (1978), qui a repris les travaux de Krieger et Dougherty (1959), décrit la viscosité en prenant en compte l'empilement maximal de la suspension par l'équation :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \qquad (11)$$

Ces travaux font tous intervenir le taux de compaction maximum (ou la fraction volumique maximale) ϕ_m.

2.2.3 Notion de taux de compaction maximum

Pour des particules sphériques de taille uniforme, la fraction volumique maximale ϕ_m est de l'ordre de 63-64%. Cette valeur est indépendante du diamètre des particules comme indiqué par Farris (1968) qui rassemble sur une même figure les mesures effectuées par différents auteurs, (Figure 16).

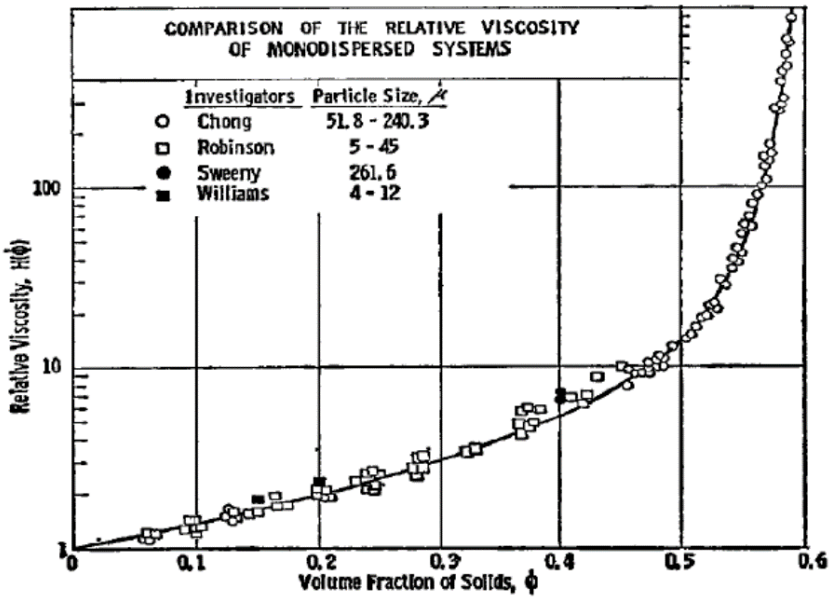


Figure 16 : Viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour différentes tailles de particules, (Farris 1968)

Par contre un mélange de particules sphériques de différentes tailles permet d'augmenter significativement ϕ_m. Genovese (2012) montre à la Figure 17 l'évolution de la fraction volumique atteignable pour des suspensions polydisperses.

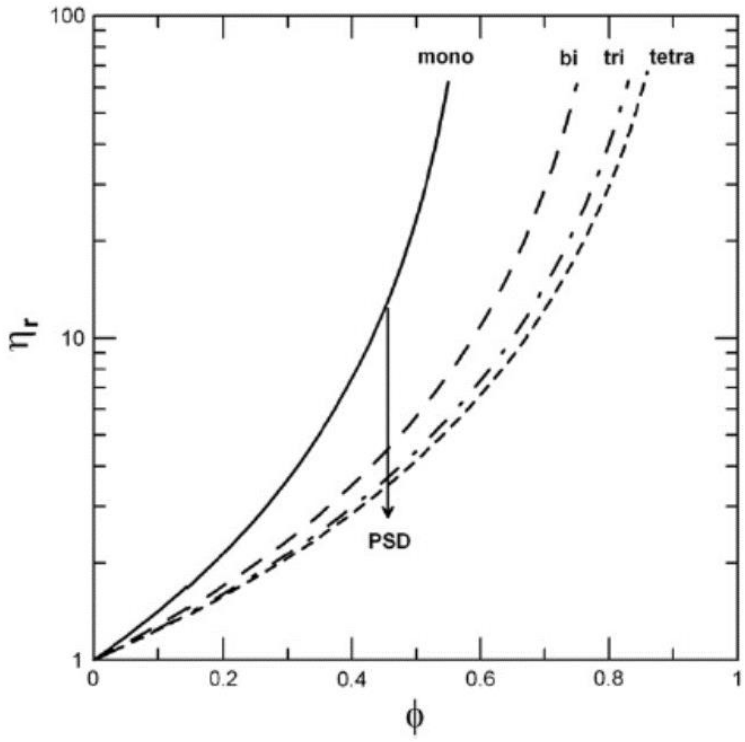


Figure 17 : Évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour distributions monodisperse et polydisperses, (Genovese 2012)

Comme le montre la Figure 27, les particules de PVC sont généralement de forme sphérique, ainsi ces approches sont à priori directement applicables aux suspensions de plastisol.

L'introduction de particules non-sphérique (Figure 18) induit une diminution de la fraction volumique maximale.

Les formulations de plastisol comportent des particules de PVC de forme sphérique mais également des charges minérales de forme beaucoup plus irrégulière. Ainsi, une fraction volumique maximale variable en fonction de la proportion entre ces deux types de charge est attendue.

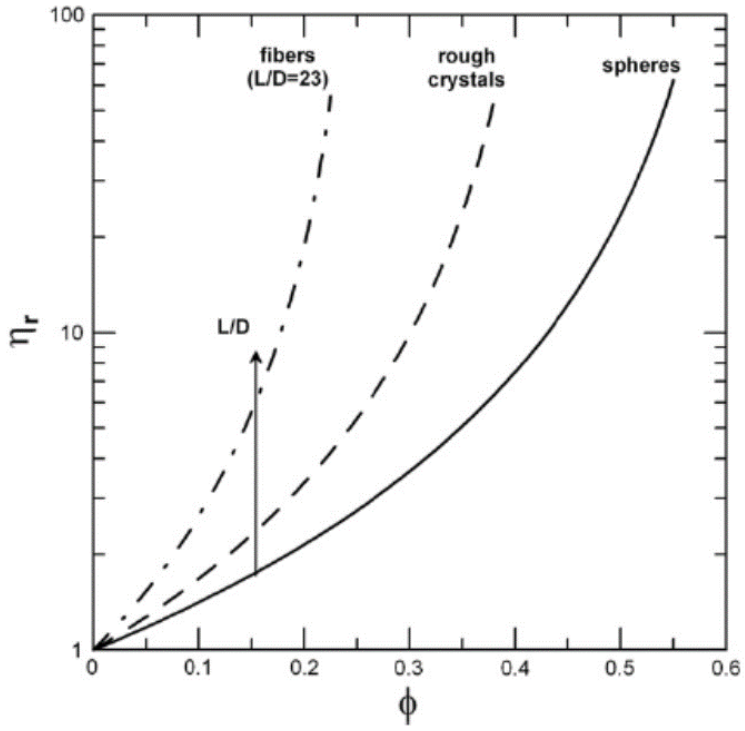


Figure 18 : Évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour des charges sphériques, des charges rugueuses et des fibres (Genovese 2012)

Dans tout ce qui précède la viscosité de la suspension est réputée Newtonienne. En réalité ce n'est généralement pas le cas et au paragraphe suivant il est montré que la viscosité de la suspension peut présenter un comportement fortement non-Newtonien alors que le fluide suspendant est, lui, Newtonien.

2.2.4 Le comportement non-Newtonien des suspensions

Luckham *et al.* (1999) étudient la rhéologie d'un latex de polystyrène (copolymérisation en émulsion du styrène et du styrène sulfonate de sodium (NaSS)) avec un rhéomètre de Couette (Bohlin) pour des distributions de tailles de particules étroites (Figure 19.a) et larges (Figure 19.b) et ce à différentes fractions volumiques. Ils observent un comportement fortement pseudoplastique dans un large domaine de taux de cisaillement (10^{-2} à 10^{3} s^{-1}). Pour les plus faibles taux de charge, un palier Newtonien apparait au-dessus de 100 s^{-1}. Des distributions de tailles plus larges permettent, comme indiqué précédemment, d'obtenir des fractions volumiques plus élevées. À fraction volumique équivalente, la viscosité diminue quand la distribution de tailles de charges est plus large.

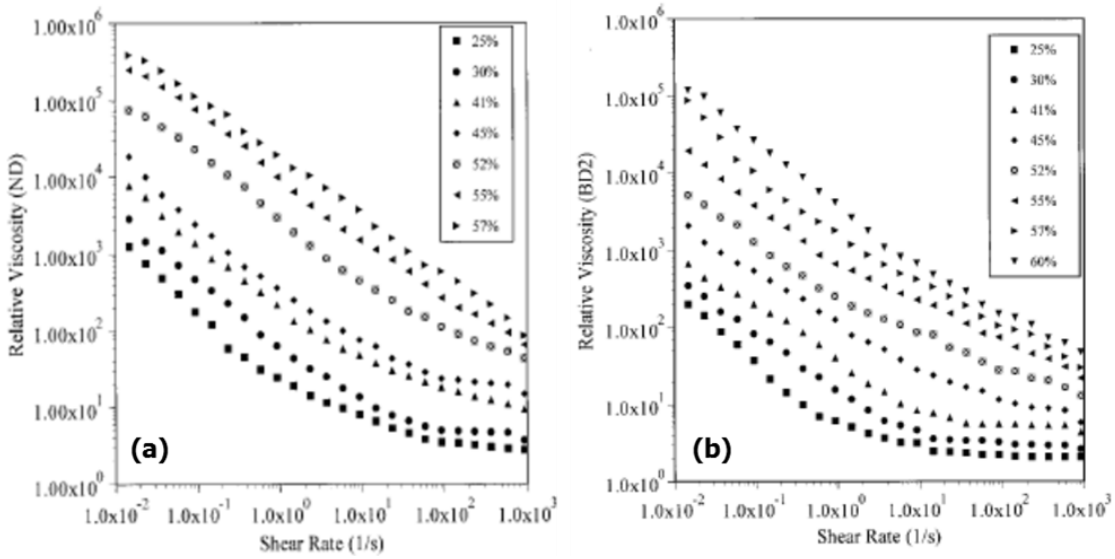


Figure 19 : Évolution de la viscosité relative de latex de polystyrène pour des distributions de tailles étroites (a) ou larges (b) à différentes fractions volumiques solides (Luckham et Ukeje 1999)

Ce comportement pseudoplastique à faible taux de cisaillement suivi par un plateau Newtonien à taux de cisaillement intermédiaires a été observé sur de nombreux types de suspensions. Il s'explique par le fait que l'écoulement engendre un ordonnancement de l'arrangement spatial des particules sous forme de couches de particules ce qui provoque une diminution de la viscosité d'autant plus importante que la vitesse de cisaillement est élevée.

Barnes (1989) reprend l'étude de Alince et Lepoutre (1983) du comportement de particules d'argile de différentes tailles dans de l'eau. Ils montrent (Figure 20) que le comportement rhéologique sur un domaine étroit de taux de cisaillement (1000 à 5000 s^{-1}) est fortement affecté par la taille des particules : le système où les grosses particules domine a un comportement pseudoplastique (attention l'échelle est linéaire contrairement aux figures précédentes) alors que le système composé à parts égales de petites et de grosses particules est Newtonien. Celui qui ne comporte que des petites particules révèle un phénomène de dilatance à taux de cisaillement intermédiaires.

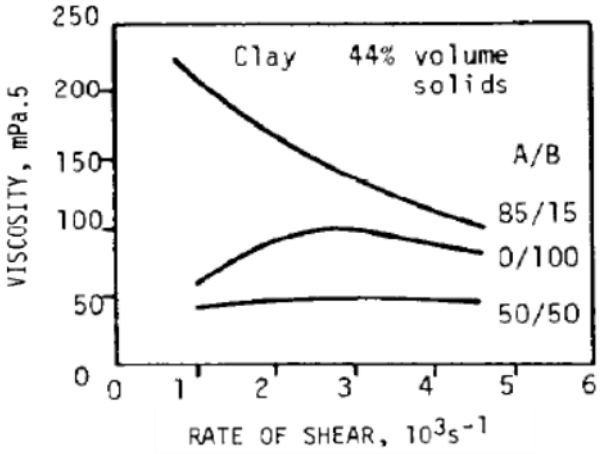


Figure 20 : Viscosité de mélanges de 2 charges monomodales de tailles différentes : A (9µm) et B (0,7µm), (Barnes 1989; Alince and Lepoutre 1983)

Ce phénomène de remontée de viscosité a été observé par de nombreux auteurs. Lee et Wagner (2003) montrent pour des solutions de silice dans l'eau, à la fois par des mesures dynamiques et par des mesures en écoulement, un comportement fortement pseudoplastique dans le domaine des faibles fréquences (ou taux de cisaillement) suivi par une remontée très importante de viscosité (on parle de phénomène de « jamming ») (Figure 21).

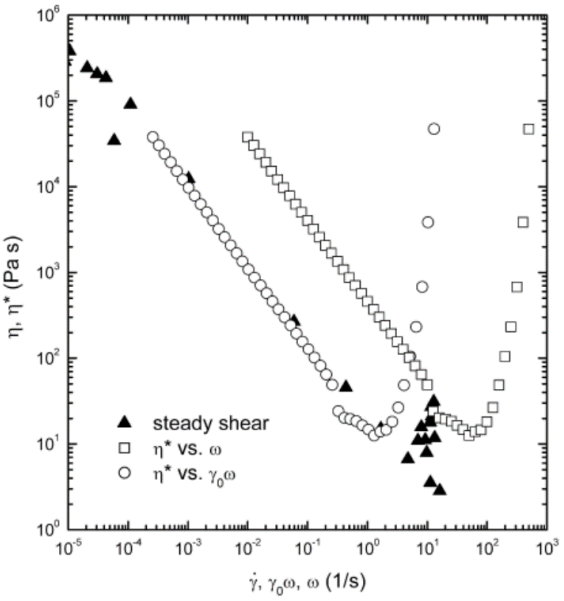


Figure 21 : Viscosité d'une solution de silice (60%) en fonction du taux de cisaillement

Fall *et al.* (2015) montrent à la Figure 22 cette augmentation de viscosité pour des suspensions de fécule de maïs dans de l'eau, à plusieurs fractions volumiques solides. Ils observent que ce phénomène de jamming intervient à des taux de cisaillement d'autant plus faibles que la concentration en particules solides augmente.

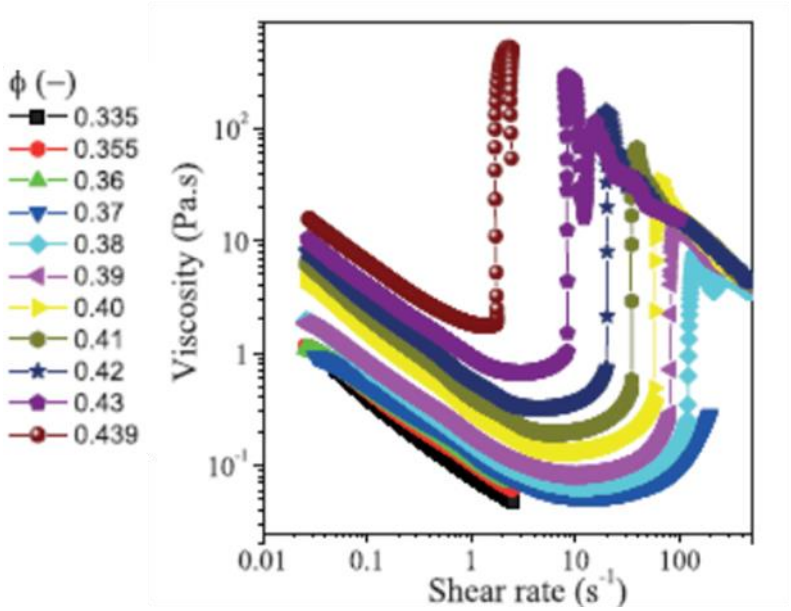


Figure 22 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de fécule de maïs dans l'eau à fraction volumique croissante (Fall *et al.* 2015)

Pour des fractions volumiques élevées et des distributions étroites, ces effets de dilatance sont interprétés de la façon suivante : il se forme des « chaines de contact » qui bloquent l'écoulement et induisent l'apparition d'instabilités (Brown et Jaeger 2014; Cates *et al.* 2005; Hess et Hess 1994; Lee et Wagner 2003; Hoffman 1998; Brown *et al.* 2010; Bender et Wagner 1996; Wagner et Brady 2009; Maranzano et Wagner 2001). Ceci provoque une augmentation considérable de la viscosité et des forces normales viscoélastiques, en particulier dans des écoulements confinés, Figure 23 (a).

La Figure 23 (b) reprend la Figure 23 (a) de Brown et Jaeger (2011) en exprimant les comportements rhéologiques observés par la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

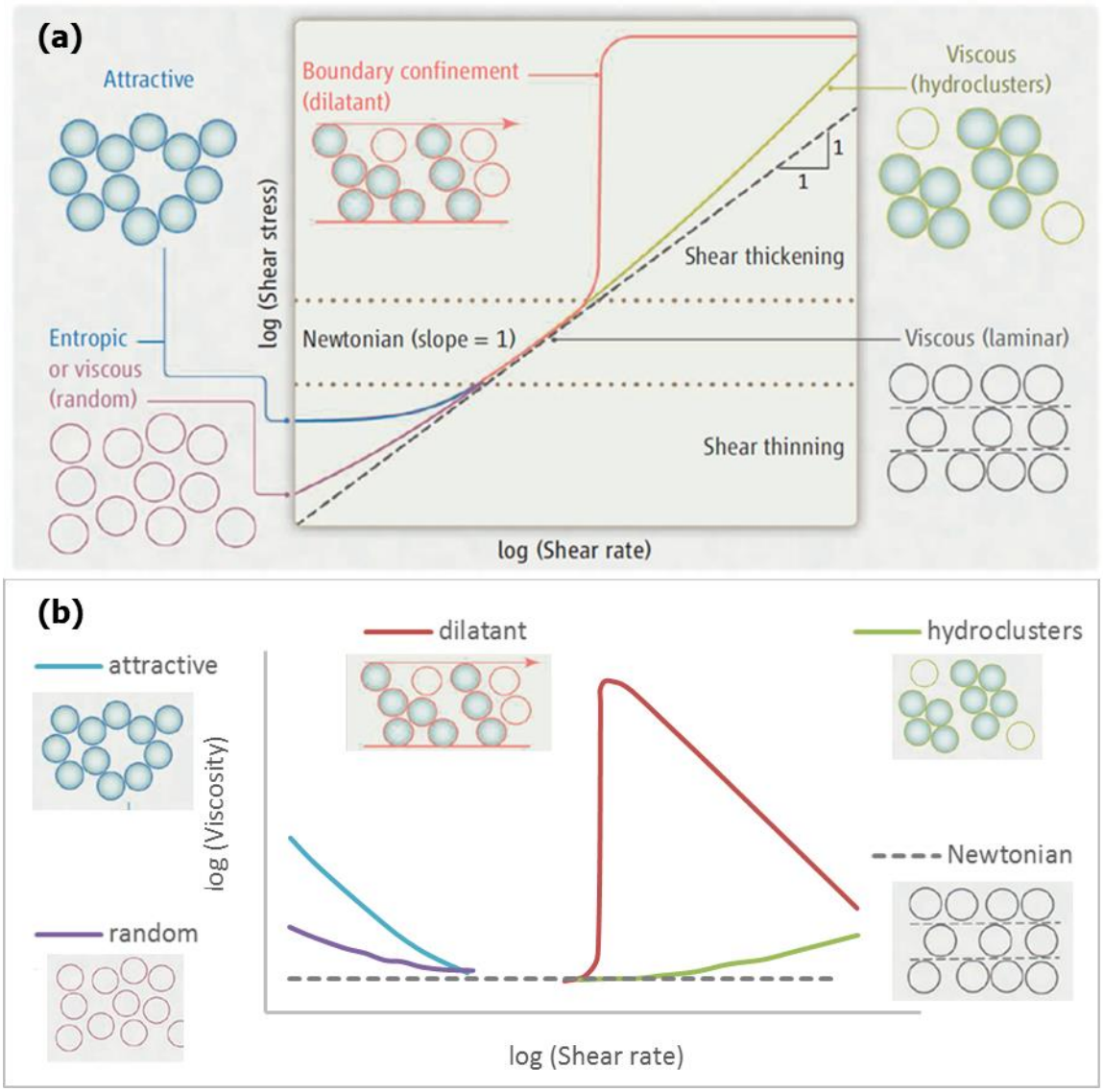


Figure 23 : Approche synthétique du comportement des suspensions, (a) : d'après Brown et Jaeger (2011) et (b) : retranscription exprimant la viscosité en fonction du taux de cisaillement

Un comportement rhéofluidifiant des suspensions à très hautes vitesses de cisaillement a été observé par certains de ces auteurs. Son origine reste l'objet de débats : certains l'attribuent à la désintégration des agrégats ou des chaînes de contact entre les parois du rhéomètre sous l'effet des contraintes de cisaillement élevées, tels que Wagner et Brady (2009) ou Fall *et al.*

(2015) ; d'autres y voient le résultat de la déformation des particules sous l'effet du champ de contrainte tels que Genovese (2012), Servais *et al.* (2002) ou Pozrikidis (2005).

2.2.5 Le comportement des suspensions de plastisols

Marcilla *et al.* (1997a) observent pour des formulations de plastisol un comportement Newtonien à très faible vitesse de cisaillement, suivi par un comportement rhéofluidifiant et un second plateau Newtonien à des vitesses de cisaillement intermédiaires (de l'ordre de 100 s^{-1}). Ils montrent que la polydispersité de la taille des particules de PVC influence le comportement rhéofluidifiant, Figure 24.

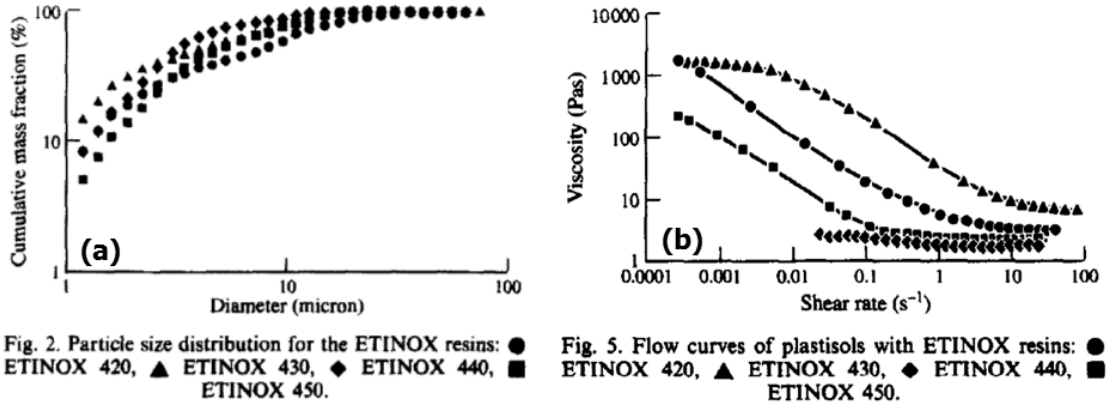


Fig. 2. Particle size distribution for the ETINOX resins: ● ETINOX 420, ▲ ETINOX 430, ◆ ETINOX 440, ■ ETINOX 450.

Fig. 5. Flow curves of plastisols with ETINOX resins: ● ETINOX 420, ▲ ETINOX 430, ◆ ETINOX 440, ■ ETINOX 450.

Figure 24 : (a) : Distribution de taille de particules des différentes résines PVC utilisées et (b) : Courbes d'écoulement de plastisols avec. Marcilla *et al.* (1997b)

Nakajima *et al.* (2010) ont rencontré des pics de dilatance pour des formulations de plastisol à des vitesses de cisaillement intermédiaires (Figure 25). Ils mentionnent également l'existence d'une deuxième zone rhéofluidifiante à très hautes vitesses de cisaillement.

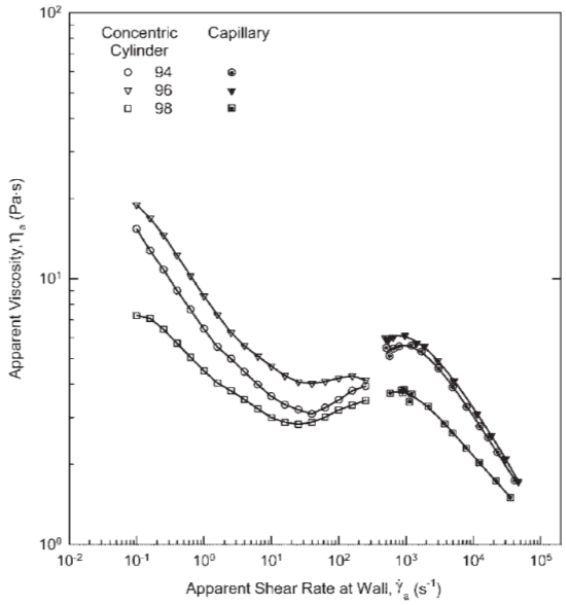


Figure 25 : Viscosité de plastisol en fonction du taux de cisaillement, (Nakajima et Harrell 2010)

Le même type de comportement a été observé par Barroso *et al.*(2010) en utilisant aussi un rhéomètre capillaire.

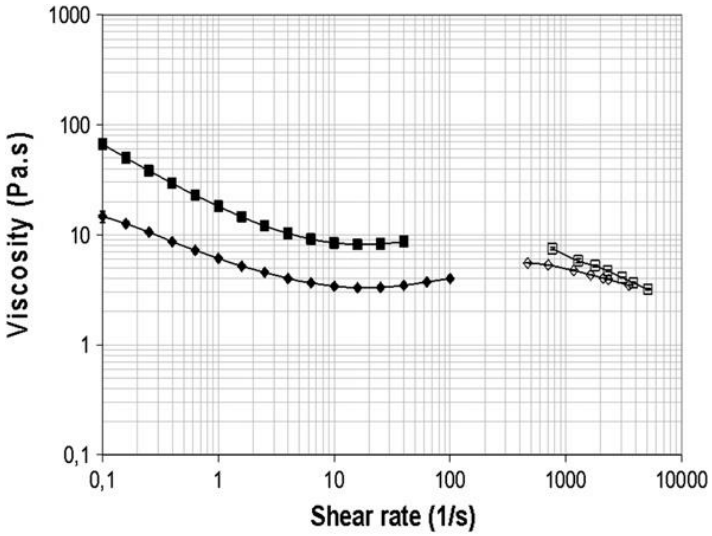


Figure 26 : Comparaison d'un plastisol contenant 30% (♦) et 10%(■) de grosses particules, (Barroso et al. 2010)

Ces deux derniers auteurs ont montré que l'ajout d'une seconde population de particules de PVC de taille supérieure (à fraction volumique constante) provoquait une diminution de viscosité (Figure 26) ce qui est en accord avec la littérature sur les suspensions. En effet il a été montré par Chaffey (1977) et Barnes (1989) que l'addition de particules de différentes tailles diminue voire supprime le pic de dilatance (Figure 20).

Ces résultats sont intéressants, car pour mettre en œuvre le plastisol dans le dispositif de « couchage à la racle » il est nécessaire de limiter la viscosité dans tout le domaine de vitesses de cisaillement et tout particulièrement de maîtriser les phénomènes de rhéoépaississement à haute vitesse de cisaillement. L'addition de charges minérales est intéressante, à la fois pour améliorer les propriétés mécaniques du revêtement de sol, et pour des raisons économiques.

Dans la suite, l'étude du comportement rhéologique de plusieurs formulations de plastisol est faite. Ces formulations diffèrent les unes des autres par la taille, la distribution de tailles et la fraction volumique des particules de PVC ainsi que par l'adjonction ou non de charges de $CaCO_3$, elles aussi de différentes tailles. Deux types de rhéomètres complémentaires sont utilisés (Couette et capillaire) qui donnent accès à une gamme étendue de vitesses de cisaillement (10^{-1} à 10^{5} s^{-1}). Ces formulations de plastisol sont simplifiées par rapport à celles qui sont utilisées dans l'industrie : pas d'adjuvants, une seule résine de PVC et un seul type de $CaCO_3$ dans chaque formulation.

Après avoir décrit les différentes formulations utilisées et leur mode de préparation, les résultats sont présentés pour les formulations à base de particules de PVC. Ensuite l'influence de l'adjonction de particules de charge minérale est étudiée.

2.3 Le choix de formulations modèles

Les formulations dites modèles dans cette étude sont en réalité des formulations simplifiées de plastisols, réalisables dans un contexte industriel. Elles sont composées de résines PVC, de charge minérale et de plastifiant utilisés dans l'industrie du revêtement de sols.

Trois résines de PVC sont choisies pour ces formulations modèles. Ces résines possèdes chacune une distribution de taille de particules, ce qui engendre trois comportements différents au cisaillement, comme décrit précédemment.

La Figure 27 présente les images MEB de ces 3 PVC utilisés où deux échelles peuvent être observées, d'une part des agglomérats de tailles allant de 10 à 50 µm, et d'autre part des particules élémentaires de taille variant d'un PVC à l'autre.

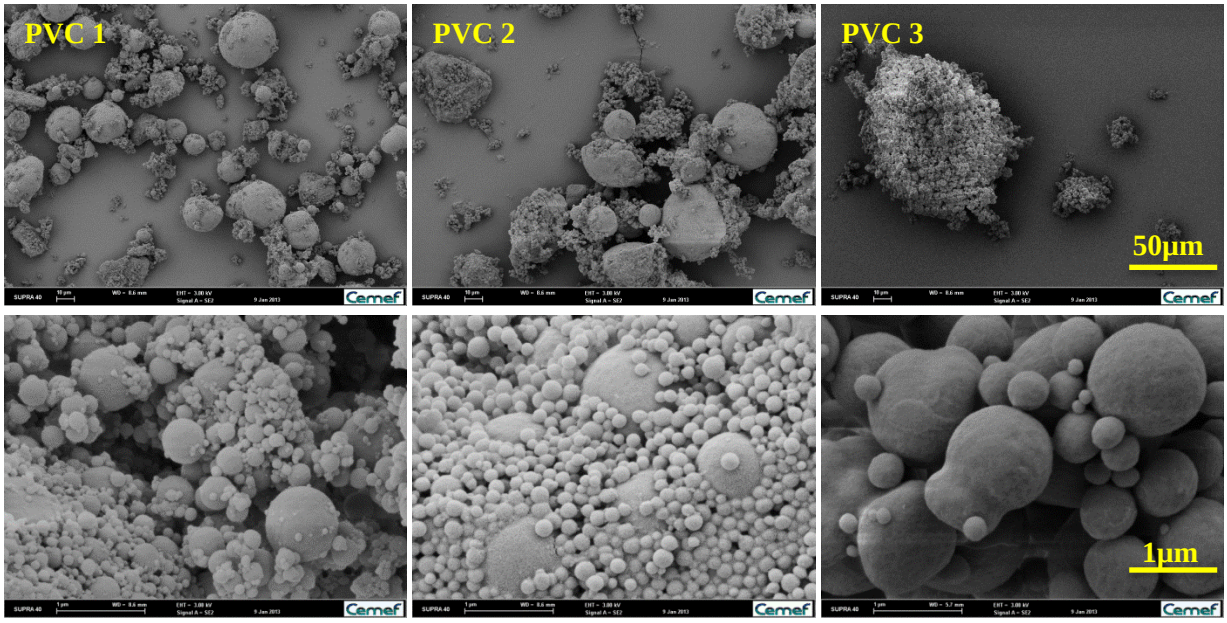


Figure 27 : Micrographies MEB à deux échelles différentes des 3 résines de PVC utilisées

À la partie supérieure de la Figure 27, les agglomérats de particules de PVC présentent une taille variant entre 10 et 50 µm. La partie inférieure de la figure révèle, avec un grossissement beaucoup plus important, des particules élémentaires de forme sphérique mais de tailles très différentes :

- Le PVC 1 présente un grand nombre de particules submicroniques et un diamètre maximal de l'ordre de 1 µm.
- Le PVC 2 comporte deux tailles de particules bien distinctes (0,1 µm et 1 µm)
- Le PVC 3 est composé pour l'essentiel de particules pas totalement sphériques de diamètre de l'ordre de 1 µm et de quelques particules de plus petite taille.

Ces micrographies ne présentent qu'une image très qualitative de ces résines. La distribution volumique des agrégats de particules fournie par les producteurs de résines en dispersant les particules de PVC dans de l'eau, et non pas dans du plastifiant (limite des systèmes de mesures), est présentée à la Figure 28. Les dimensions mesurées correspondent à la fois à la dimension

des particules élémentaires et à la dimension des agglomérats. Sur la Figure 28, les particules de taille inférieure à 0,5 µm n'apparaissent pas : même si elles sont très nombreuses (PVC 1 et PVC 2) leur contribution à la distribution volumique est faible (il faut 1000 particules de diamètre 0,1 µm pour représenter un volume équivalent à une particule de 1 µm !). Il est donc possible d'imaginer que ces dimensions soient différentes quand la résine de PVC est dispersée dans un plastifiant en les soumettant à un cisaillement intense.

Le PVC 1 présente une distribution de tailles de particules étendue (de 1 µm à quelques dizaines de µm) ; dans ce qui suit il sera désigné comme multimodal. Le PVC 2, qui comporte des particules de taille micrométrique ainsi qu'une population de particules proche de la dizaine de µm, sera qualifié de bimodal ; et le PVC 3 quant à lui possède plutôt une distribution plus resserrée autour de 1-2 µm et sera désigné comme monomodal.

Par ailleurs, comme le montrent Hoffman et Garcia (1981), les particules de PVC peuvent absorber du plastifiant même à température ambiante ce qui peut modifier leur dimension et la rhéologie de la pâte.

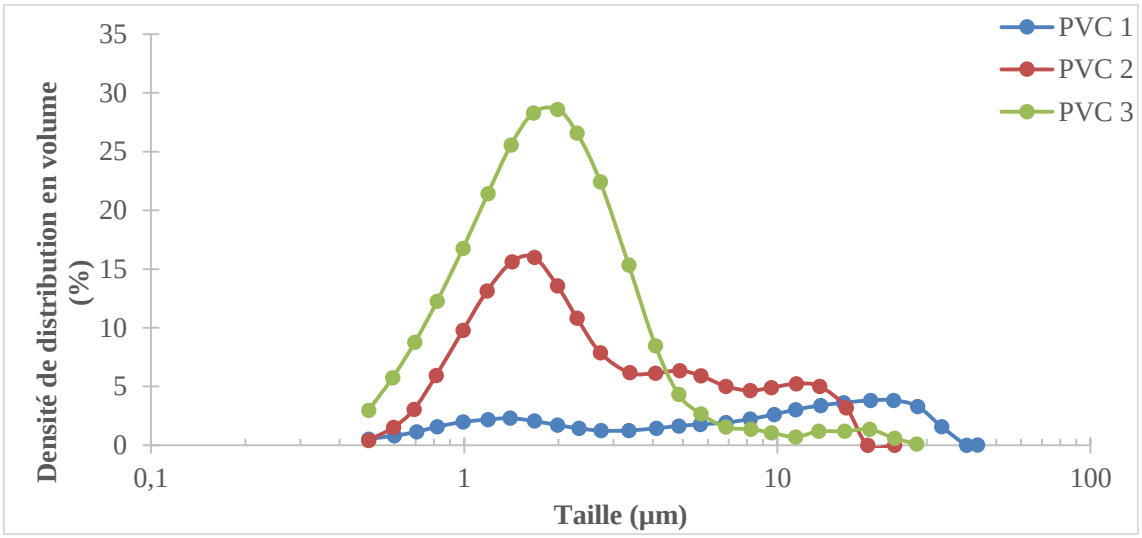


Figure 28 : Distribution volumique de taille des particules et des agglomérats de PVC

À l'une de ces formulations modèles (F2, voir Tableau 2) est ajoutée de la charge minérale ($CaCO_3$), qui est elle-même déclinée en trois différentes tailles de particules, Figure 29. Ceci aboutit, pour un taux global de charges (PVC + $CaCO_3$) de 64%, aux formulations répertoriées au Tableau 2.

La charge référencée D10 a une taille médiane de 9 µm (ce qui signifie que 50% des particules ont une taille inférieure à 9 µm). La charge D15 a un diamètre médian de 20 µm et la charge D40 a un diamètre médian de 30 µm. Les charges de $CaCO_3$ ont donc un diamètre médian qui est supérieur (d'un facteur 10) au diamètre des particules de résine PVC et elles sont du même ordre de grandeur que les agglomérats de PVC. Leur forme est cependant beaucoup plus irrégulière.

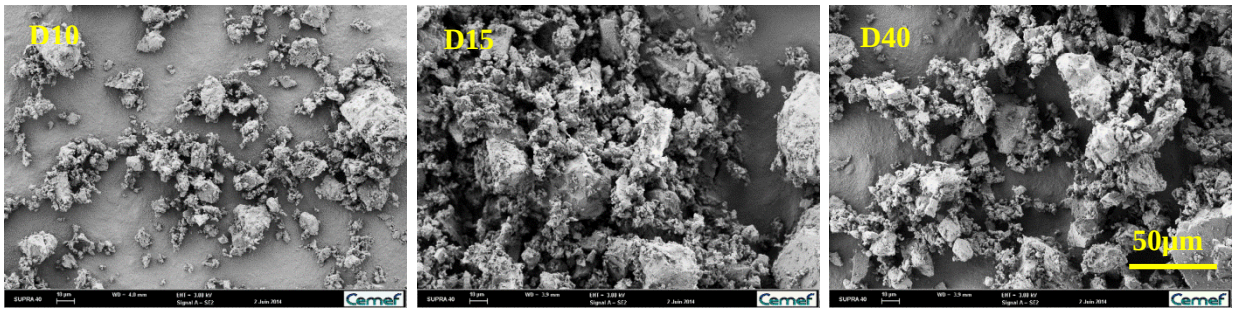


Figure 29: Micrographies MEB des trois charges $CaCO_3$ utilisées

Le plastifiant utilisé est un Diisononyl Phthalate (DINP) dont le comportement rhéologique est Newtonien (viscosité 0,05 Pa.s et densité 0,975).

Le Tableau 2 présente les différentes formulations standard analysées. Les trois premières colonnes correspondent aux 3 résines de PVC présentées en Figure 27, avec une fraction volumique solide ϕ de 53,7%. Dans ce qui suit cette fraction volumique solide variera entre 45% et la fraction volumique maximale. Les trois dernières colonnes correspondent à la deuxième formulation de base à laquelle ont été ajoutés dans des proportions équivalentes les trois types de charges de $CaCO_3$ présentées précédemment. Le taux de charge global (particules de PVC et de $CaCO_3$) est alors de 63,9%. Ce taux de charge global sera étudié entre 60% et 65% en conservant la même proportion entre les particules de PVC et les particules de carbonate de calcium (ratio en fraction volumique solide de 1,1).

Produits	**Formulations (g) :**					
	Non chargées			Chargées		
	F1	**F2**	**F3**	**F2D10**	**F2D15**	**F2D40**
PVC 1	100					
PVC 2		100		100	100	100
PVC 3			100			
Charge D10				175		
Charge D15					175	
Charge D40						175
Plastifiant (DINP)	60	60	60	75	75	75
Total (g)	160	160	160	350	350	350
Fraction volumique solide ϕ (%)	**53,7**	**53,7**	**53,7**	**63,9**	**63,9**	**63,9**

Tableau 2 : Composition et dénomination des différentes formulations étudiées

2.4 Protocole expérimental

2.4.1 Mode de préparation des formulations

Les formulations de plastisol ont été préparées en ajoutant les résines de PVC (et la charge de $CaCO_3$ dans le cas des trois dernières formulations) dans le plastifiant, puis en homogénéisant la préparation à l'aide d'un mélangeur Dispermat avec une vitesse de rotation du rotor de 1500 RPM pendant trois minutes, Figure 30.



Figure 30 : Mélangeur Dispermat et type d'hélice utilisés dans cette étude

Ce protocole de mélange a été défini pour assurer une bonne homogénéisation de la suspension tout en limitant son échauffement qui pourrait déboucher sur un début de gélification. On peut d'ores et déjà noter que l'énergie de mélange est de deux à trois ordres de grandeur supérieure pour la formulation F1 que pour les formulations F2 et F3.

La fraction volumique maximale ϕ_{max} des formulations F1, F2 et F3 a été déterminée expérimentalement, en mélangeant une quantité croissante de PVC dans le plastifiant jusqu'à ce que le mélange devienne impossible. Les fractions volumiques maximales sont de 69,1% pour la formulation F1, 69,9% pour F2 et 67,3% pour F3.

- La fraction volumique maximale de la formulation monomodale F3 est supérieure à la valeur théorique de 63% (Figure 15). Ceci peut s'expliquer :
    - Comme observé à la Figure 27, la formulation F3 comporte un certain nombre de petites particules.
    - Les particules de PVC sont loin d'avoir une forme parfaitement sphérique.
    - Les particules de PVC sont aussi molles, et le plastifiant utilisé dans cette étude est considéré comme un « bon solvant », ainsi cela crée probablement une couche molle à leurs surfaces ce qui peut leur donner la possibilité d'être « essorées » et empilées au-dessus de l'empilement maximal théorique (la fraction volumique maximale).

  - Les différentes fractions volumiques ont été déterminées par la densité compacte du PVC. Si le plastifiant permet aux particules de gonfler, alors la « vraie » fraction volumique est plus grande que celle attendue.
- La comparaison entre F2 et F3 montre des résultats attendus, l'ajout de particules de différentes tailles augmente généralement la fraction volumique solide maximale.
- Par contre, la formulation F1 polydisperse pourrait théoriquement présenter une fraction volumique solide bien supérieure, ce qui n'est pas le cas dans ce mélange.

Dans ce qui suit, les valeurs trouvées expérimentalement, par le mélange des différentes formulations jusqu'à leur concentration maximale, seront utilisées.

2.4.2 Les rhéomètres utilisés

Afin de couvrir la gamme de vitesses de cisaillement rencontrée dans le procédé d'enduction à la racle. Deux types rhéomètres complémentaires ont été utilisés à température ambiante.

- Deux rhéomètres Anton Paar MCR 301 et MCR 302 équipés de cellules de Couette : référence CC17 pour MCR 301 ce qui correspond à un entrefer de 0,71 mm et une hauteur de cellule de 30 mm ; référence CC27 pour MCR 302 ce qui correspond à un entrefer de 1,13 mm et une hauteur de cellule de 40 mm. Ces rhéomètres de Couette ont été utilisés en mode dynamique avec des fréquences allant de 0,1 to 600 rad.s^{-1} et en mode continu dans une gamme de vitesses de cisaillement allant de 0,1 à 4000 s^{-1}. Les mesures obtenues aux vitesses de cisaillement les plus élevées sont souvent contestables car elles correspondent à la saturation du couple mesuré.

- Un rhéomètre Gottfert Rheo-Tester équipé de capillaires de diamètres D=0,50, D=0,93 ou D=1,39 mm et de différentes longueurs (L/D = 4, 8, 16) et d'un capteur de pression de 10 MPa pleine échelle. Ce rhéomètre permet d'obtenir des mesures de viscosité dans un domaine de taux de cisaillement compris entre 500 et 20000 s^{-1}.

Ceci permet donc d'obtenir un recouvrement satisfaisant entre les mesures de viscosité effectuées sur les deux types de rhéomètres.

La formulation de plastisol préparée selon le protocole défini en 2.4.1 est homogénéisée par agitation manuelle avant introduction dans le rhéomètre de Couette ou le réservoir du rhéomètre capillaire, ceci afin d'éliminer d'éventuels phénomènes de ségrégation entre la préparation de la suspension et la mesure rhéologique.

2.5 Étude exhaustive de la formulation F2

2.5.1 Rhéologie de Couette

Le rhéomètre de Couette a tout d'abord été utilisé en régime dynamique pour déterminer la stabilité rhéologique en déformation et en temps. Ensuite l'influence de la fréquence a été analysée. Puis le rhéomètre de Couette a été utilisé en régime continu pour comprendre le comportement au cisaillement. Les deux types de mesures ont ensuite été comparés.

2.5.1.1 Rhéologie dynamique

Le balayage en déformation fait entre 0,01 et 100% et à 10 rad.s^{-1} montre, en Figure 31, un domaine linéaire entre 0,01 et 2% de déformation.

Ceci permet de déterminer à quelle déformation la mesure en temps et fréquence doit être effectuée pour avoir un résultat indépendant de celle-ci. Il est donc choisi une déformation de 1%.

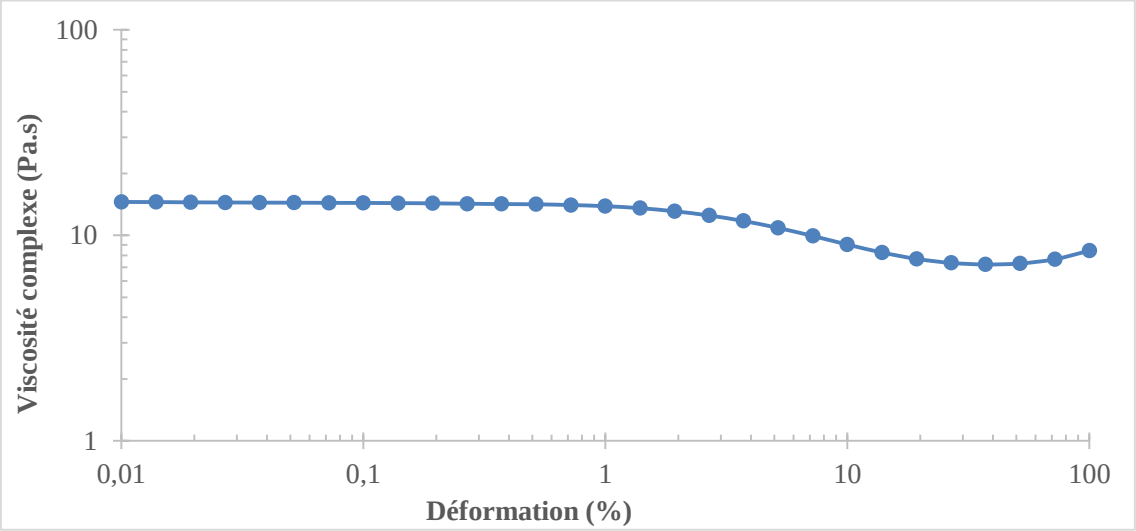


Figure 31 : Balayage en déformation à 10 rad/s de F2 à ϕ=63%

Le balayage en temps, fait à 1% de déformation et à une fréquence de 10 rad.s^{-1}, montre une viscosité constante pendant les 20 minutes de tests.

Le balayage en fréquence, entre 0,1 et 600 rad.s^{-1} est fait à une déformation de 1%. La Figure 32 montre les résultats de F2 à ϕ=63% de fraction volumique. Un comportement rhéofluidifiant est observé à faible fréquence, suivi d'un plateau Newtonien aux fréquences intermédiaires.

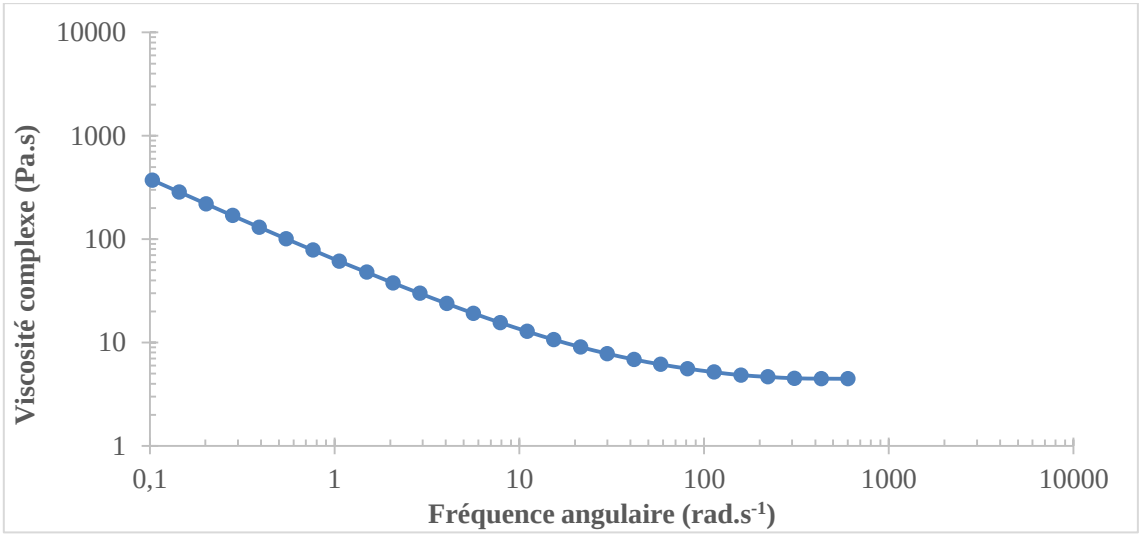


Figure 32 : Balayage en fréquence à une déformation de 1% de F2 à ϕ=63%

2.5.1.2 Rhéologie en cisaillement

Le rhéomètre de Couette a été utilisé en régime continu selon deux protocoles différents :

- À taux de cisaillement imposé : des plateaux successifs de 500 s à des vitesses de cisaillement croissantes entre 0,1 et 2000 s^{-1}. Pour chaque vitesse de cisaillement on observe une stabilisation de la contrainte de cisaillement avant 500 s. Les résultats sont présentés en Figure 33.

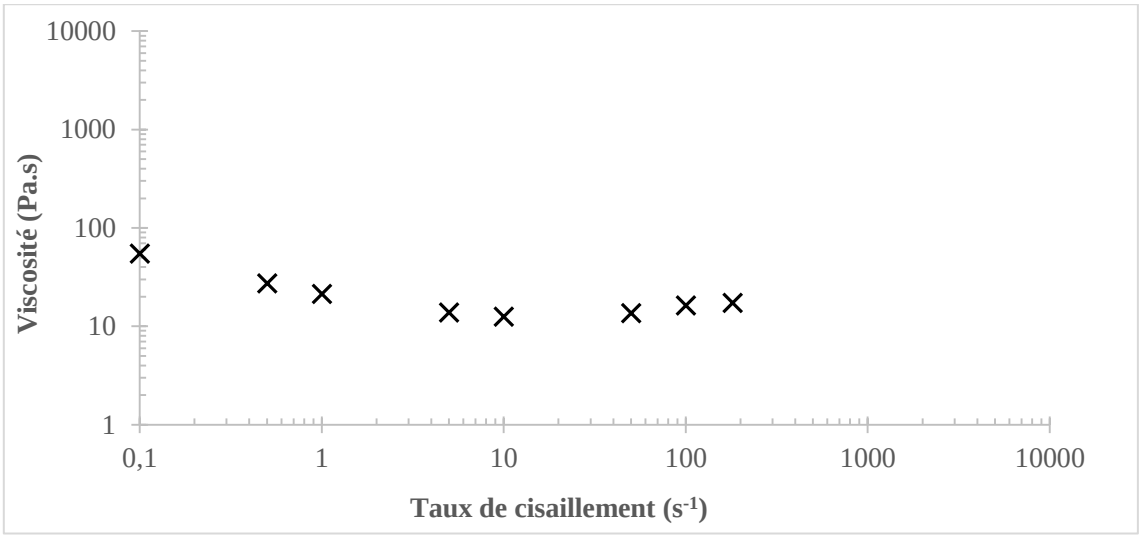


Figure 33 : Viscosité mesurée à taux de cisaillement imposé (palier de 500 s) pour F2 à 63%

Un comportement rhéofluidifiant est observé à très bas taux de cisaillement, suivi d'un plateau Newtonien à taux de cisaillement moyen. Une légère augmentation de viscosité est observée à taux de cisaillement plus élevés.

- En accélération (test standard chez l'industriel partenaire) : une augmentation logarithmique continue de la vitesse de cisaillement à un taux de $5{,}5.10^{-3}$ décades par seconde, Figure 34.

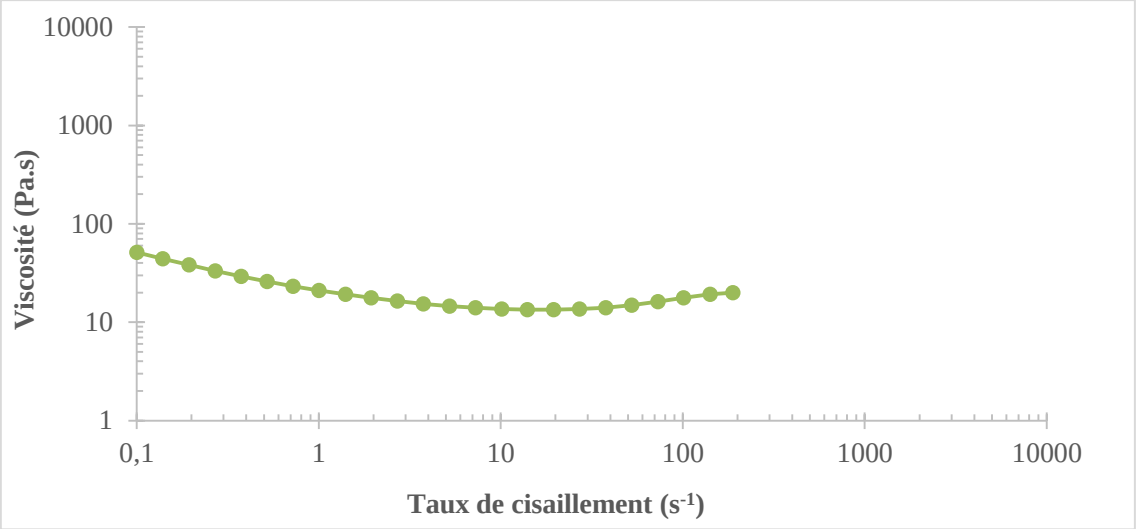


Figure 34 : Viscosité mesurée en accélération pour F2 à ϕ=63%

Globalement, le même type de comportement est observé ici : rhéofluidifiant, plateau Newtonien puis légère remontée de viscosité.

2.5.1.3 Comparaison rhéologie dynamique et en cisaillement

La comparaison de ces deux types de tests montre, à la Figure 35, que la viscosité dynamique est plus élevée que la viscosité en cisaillement à basse fréquence (bas taux de cisaillement), alors que le contraire est observé à haute fréquence (haut taux de cisaillement).

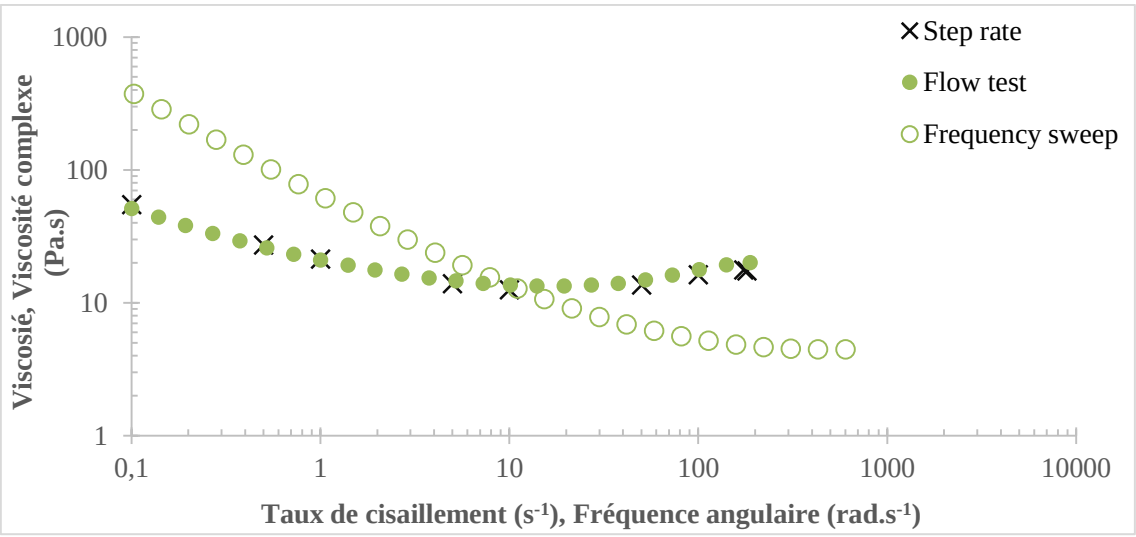


Figure 35 : Viscosité et viscosité dynamique (à 1% de déformation) en fonction du taux de cisaillement et de la fréquence angulaire pour F2 à ϕ=63%

Ceci est interprété par le fait que la viscosité dynamique n'a pas d'influence sur la microstructure de la suspension, alors que l'écoulement entraine une déstructuration de cette microstructure à bas taux de cisaillement, entrainant une baisse de la viscosité. Au contraire, à haut taux de cisaillement, l'écoulement crée des chaines de contacts entre les particules solides, conduisant à une augmentation de la viscosité.

Les résultats des deux types de mesures en cisaillement sont cohérents et, par la suite, seuls les tests en augmentation logarithmique continue qui sont plus rapides à mettre en œuvre sont utilisés.

2.5.1.4 Influence de la dimension de l'écoulement

En effectuant les mêmes tests sur les deux rhéomètres de Couette (gap 0,71 et 1,13 mm), aucune influence de la dimension de l'entrefer n'a été constatée. D'autres auteurs ont montré une influence pour des valeurs d'entrefer du même ordre lors de mesures de suspensions de fécule de maïs, notamment Fall *et al.* (2012) à la Figure 36.

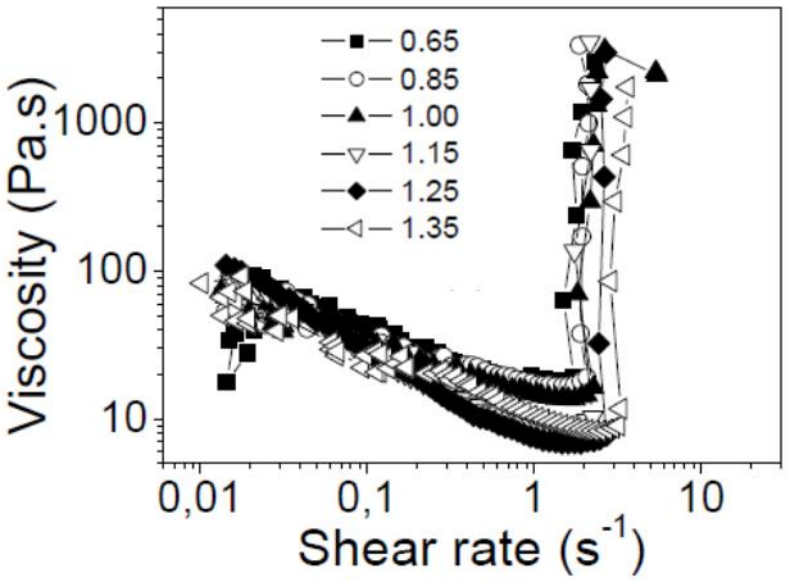


Figure 36 : Mesures rhéologiques d'une suspension de fécule de maïs dans de l'eau à différents entrefers (0,65 à 1,35 mm) dans un rhéomètre plan-plan (Bohlin C-VOR 200) de rayon R=20 mm

Ils montrent que la viscosité à bas taux de cisaillement est différente selon l'entrefer de mesure choisi. La diminution de l'entrefer engendre une mesure de viscosité plus élevée à taux de cisaillent équivalent. Les effets de dilatance, interprétés par la formation de chaines de contact entre les parois du rhéomètre, apparaissent logiquement à des taux de cisaillement plus faibles quand l'entrefer diminue.

2.5.2 Rhéométrie capillaire

2.5.2.1 Protocole expérimental

Le rhéomètre capillaire est équipé de capillaires de diamètres D=0,50 ; 0,93 et 1,39 mm et de différentes longueurs (L/D=4, 8, 16 pour les diamètres 0,50 et 1,39 mm et L/D=8, 16, 32 pour le diamètre 0,93 mm) et d'un capteur de pression de 10 MPa pleine échelle.

2.5.2.2 Corrections de Bagley

Les mesures de pressions sur un rhéomètre capillaire sont effectuées à différentes vitesses, comme présenté à la Figure 37. Plus le ratio longueur-diamètre du capillaire est grand, plus la pression augmente à vitesse donnée.

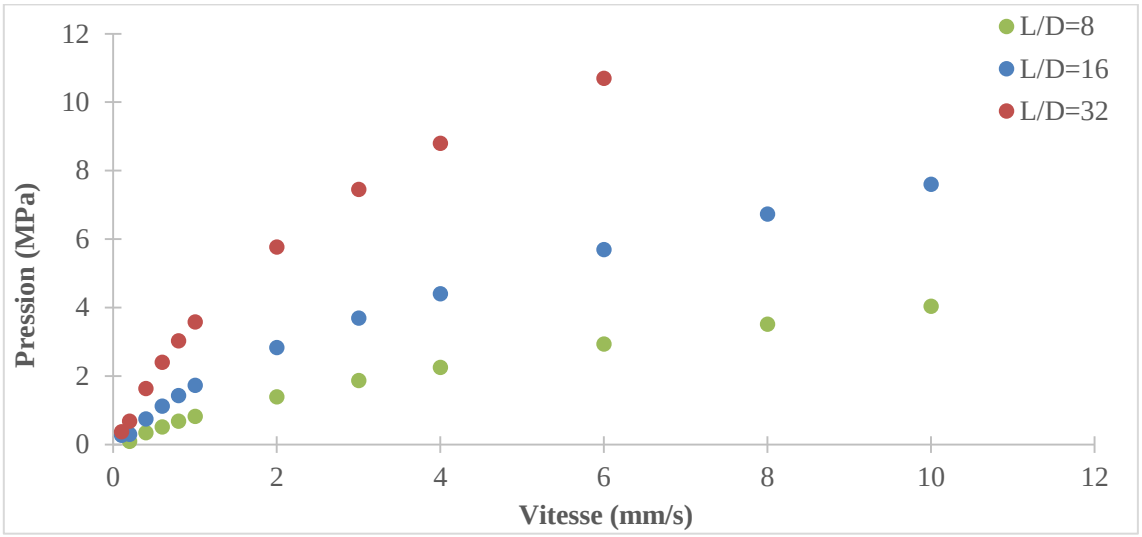


Figure 37 : Mesures de pressions à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 0,93 mm à différents ratio L/D pour F2 à ϕ=63%.

Ces mesures de pression sont aussi effectuées avec des capillaires de longueurs différentes pour un diamètre donné. La Figure 38 montre les pressions obtenues, qui présentent une linéarité très satisfaisante. Ceci permet donc d'appliquer les corrections de Bagley (1957).

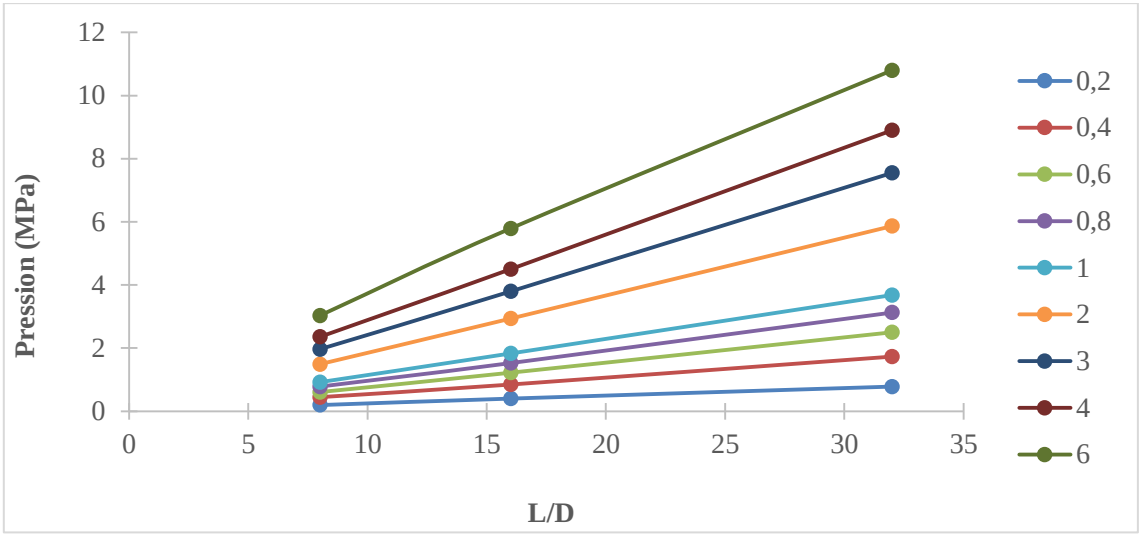


Figure 38 : Mesures de pressions en fonction de L/D à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 0,93 mm pour F2 à ϕ=63%.

La contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement apparent en est alors déduite, Figure 39.

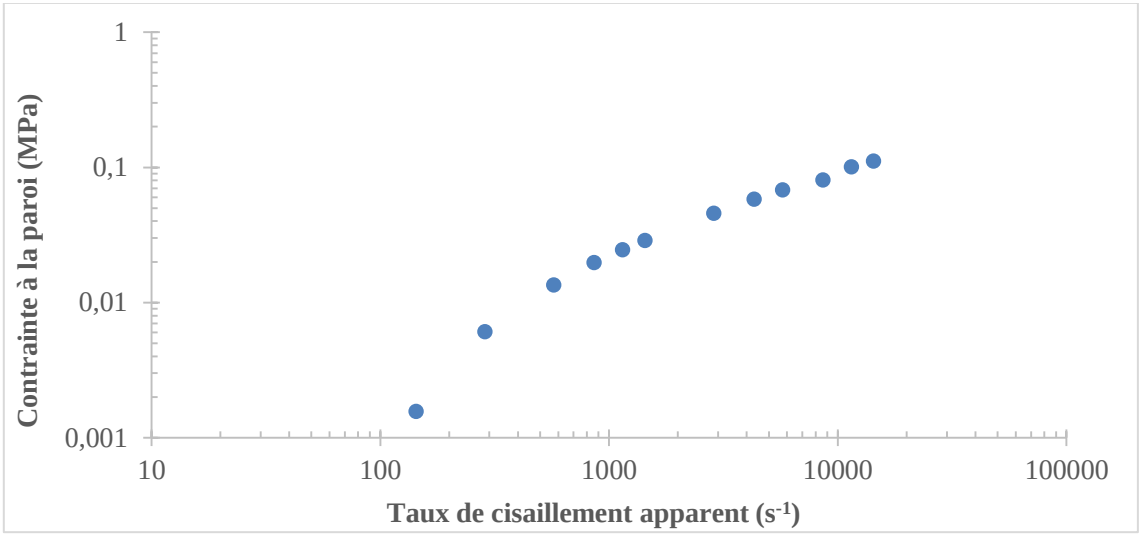


Figure 39: Contrainte à la paroi en fonction du taux de cisaillement apparent pour le diamètre 0,93 mm pour F2 à ϕ=63%

2.5.2.3 Courbe de viscosité capillaire

La valeur de viscosité est déduite à partir de la contrainte de cisaillement précédente, en fonction de la vitesse de cisaillement apparente à la paroi du capillaire. Les corrections de Rabinowitsch, qui permettraient d'en déduire la vitesse de cisaillement réelle (Rabinowitsch 1929), n'ont été appliquées que dans ce premier cas. En effet, la Figure 40 montre que la viscosité obtenue avec ou sans les corrections de Rabinowitsch est quasi identique.

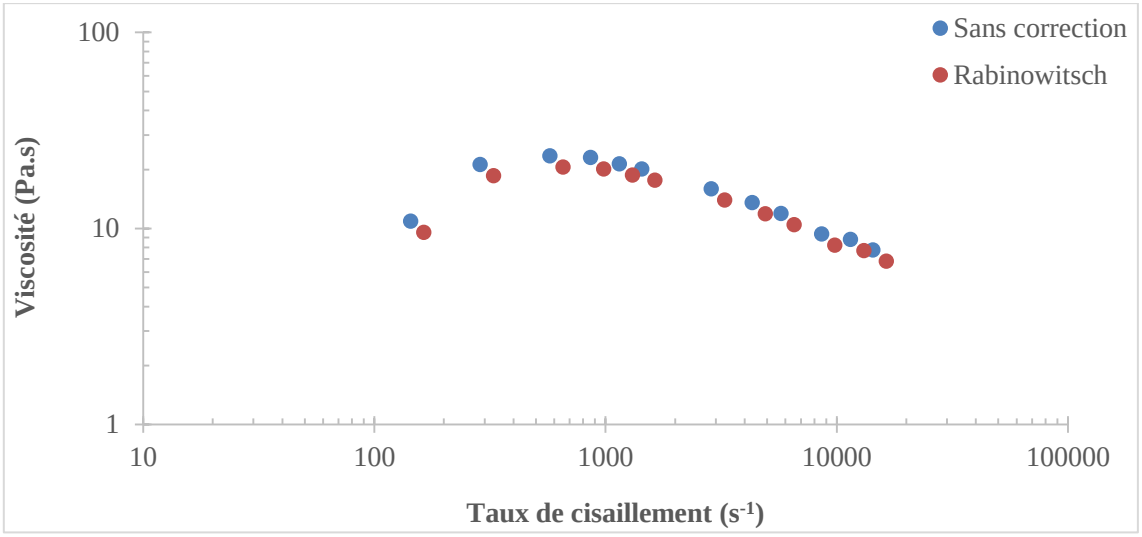


Figure 40 : Viscosité capillaire avec et sans corrections de Rabinowitsch en fonction du taux de cisaillement pour le diamètre 0,93 mm pour F2 à ϕ=63%

La Figure 40 montre une augmentation de la viscosité suivie d'un comportement rhéofluidifiant à très haut taux de cisaillement.

2.5.2.4 Influence du diamètre du capillaire

Les courbes de viscosités obtenues avec la même démarche pour les 3 diamètres sont présentées à la Figure 41. Globalement, le même comportement rhéologique est observé. Cependant, le capillaire de plus petit diamètre montre un comportement atypique. En effet, les expériences de Fall *et al.* (2012) voudraient que la viscosité augmente lorsque le diamètre de capillaire diminue, or ce n'est pas le cas ici.

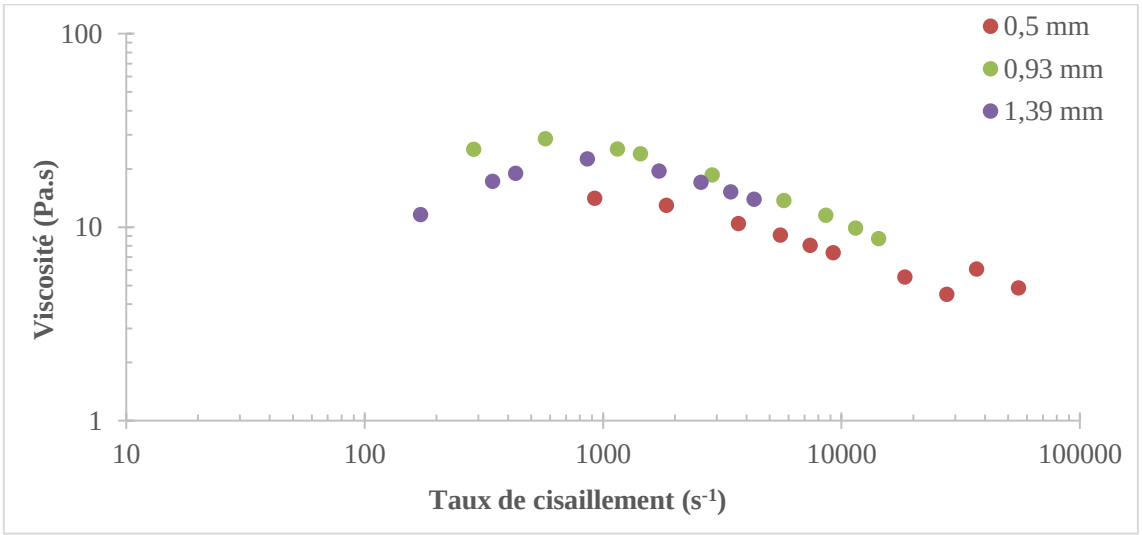


Figure 41 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les diamètres de capillaires 0,50 ; 0,93 et 1,39 mm pour F2 à ϕ=63,5%

Les viscosités obtenues avec des capillaires de diamètres 0,93 et 1,39 mm sont très proches. Une différence plus marquée est observée avec le diamètre 0,50 mm. Il est difficile à ce stade de l'étude de savoir quel diamètre de capillaire donne la meilleure cohérence avec la rhéologie Couette.

2.5.3 Comparaison entre rhéologie Couette et rhéologie capillaire

La Figure 42 compare les mesures de viscosité obtenues en Couette et celles obtenues en capillaire avec le diamètre 0,93 mm pour F2 à ϕ=63%. Les deux types de mesures sont cohérentes entre elles ce qui donne accès à la caractérisation rhéologique sur une large gamme de vitesses de cisaillement [0,1-10^4 s^{-1}]. La mesure en rhéométrie capillaire au plus faible taux de cisaillement n'est pas significative car la valeur de pression mesurée est très faible par rapport à la pleine échelle du capteur.

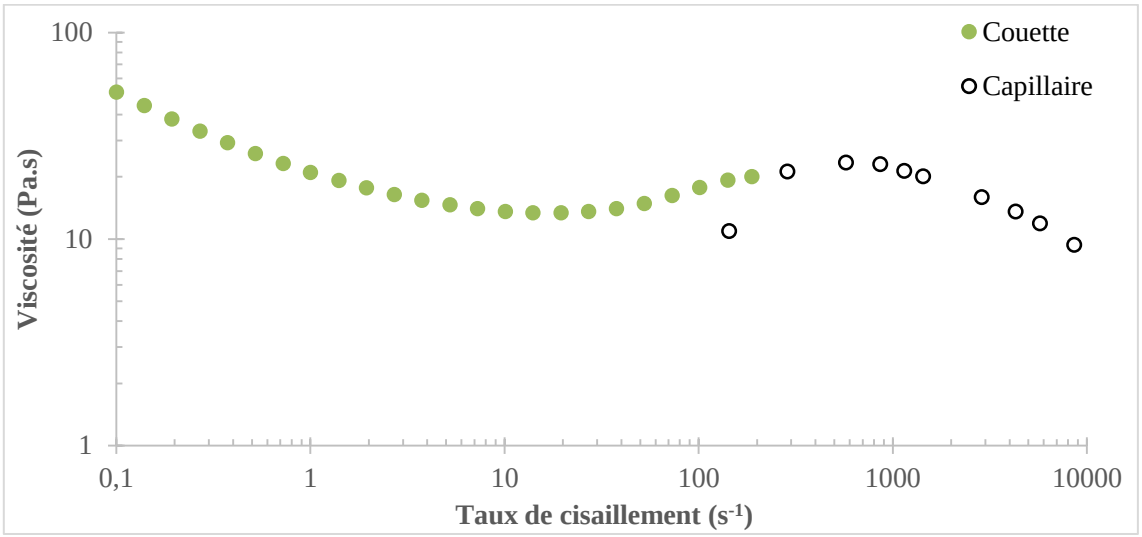


Figure 42 : Comparaison entre les mesures en rhéométrie de Couette et les mesures en rhéométrie capillaire pour un diamètre 0,93 mm pour F2 à ϕ=63%

La Figure 42 est cohérente avec les mesures présentées par Nakajima *et al.* (2010) (Figure 25), et par Barrosso *et al.* (2010) (Figure 26) : un comportement rhéofluidifiant à basse vitesse de cisaillement [0,1-10 s^{-1}] suivi par un plateau Newtonien entre 10 et 40 s^{-1}, un comportement rhéoépaississant entre 40 et 600 s^{-1} et enfin une nouvelle zone rhéofluidifiante à haute vitesse de cisaillement. Ceci correspond à un comportement rhéologique particulier dans le domaine des fluides chargés et des suspensions.

Dans ce qui suit, l'étude de l'évolution de cette forme générique de courbe de viscosité des plastisols est faite, ainsi que l'impact de la taille et la distribution de tailles des particules de PVC, de la fraction volumique solide et du remplacement d'une fraction des particules de PVC par des particules de $CaCO_3$.

2.5.4 Une approche simplifiée de la rhéologie élongationnelle

Le plastisol est soumis, à la fois sous la racle du fait de l'inclinaison de la racle par rapport au cylindre et surtout en sortie de racle, à des taux d'élongation importants. Ils seront précisés au chapitre 3 et au chapitre 5.

Les mesures directes de la rhéologie élongationnelle sont délicates (Münstedt (1979) ; Meissner et Hostettler, (1994)) et nécessitent des dispositifs d'étirage sophistiqués. Padmanabhan *et al*. (1996) et Maia *et al*. (1999) utilisent un bâti de rhéomètre Plan-Plan traditionnellement dévolu à des essais en cisaillement pour effectuer des mesures en élongation sur des dispositifs de taille réduite. Ces dispositifs ne sont malheureusement pas applicables à des formulations de plastisol du fait de l'impossibilité de fabriquer des échantillons sous forme de lamelle sans les gélifier. Une mesure indirecte est donc utilisée, développée initialement par Cogswell (1972) puis enrichie par Binding (1988) et au cours de ce travail.

2.5.4.1 La méthode de Cogswell

L'idée de base est d'utiliser les corrections de pression d'entrée de la méthode de Bagley (1957) qui représentent la perte de charge (notée Δp) dans l'écoulement convergent entre le réservoir du rhéomètre capillaire et la filière. Il a été vu au paragraphe 2.5.2.2 que ces corrections de pression d'entrée évoluaient de façon très régulière en fonction du taux de cisaillement apparent dans la filière capillaire aval (Figure 43).

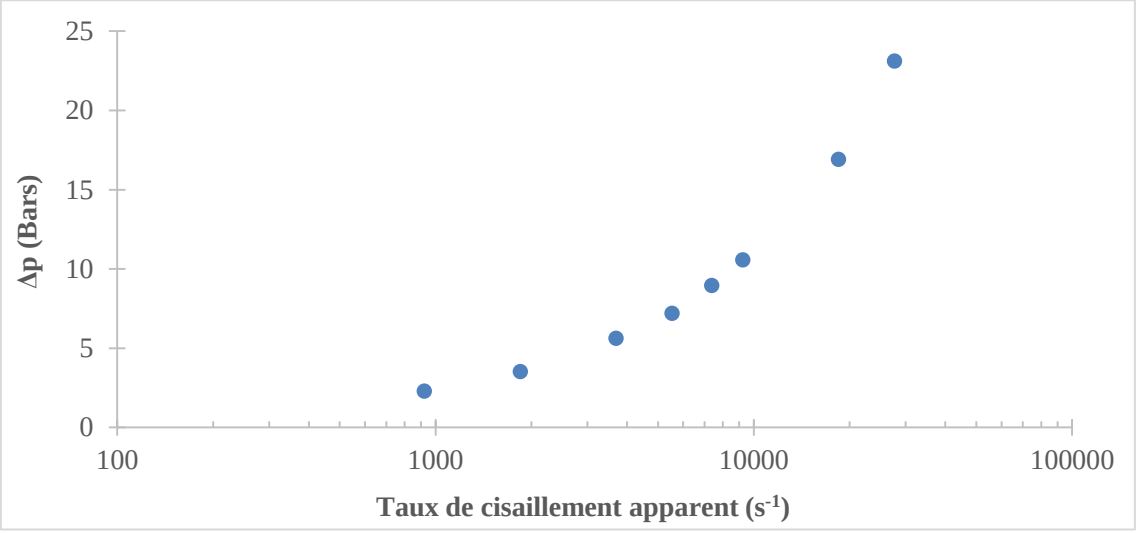


Figure 43 : Corrections de pression d'entrée en fonction du taux de cisaillement aval, avec le capillaire D=0,50 mm pour F2 à ϕ=63,5%

Cogswell (1972) a suggéré de décomposer la perte de charge Δp dans le convergent en une partie liée au cisaillement et une partie liée à l'élongation :

$$\Delta p = \Delta p_{cis} + \Delta p_{él}$$

Δp_{cis} est calculé en supposant que le plastisol a un comportement Newtonien et en appliquant les approximations de la lubrification hydrodynamique :

$$\Delta p_{cis} = \frac{2\eta}{3\tan\alpha}\dot{\gamma}_a\left[1-\left(\frac{R_1}{R_0}\right)^3\right]$$

où $R_1\ et\ R_0$ sont les rayons d'entrée et de sortie du convergent, α le demi-angle au sommet et $\dot{\gamma}_a$ le taux de cisaillement apparent calculé dans la filière capillaire aval :

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R_1^3}$$

Cogswell calcule le taux d'élongation moyen dans le convergent :

$$\dot{\alpha} = \frac{2Q\tan\alpha}{\pi R^3}$$

où R est le rayon moyen du convergent :

$$R = \frac{R_0 + R_1}{2}$$

Il en déduit la viscosité élongationnelle par :

$$\eta_E = \frac{3(\Delta p - \Delta p_{cis})}{\dot{\gamma}_a\tan\alpha}$$

Cette méthode est évidemment critiquable dans la mesure où elle attribue à la viscosité élongationnelle tout l'excès de perte de charge dans le convergent, non prévu par un calcul purement visqueux dans lequel sont privilégiés les termes de cisaillement. Sont donc négligés en particulier les effets viscoélastiques. Par ailleurs l'utilisation des approximations de la lubrification hydrodynamique est critiquable dans la mesure où l'angle α du convergent est de 45° donc très loin du domaine d'application des approximations de la lubrification hydrodynamique. C'est cette approximation qui est remise en cause en calculant l'écoulement dans un cône.

2.5.4.2 Un modèle plus réaliste

Le calcul de l'écoulement d'un liquide visqueux dans un domaine conique permet d'obtenir, d'une part une expression plus réaliste de la perte de charge dans le convergent conique, toujours en supposant un comportement Newtonien :

$$\Delta p_{cis} = \frac{2\eta Q(R_0^3 - R_1^3)}{\pi R_0^3 R_1^3}\frac{\sin^3\alpha}{1-\cos^2\alpha\,(3-2\cos\alpha)}$$

Et d'autre part le taux d'élongation moyen dans le convergent :

$$\dot{\alpha} = \frac{3Q\log\frac{R_0}{R_1}\sin^3\alpha}{\pi(R_0^3 - R_1^3)(1-\cos\alpha)}$$

Il faut alors calculer la perte de charge dans le convergent due à l'écoulement élongationnel Δp_{el} donc à la viscosité élongationnelle η_E :

$$\Delta p_{el} = \frac{\eta_E Q \sin^3\alpha}{3\alpha}\left(\frac{R_0^3 - R_1^3}{R_0^3 R_1^3}\right)$$

D'où une expression différente de la viscosité élongationnelle :

$$\eta_E = \frac{3\alpha \Delta p_{el} R_0^3}{Q \sin^3\alpha}$$

Les calculs sont détaillés dans l'annexe 1.

2.5.4.3 Viscosité élongationnelle du plastisol F2

À la Figure 44 la viscosité élongationnelle du produit F2 obtenue par la méthode de Cogswell est comparée à la méthode décrite précédemment.

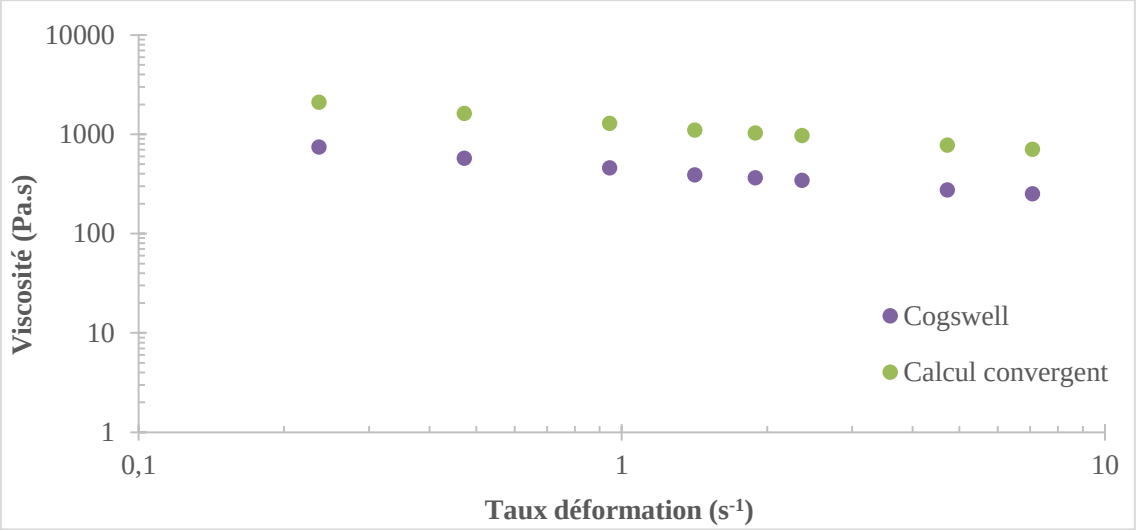


Figure 44 :Viscosité élongationnelle du plastisol F2 à ϕ=63,5%. Comparaison de la méthode de Cogswell et de la méthode convergent pour le capillaire D=0,50 mm

Les valeurs de viscosité élongationnelle obtenues par ces deux méthodes sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs le phénomène de « strain hardening » rencontré pour les polymères thermoplastiques n'est pas observé (voir par exemple Laun et Munstedt, (1978)).

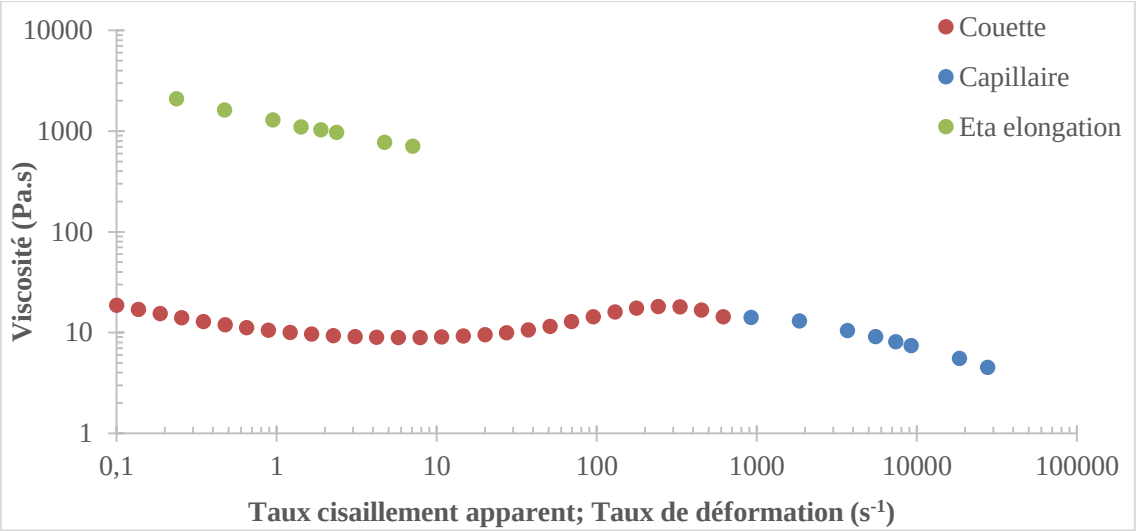


Figure 45 : Comparaison entre la viscosité élongationnelle de la Figure 44 et la viscosité en cisaillement (Couette et capillaire D=0,50 mm) pour F2 à ϕ=63,5%

En revanche le rapport entre la viscosité élongationnelle et la viscosité en cisaillement est considérablement plus important (un facteur 40 dans ce cas) que le rapport 3 déterminé par Trouton (1906) pour les polymères thermoplastiques à faible taux de déformation (Figure 45).

2.6 Influence de la distribution de tailles de particules de PVC

2.6.1 Comparaison des courbes de viscosité Couette à taux de charge constant

À la Figure 46, la viscosité de trois formulations de plastisol F1, F2 et F3 est comparée. Elles diffèrent les unes des autres par la distribution de tailles de particules de leurs résines. La fraction volumique de particules de PVC est de 53,7%. Les mesures n'ont été effectuées qu'avec le rhéomètre de Couette MCR 301 avec un entrefer de 0,71 mm et à un taux de cisaillement allant jusqu'à 4000 s^{-1}, maximum pouvant être atteint sur ce rhéomètre.

Les mesures sur les formulations F2 et F3 sont cohérentes jusqu'au taux de cisaillement maximum accessible au rhéomètre. En revanche, pour la formulation F1, une chute de viscosité est observée due à une diminution subite du couple, qui est probablement causée par une rupture de la pâte dans l'entrefer du rhéomètre.

Par la suite, ces points de mesures obtenus après une chute du couple seront supprimés pour plus de lisibilité, comme dans la Figure 47.

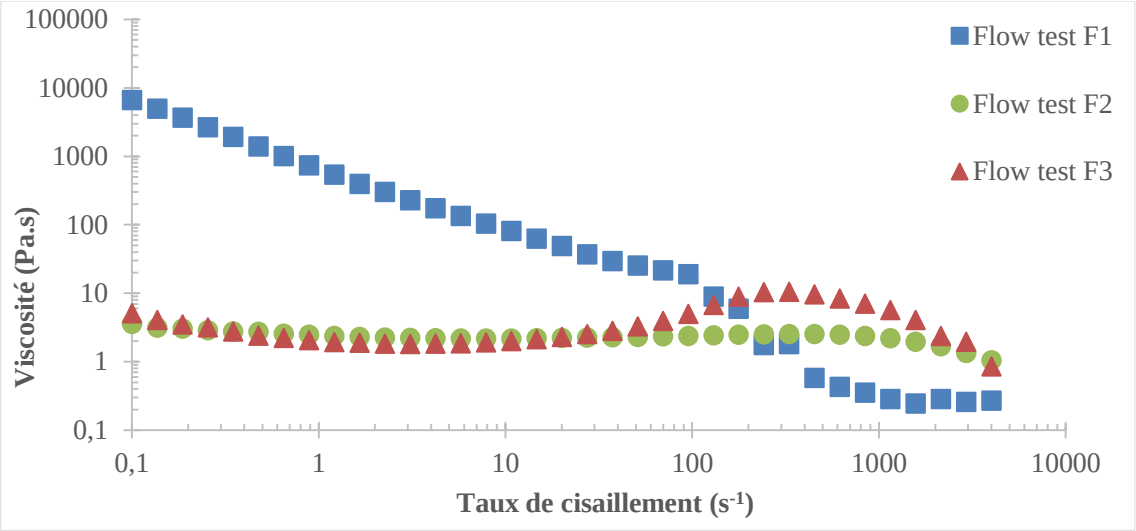


Figure 46 : Mesures de viscosité des trois formulations de plastisol avec des distributions de taille de particules différentes (ϕ=57,3% ; rhéomètre de Couette)

Des comportements très différents entre F1, F2 et F3 sont observés :

- La formulation multimodale F1 présente un comportement fortement pseudoplastique avec une discontinuité marquée au-dessus de 100 s^{-1}. Ni plateau Newtonien aux vitesses de cisaillement intermédiaires, ni pic de dilatance aux vitesses de cisaillement plus élevées ne sont observés. La Figure 28 révèle la présence d'une quantité importante de particules de petite taille qui sont réputées supprimer le pic de dilatance (Bender et Wagner 1996). À basse vitesse de cisaillement au contraire une large distribution de tailles de particules provoque une structuration du milieu qui inhibe l'écoulement, d'où l'existence d'un seuil de contrainte. Ce phénomène sera explicité à la Figure 49.
- La formulation bimodale F2 présente (à un taux de charge inférieur à celui de la Figure 47) un comportement Newtonien sur toute la gamme de vitesses de cisaillement.
- La formulation monomodale F3 révèle un comportement faiblement pseudoplastique à basse vitesse de cisaillement suivi d'un phénomène de dilatance à vitesse de cisaillement plus élevée et d'un deuxième comportement pseudoplastique à très haute vitesse de cisaillement.

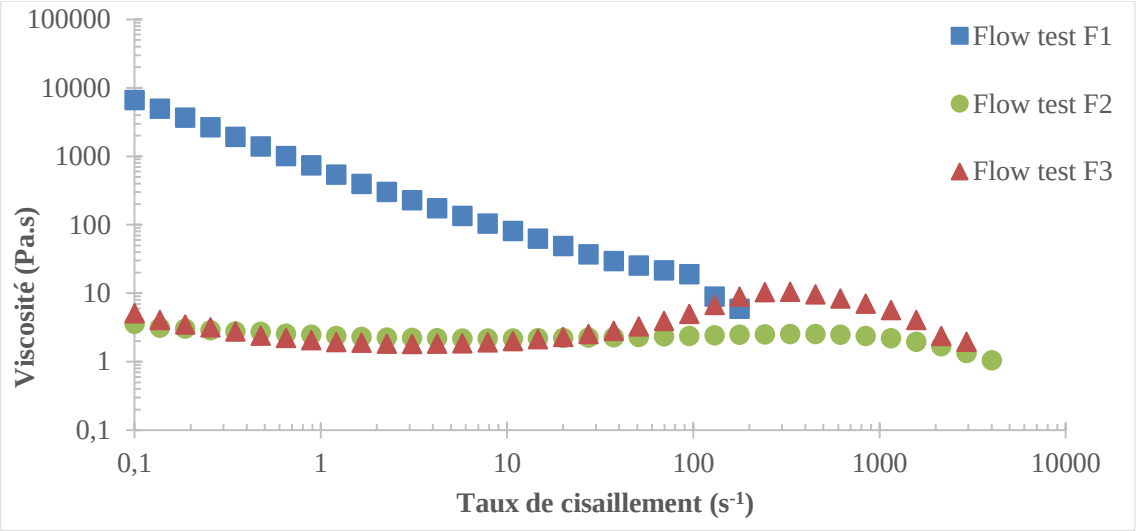


Figure 47 : Mesures de viscosité de F1, F2 et F3 à ϕ=57,3%

Le comportement de la formulation F3 est qualitativement équivalent à celui observé pour la formulation F2 à taux de charge plus élevé, mais avec un niveau de viscosité moyenne plus faible. L'effet de rhéoépaississement observé entre 10 et 500 s^{-1} est expliqué par de nombreux auteurs (Cates *et al.* 2005; Hess et Hess 1994; Lee et Wagner 2003; Hoffman 1998; Brown *et al.* 2010; Bender et Wagner 1996; Wagner et Brady 2009; Brown et Jaeger 2014; Maranzano et Wagner 2001) par la création de véritables chaînes de contact entre les particules et les parois du rhéomètre. Ce phénomène n'est pas visible au même taux de particules pour des formulations bi- ou multimodales, les plus petites particules jouant le rôle de lubrifiant et inhibant la création de ces chaînes de contact. La seconde zone de comportement pseudoplastique à haute vitesse de cisaillement a été observée en rhéologie capillaire sur la formulation F2 à des taux de charge plus élevés. Ce comportement à très haute vitesse de cisaillement, déjà mentionné par plusieurs auteurs (Hess et Hess 1994; Wagner et Brady 2009), peut s'expliquer par la destruction de ces chaînes de contact à des contraintes de cisaillement élevées. Il est aussi possible d'imaginer que des particules de PVC baignant dans un « bon solvant » peuvent se déformer et induire un écoulement macroscopique.

2.6.2 Influence de la fraction volumique des particules de PVC

Les mêmes types de mesures rhéologiques en géométrie Couette ont été effectués sur ces trois formulations en faisant varier le taux de particules de PVC entre ϕ=45 et 66,6% de fraction volumique solide.

Pour les formulations multimodales F1, un comportement fortement pseudoplastique est observé quel que soit le taux de particules solides (Figure 48). Les mesures rhéologiques n'ont pas été réalisables, dans les conditions de mesure de cette étude, au-delà d'un taux de charge de 63,5% en raison d'une viscosité trop importante au repos. En effet, introduire cette pate dans la l'entrefer du rhéomètre de Couette sans inclusion d'air est difficile.

Si la viscosité est tracée en fonction de la contrainte de cisaillement (Figure 49) l'existence d'une contrainte seuil est observée, elle évolue de 150 Pa pour un taux de charge de 45% à 2000 Pa pour un taux de charge de 63,5%.

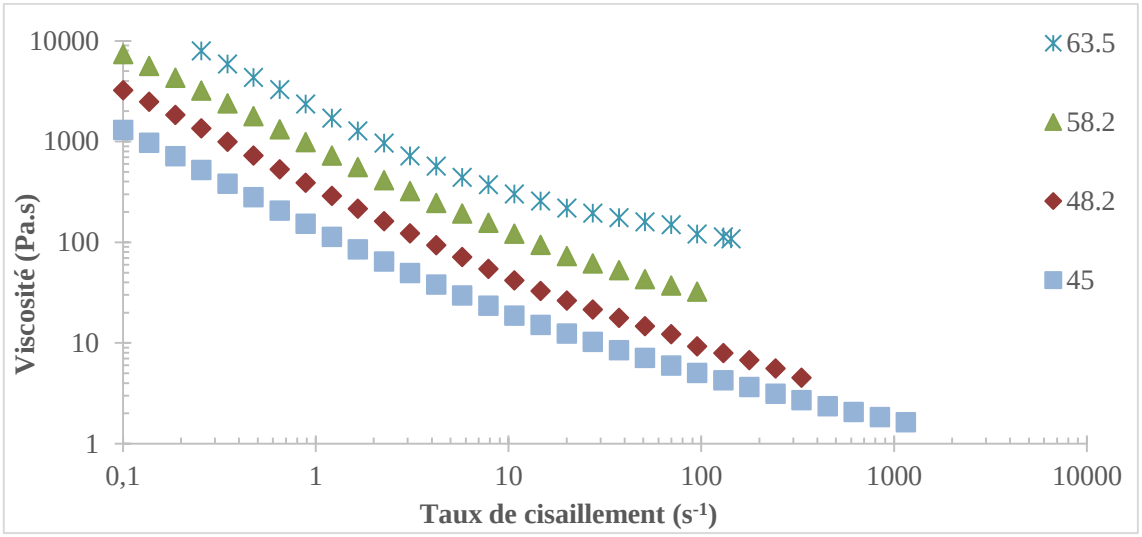


Figure 48 : Mesures de viscosité pour les formulations multimodales (F1) à taux de particules de PVC variable

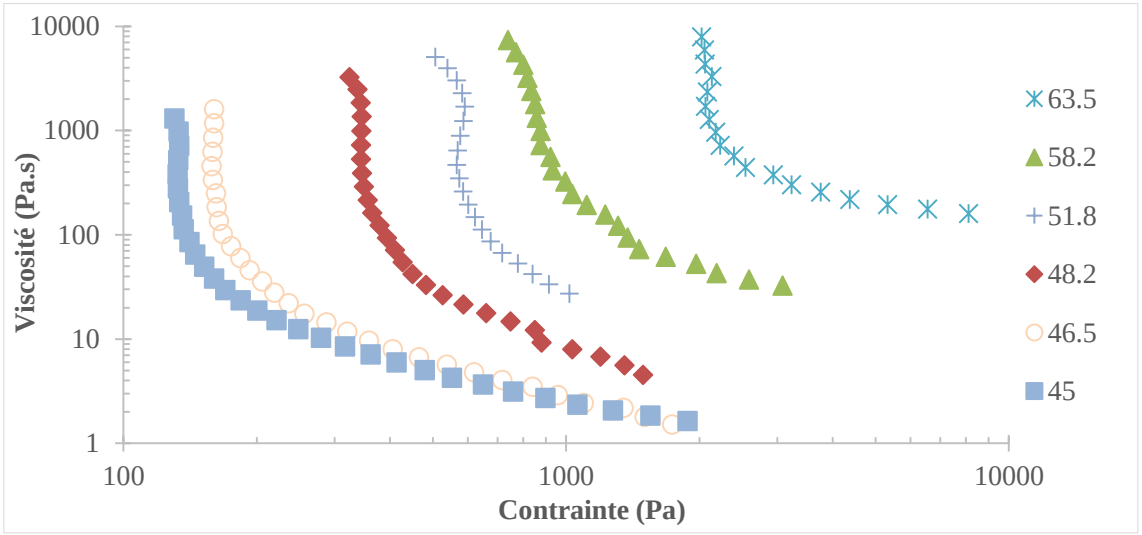


Figure 49 : Viscosité de la formulation F1 en fonction de la contrainte de cisaillement pour différents taux de particules PVC

Les formulations bimodales F2 (Figure 50) présentent un comportement presque idéalement Newtonien aux fractions volumiques les plus faibles. Pour les fractions volumiques les plus élevées il est observé à la fois un comportement pseudoplastique à faible vitesse de cisaillement, un palier Newtonien aux vitesses de cisaillement intermédiaires, un pic de dilatance de faible ampleur aux plus hautes vitesses de cisaillement et finalement un nouveau comportement pseudoplastique aux très hautes vitesses de cisaillement. Ceci est en cohérence avec les résultats présentés à la Figure 42.

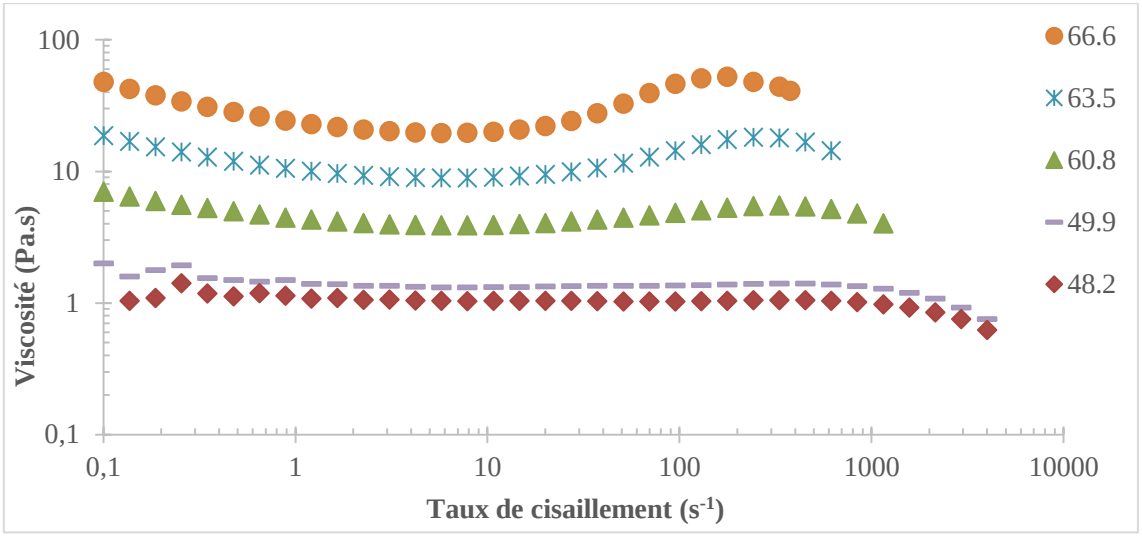


Figure 50 : Évolution de la rhéologie des formulations bimodales F2 en fonction du taux de particules

Les formulations monomodales F3 (Figure 51) montrent un comportement pseudoplastique peu marqué à faible vitesse de cisaillement (quelque-soit le taux de charge) suivi d'un palier Newtonien aux vitesses de cisaillement intermédiaires puis d'un pic de dilatance beaucoup plus marqué que pour les formulations bimodales et d'un deuxième comportement pseudoplastique aux vitesses de cisaillement les plus élevées. Cependant, dès que le taux de charge excède 55,5%, un bond de plusieurs ordres de grandeur du couple du rhéomètre de Couette (donc de la viscosité) est observé. Les points présentés à la Figure 51, qui se superposent plus ou moins, sont mesurés à la suite de ce bond alors que le couple maximal du rhéomètre utilisé est atteint. Il y a donc saturation du couple lors de la mesure de ces formulations.

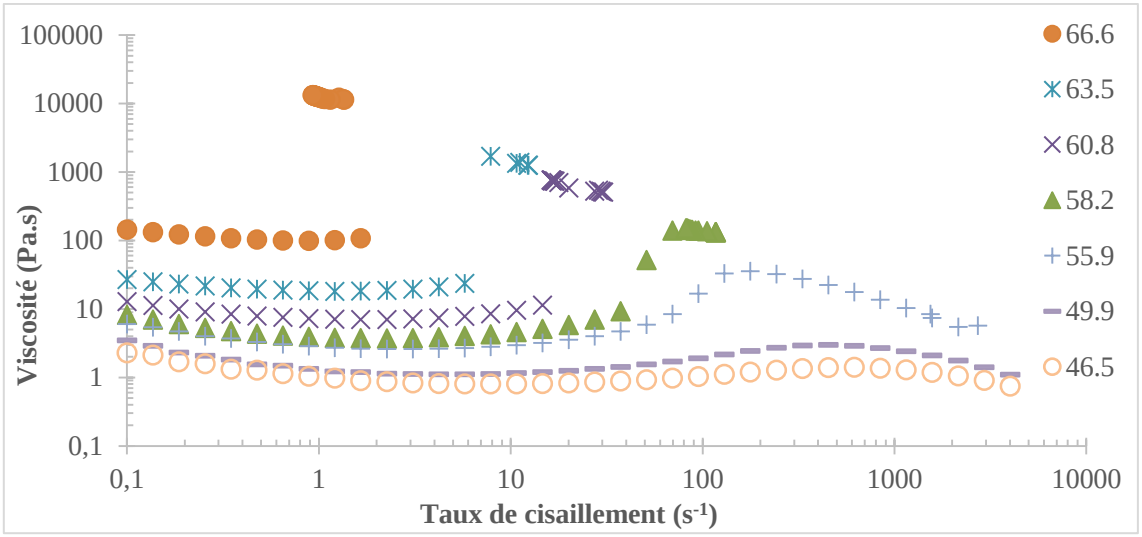


Figure 51 : Comportement rhéologique de formulations monomodales (F3) à différents taux de charge

La vitesse de cisaillement à laquelle apparait ce saut de viscosité diminue quand le taux de charge augmente (40 s^{-1} pour un taux de charge de 58%, mais seulement 2 s^{-1} pour un taux de charge de 66,6%. Le même type de phénomène a été observé pour d'autres types de suspensions (Cates *et al.* 2005; Maranzano et Wagner 2001).

Aucun seuil de contrainte n'a été mesuré pour les formulations bimodale F2 et monomodale F3.

À la Figure 52, pour les formulations mono et bimodales, l'évolution de la viscosité au palier Newtonien (au taux de cisaillement intermédiaire) en fonction du taux de charge a été tracée.

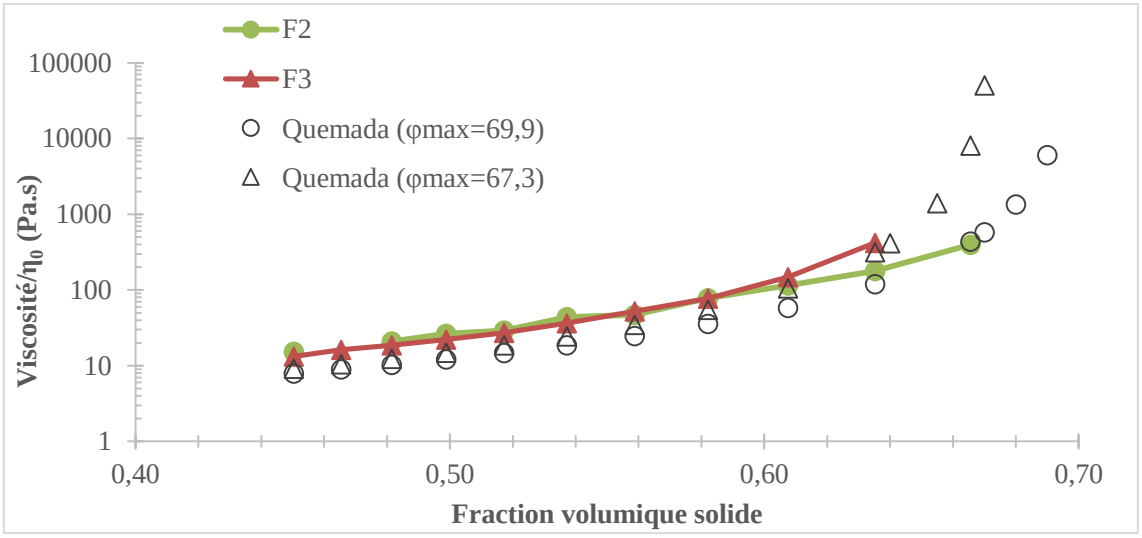


Figure 52 : Évolution de la viscosité au palier Newtonien en fonction de la fraction volumique solide pour les formulations F2 et F3 mesurées à 4,2 s^{-1}. Comparaison au modèle de Quemada pour deux valeurs de ϕ_{max}

La viscosité suit l'équation de Quemada (1978) sans paramètre ajustable :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2} \qquad (12)$$

η_0 est la viscosité du plastifiant (0,05 Pa.s), ϕ la fraction volumique solide et ϕ_{max} la fraction volumique solide maximale. Les valeurs de ϕ_{max} utilisées sont celles déterminées au paragraphe 4.1.

2.7 Influence de l'introduction des charges $CaCO_3$

2.7.1 Rhéologie en cisaillement en fonction de l'ajout de charges de faible diamètre (D10)

Dans les formulations F2 une fraction des particules de PVC (47,6%) a été remplacée par des particules de $CaCO_3$ référencées D10 (taille médiane 9 µm). La Figure 53 montre que, pour deux taux de charge différents (60 et 65%), la substitution de PVC par des particules de $CaCO_3$ de petite taille accroît significativement la pseudoplasticité à basse vitesse de cisaillement (un facteur 3 à 1 s^{-1}) et fait disparaître le pic de dilatance.

Les chaînes de contact entre particules de PVC et parois du rhéomètre et les amas de particules de PVC responsables du pic de dilatance sont détruites par la présence de particules de $CaCO_3$. Pour les deux taux de charge étudiés, la viscosité entre 100 et 1000 s^{-1} mesurée au rhéomètre de Couette est la même pour les formulations avec un mélange de particules de PVC et de $CaCO_3$ et celles comportant uniquement des particules de PVC.

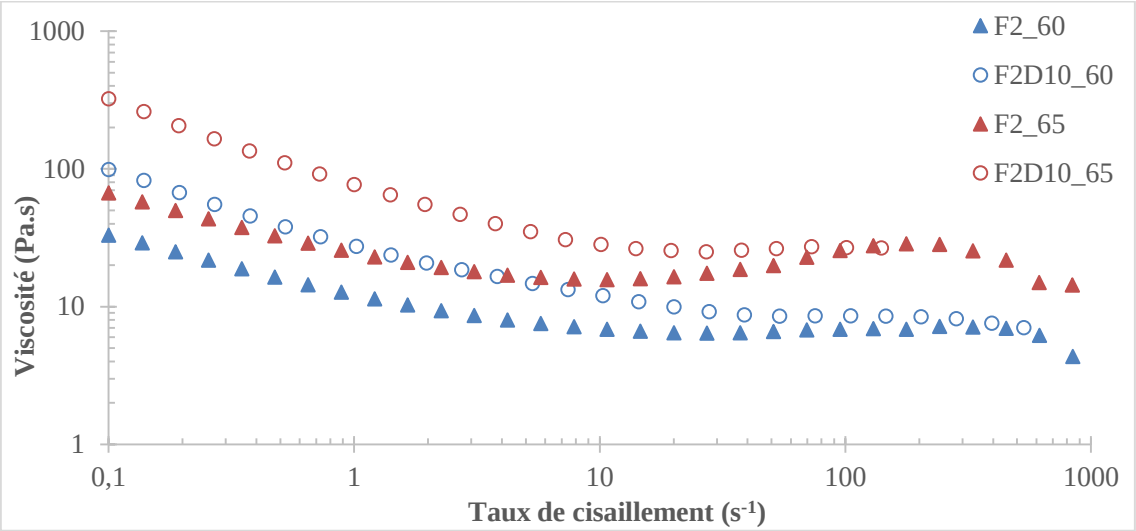


Figure 53 : Formulation avec charge (F2D10) et sans charge (F2) : Influence de la substitution de particules de PVC par des particules de $CaCO_3$ sur la viscosité pour deux taux de charge global différents ϕ=60 et 65% (rhéologie Couette)

2.7.2 Rhéologie en fonction de la taille des charges minérales

Des particules de $CaCO_3$ de taille variable, notées D10, D15 et D40 ont été substituées (dans la même proportion de 47,6%) aux particules de PVC pour la formulation F2 à un taux de charge global voisin de 64%. Le diamètre médian (d_{50}) des particules des charges D10, D15 et D40 est respectivement 9 µm, 20 µm et 30 µm, et le diamètre pour lequel 98% des particules ont une taille inférieure au d_{98} est respectivement 50 µm, 96 µm et 130 µm. Les formulations sont ainsi nommées F2D10, F2D15 et F2D40.

La Figure 54 montre que la substitution par les plus fines particules de $CaCO_3$ (9 µm pour F2D10) aboutit comme indiqué au paragraphe précédent à une augmentation significative de la viscosité à basse vitesse de cisaillement.

La substitution par des particules plus grosses (20 µm pour F2D15 et 30 µm pour F2D40) aboutit au contraire à une diminution de viscosité et ce d'autant plus marquée que les particules sont plus grosses.

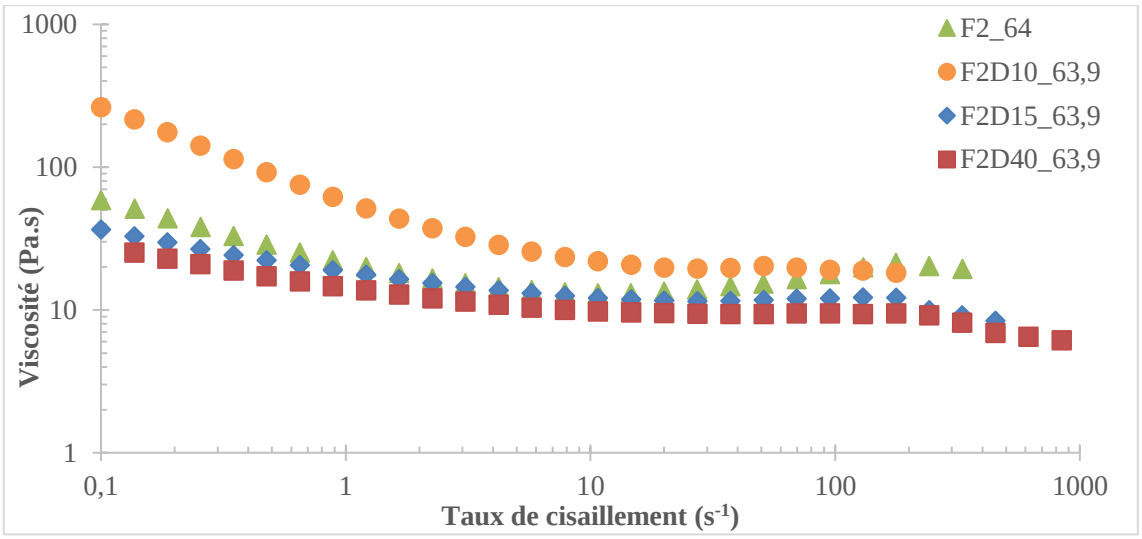


Figure 54 : Mesures rhéologiques pour les formulations F2, F2D10, F2D15 et F2D40 pour un taux de charge global ϕ≈64% (rhéologie Couette)

De plus, la Figure 54 montre que, quelle que soit la taille des particules de $CaCO_3$, le pic de dilatance observé pour la formulation F2 disparaît.

Ces observations peuvent être interprétées à la lumière de la Figure 28. La substitution par des particules de $CaCO_3$ de taille supérieure (20 µm et 30 µm) revient à introduire une seconde population distincte de particules et donc à une diminution de viscosité.

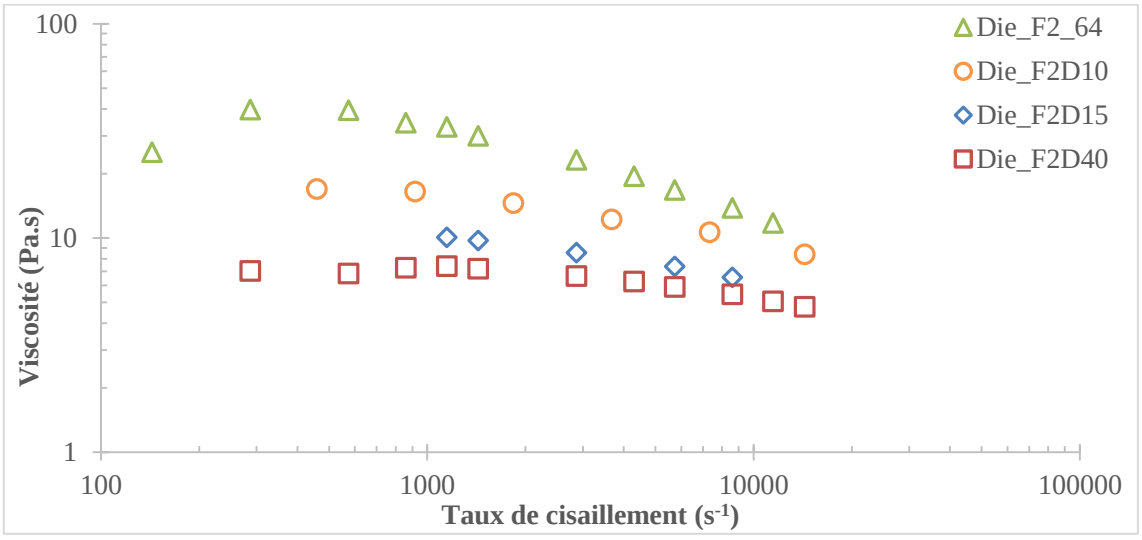


Figure 55 : Mesures rhéologiques au rhéomètre capillaire D=0,93 mm pour les formulations F2, F2D10, F2D15 et F2D40 pour un taux de charge global ϕ≈64%

Les formulations F2, F2D10, F2D15 et F2D40 ont aussi été étudiées au rhéomètre capillaire avec un diamètre de 0,93 mm. La Figure 55 montre les courbes de viscosité obtenues en fonction du taux de cisaillement sur une plage supérieure à celle du rhéomètre de Couette. La formulation sans charge F2 est la plus visqueuse et la viscosité des formulations comportant des charges $CaCO_3$ est d'autant plus faible que la taille des charges est importante (un facteur 3 avec la formulation comportant les particules les plus grosses (F2D40)). Ce comportement appuie l'interprétation mentionnée au paragraphe précèdent.

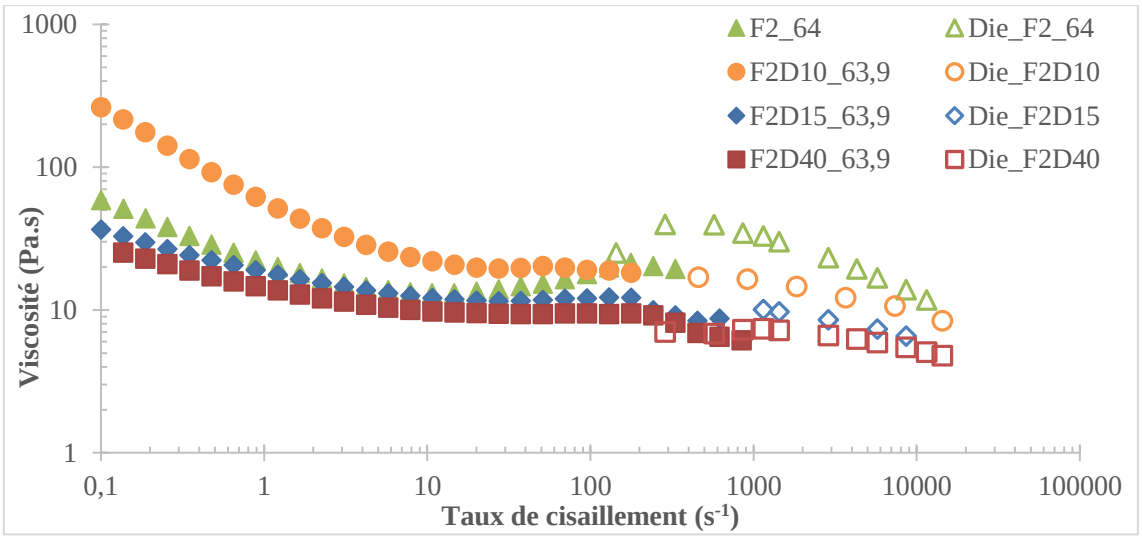


Figure 56 : Mesures rhéologiques au rhéomètre de Couette (symboles pleins) et au rhéomètre capillaire D=0,93 mm (symboles vides) pour la formulation de plastisol F2 et les formulations avec substitution de particules de PVC par des particules de $CaCO_3$ de taille variable

La Figure 56 rassemble les courbes de viscosité obtenues à la fois en rhéologie Couette et en rhéologie capillaire. Les courbes de viscosité des quatre formulations présentent ici aussi une bonne concordance. Le pic de dilatance disparait pour toutes les formulations chargées en $CaCO_3$ comme indiqué à la Figure 53.

2.7.3 Influence du taux global de charges (PVC+$CaCO_3$) à proportion constante entre les deux types de charges

Le taux de charge global (PVC + $CaCO_3$ (D10=9 µm)) a été varié entre 60% et 65% en conservant toujours le même rapport entre particules de PVC et particules de $CaCO_3$ (47,6%). La Figure 57 montre une augmentation régulière de la viscosité dans tout le domaine de vitesses de cisaillement.

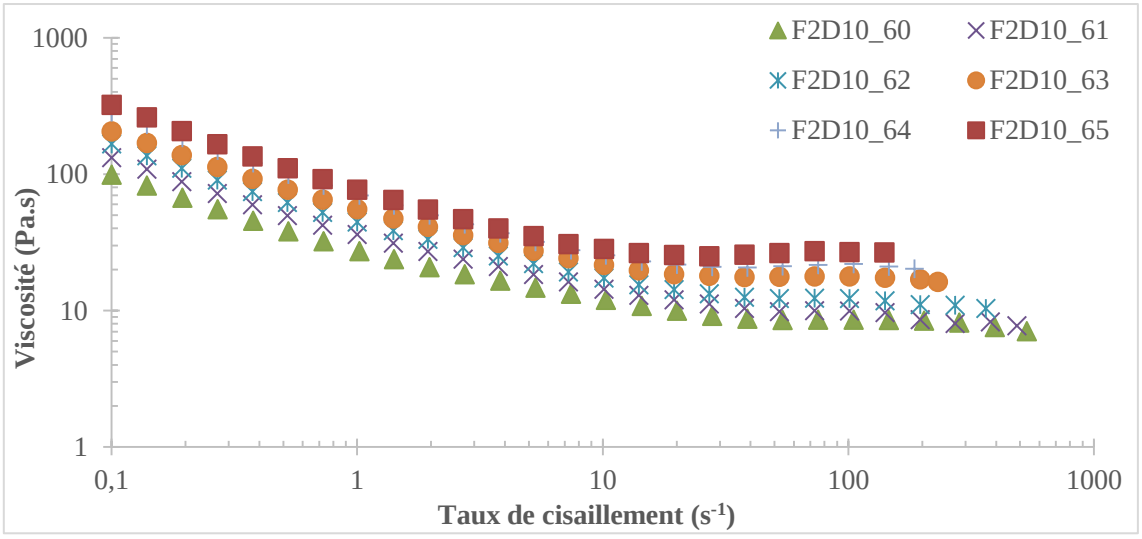


Figure 57 : Influence de la fraction volumique globale sur la viscosité de formulations F2D10

La substitution de particules de PVC par des particules de $CaCO_3$ permet de retarder l'apparition du pic de dilatance à des taux de particules plus élevés : pour la formulation F2, qui ne comporte que des particules de PVC, le pic de dilatance est présent pour un taux de particules de 60,8% (Figure 50) alors que pour la formulation comportant du carbonate de calcium, le pic de dilatance n'est discernable qu'à un taux de particules de 64%.

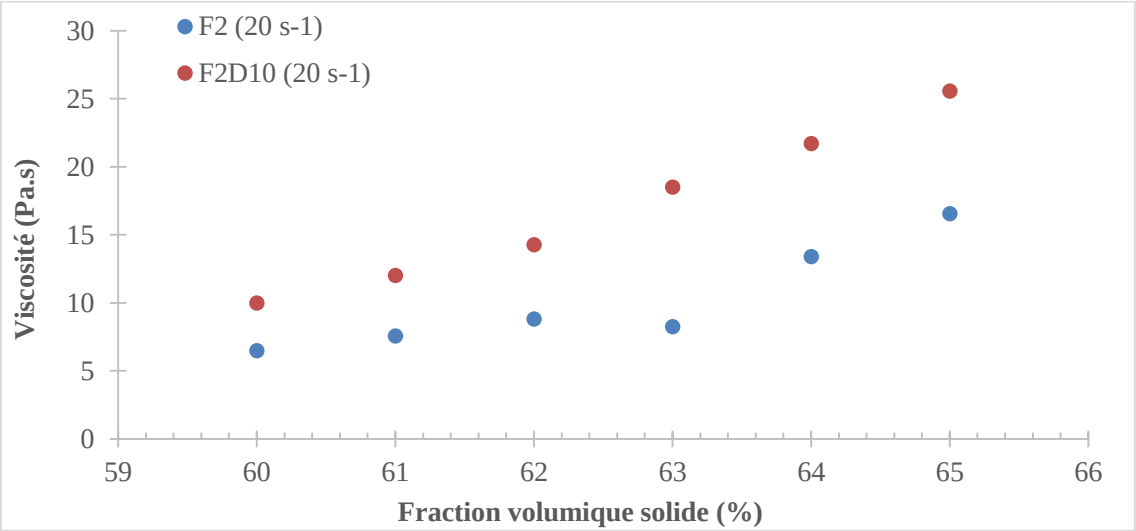


Figure 58 : Évolution comparée de la viscosité des formulations F2 et F2D10 à 20 s^{-1}

Au voisinage du palier Newtonien (20 s^{-1}) la viscosité de la formulation F2 ne comportant pas de charges minérales augmente moins rapidement en fonction de la fraction volumique que la formulation F2D10 qui comporte des charges $CaCO_3$.

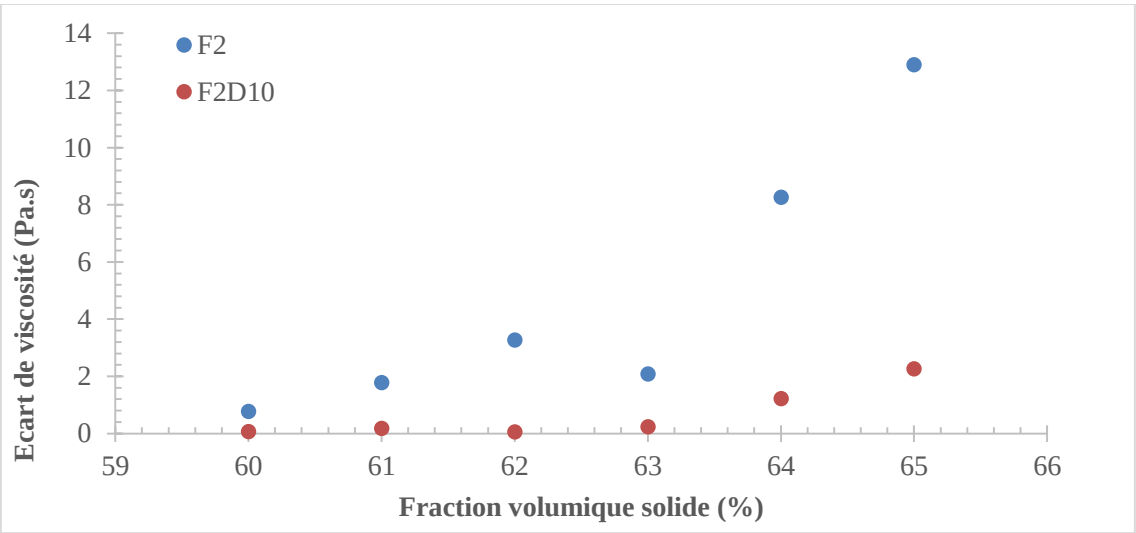


Figure 59 : Écart de viscosité entre le pic de dilatance et le plateau Newtonien pour les formulations F2 et F2D10

La Figure 59 met clairement en évidence la suppression du pic de dilatance par l'ajout de charges $CaCO_3$ pour une fraction volumique solide supérieure à 63%.

2.7.4 Influence du ratio particules de PVC/particules de $CaCO_3$

La Figure 60 montre la courbe de viscosité de la formulation F2D40 à 64% de fraction volumique solide globale, avec différents ratio de PVC / charge minérale (ratio=ϕ_{PVC}/ϕ_{charge}). Le comportement rhéologique global reste le même pour ce genre de mélange, comme souligné en Figure 56. Une faible variation est notée, qui peut être expliquée par la différence des distributions de tailles des deux types de particules.

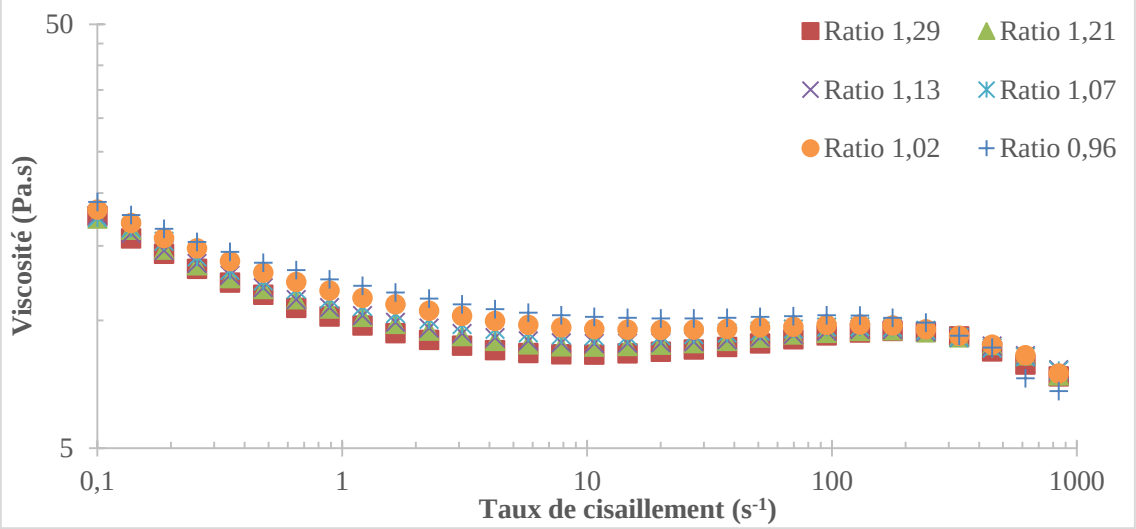


Figure 60 : Influence du ratio PVC/charge pour la formulation F2D40 à ϕ=64%

Le pic de dilatance est d'autant plus faible que la proportion de charge minérale est élevée (Figure 61).

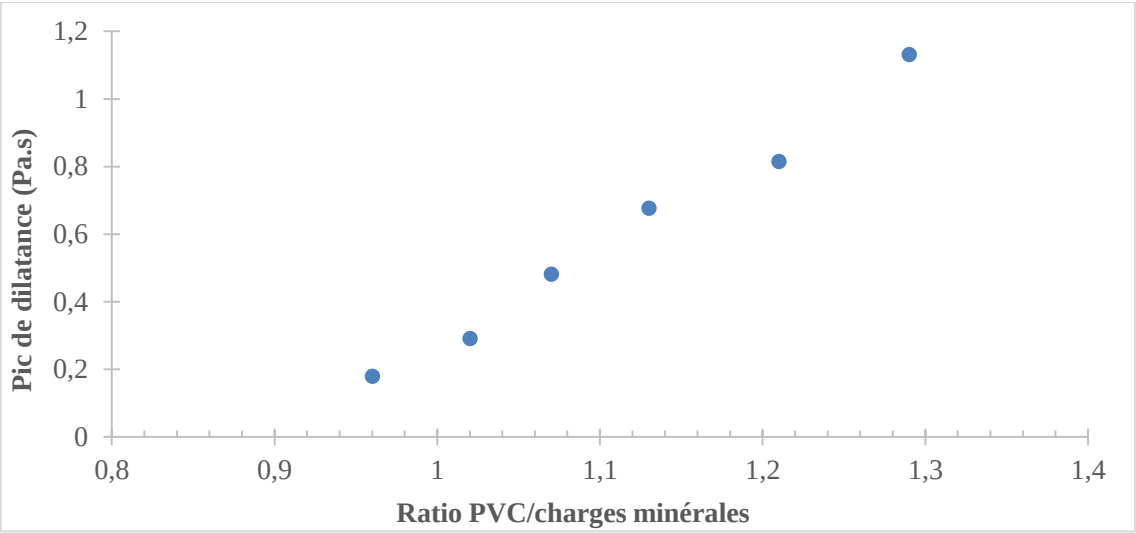


Figure 61 : Évolution du pic de dilatance en fonction du ratio entre les particules PVC et les charges minérales pour la formulation F2D40 à ϕ=64%

La viscosité à bas taux de cisaillement n'est pratiquement pas modifiée par la répartition entre les particules PVC et les charges minérales. Il en est de même au pic de dilatance. En revanche la viscosité au palier Newtonien varie plus significativement (Figure 62).

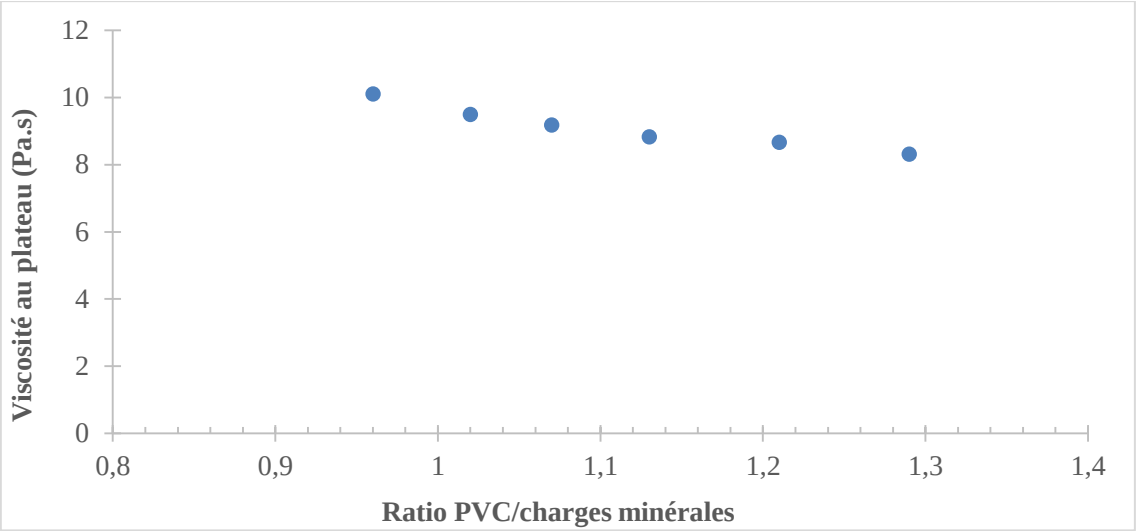


Figure 62 : Évolution de la viscosité au plateau Newtonien en fonction de la distribution de particules de PVC et de charges minérales pour la formulation F2D40 à ϕ=64%

Le fait de remplacer les particules de PVC en proportions variables par des particules de $CaCO_3$ de taille moyenne 30 µm n'a que peu d'incidence sur le comportement rhéologique. Ceci amène à penser que ce n'est pas la taille des particules élémentaires de PVC qui gouverne le comportement rhéologique, mais la taille des agglomérats (Figure 27 et Figure 28) qui est du même ordre de grandeur que la taille des particules de $CaCO_3$.

Pour vérifier si cela est le cas, une mesure de rhéologie optique a été faite sur F2 à 63% jusqu'à des taux de cisaillement de 700 s^{-1}.

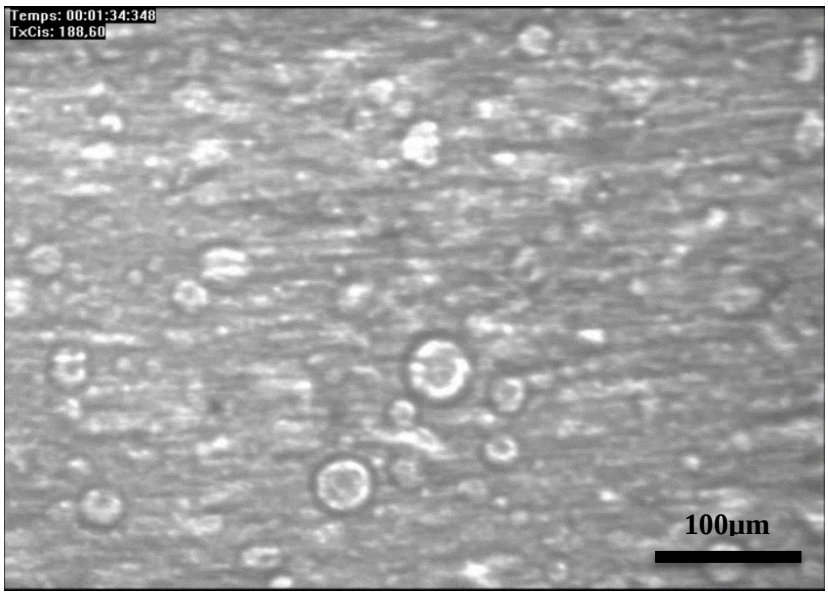


Figure 63 : Image de la rhéologie optique de F2 à ϕ=63% à 188s^{-1}

Ce test est fait entre deux plateaux parallèles transparents en silice fondue de 40 mm de diamètre, ce qui permet d'observer, à l'aide d'une caméra, la pâte placée entre ces deux plateaux. Ceux-ci peuvent tourner en sens opposé, ainsi un plan de vitesse nulle existe (réglable) dans lequel les particules de la pâte sont ralenties voire immobiles tout en étant cisaillées.

La Figure 63 montre une capture de cette mesure à un taux de cisaillement de 188 s^{-1}, (plan de vitesse nulle). Les plus grosses particules ou agglomérats de PVC semblent avoir une taille moyenne de 40 µm, comme celle de la charge D40, et ces particules ne sont pas détruites par l'écoulement.

2.7.5 La rhéologie élongationnelle des formulations avec charges minérales

Les corrections de pression d'entrée des mesures en rhéométrie capillaire (D=0,50 mm), présentées à la Figure 64, sont utilisées ici pour déduire la rhéologie élongationnelle, comme décrit au paragraphe 2.5.4.

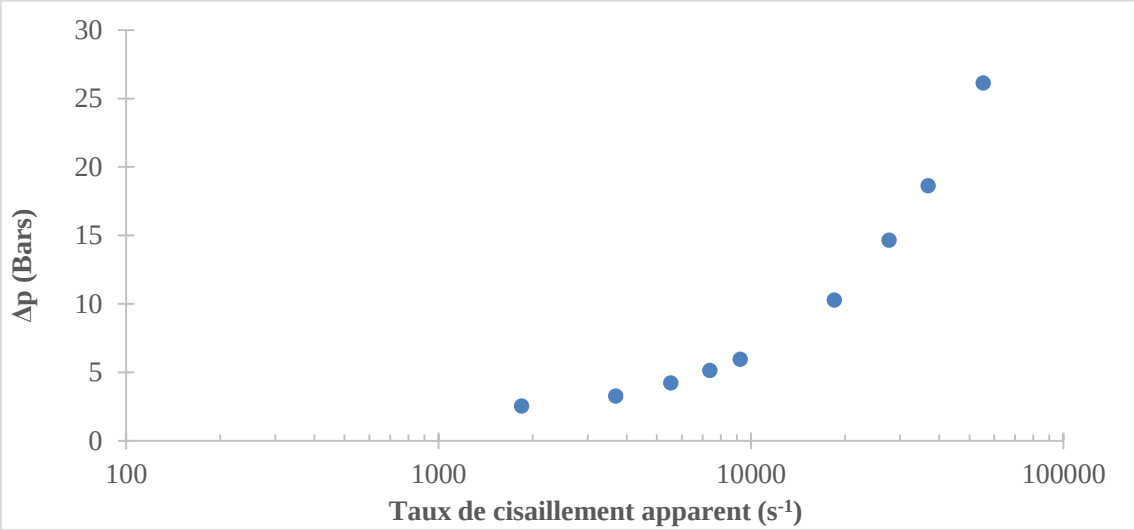


Figure 64 : Corrections de pression d'entrée en fonction du taux de cisaillement aval, avec le capillaire D=0,50 mm pour F2D40 à ϕ=64%

À la Figure 65, la rhéologie élongationnelle est comparée à la rhéologie en cisaillement (Couette et capillaire). La rhéologie élongationnelle est à nouveau très importante mais le rapport avec la rhéologie en cisaillement est moins élevé que pour la formulation F2 (20 contre 40. Ce facteur est toutefois toujours bien supérieur au facteur 3 observé par Trouton (1906) pour les polymères thermoplastiques.

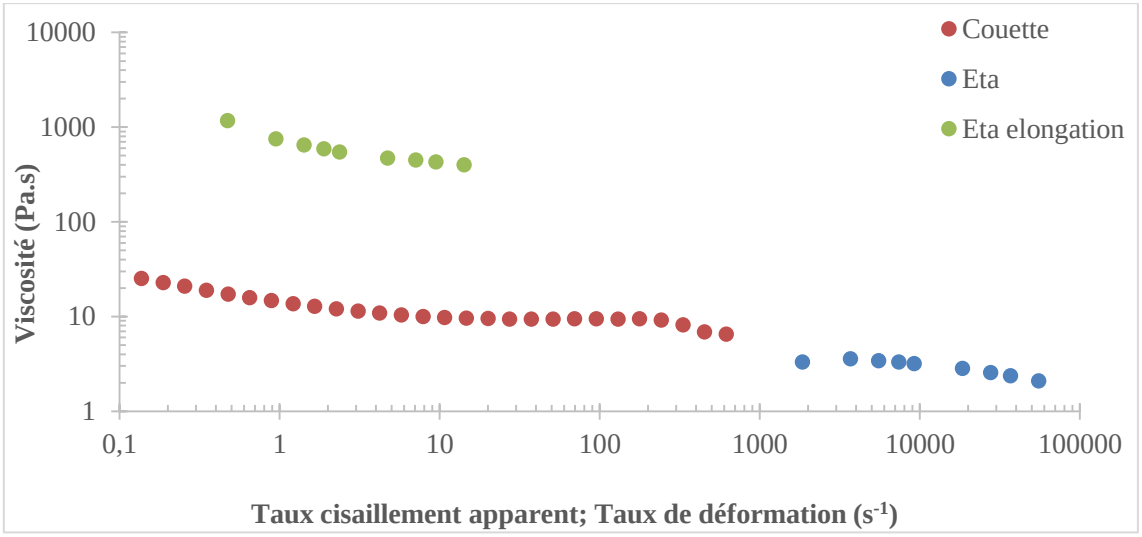


Figure 65 : Mesures rhéologiques au rhéomètre de Couette et au rhéomètre capillaire D=0,50 mm et la viscosité élongationnelle déduite des mesures capillaire pour F2D40 à ϕ=64%

2.8 La rhéologie des formulations industrielles

Après les formulations modèles, la rhéologie de la formulation industrielle évoquée dans l'introduction au Tableau 1 est étudiée. Elle est composée de résine PVC, de plastifiant, de charges $CaCO_3$ (d'un autre fournisseur) et d'adjuvants. Les mêmes mesures rhéologiques sont effectuées, au rhéomètre de Couette et au rhéomètre capillaire. La Figure 66 montre un comportement légèrement rhéofluidifiant en fonction du taux de cisaillement. La rhéologie en écoulement Couette et celle déduite des mesures capillaires montrent une cohérence des résultats, certes moins bonne que pour les formulations modèles. Il n'est pas possible d'affirmer l'existence d'un pic de dilatance.

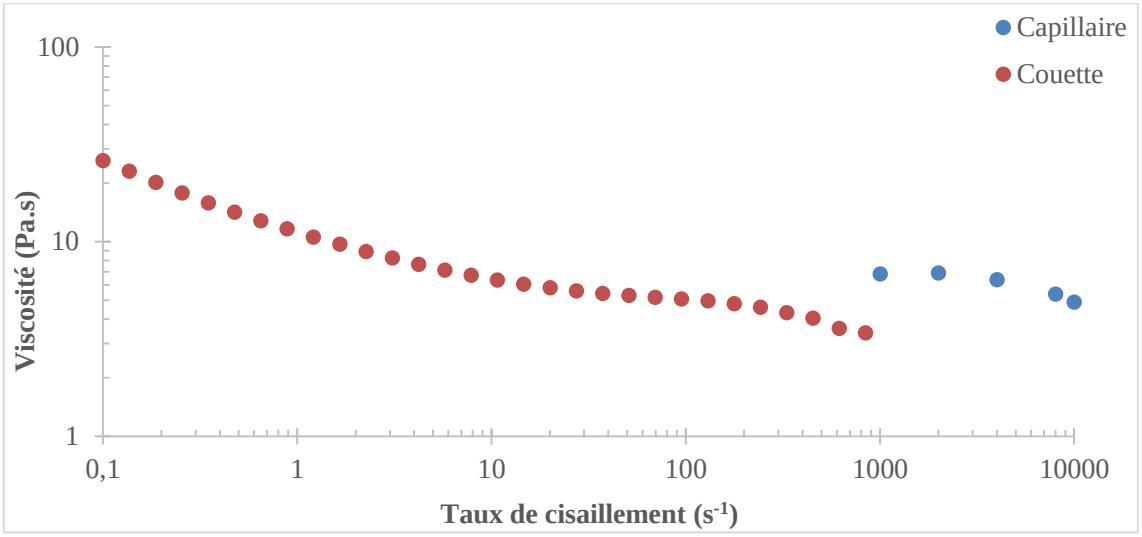


Figure 66 : Mesures rhéologiques au rhéomètre de Couette et capillaire D=0,93 mm pour la formulation industrielle de plastisol FWW à ϕ=63,6%

La rhéologie de la formulation industrielle est comparée à la rhéologie des formulations modèles décrites précédemment à des taux de charges à peu près équivalents à la Figure 67.

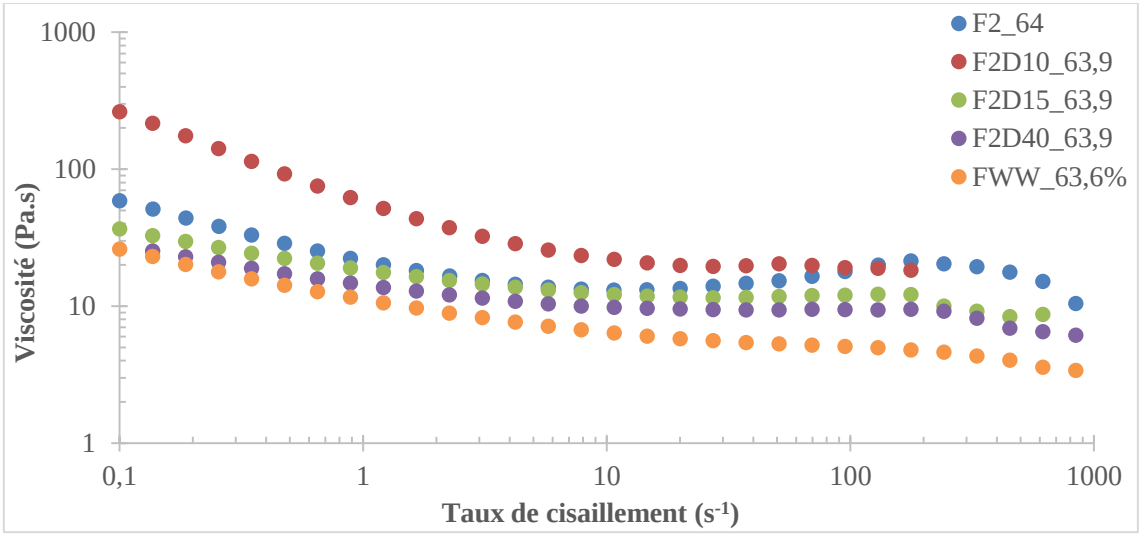


Figure 67 : Comparaison des mesures rhéologiques de la formulation industrielle FWW à ϕ=63,6% et des formulations modèles sans charge (F2 à ϕ=64%) et avec charge (F2D10, F2D15 et F2D40 à ϕ=63,9%)

Le comportement de la formulation industrielle FWW est comparable au comportement de la formulation F2D40, qui possède des charges minérales ayant la même taille moyenne. Les mesures effectuées sur les formulations modèles sont donc pertinentes et représentatives du comportement rhéologique des plastisols.

2.9 Conclusion du chapitre 2

La rhéologie de plusieurs formulations de plastisol composées de particules de PVC de taille et de distribution de taille différentes dans le même plastifiant (DINP) a été étudiée. Dans l'une de ces formulations, des charges minérales de carbonate de calcium de taille variable ont été substituées aux particules de PVC en conservant un rapport constant entre les charges minérales et les particules de PVC. L'utilisation d'un rhéomètre de Couette et d'un rhéomètre capillaire a permis de faire des mesures sur une gamme étendue de vitesses de cisaillement [0,1 à 10^5 s^{-1}].

Pour les formulations sans charge minérale, la rhéologie est très influencée par la taille et la distribution de taille des particules de PVC. Les résines multimodales présentent un comportement fortement pseudoplastique dans toute la gamme de vitesses de cisaillement étudiée et présentent un seuil de contrainte marqué aux faibles taux de cisaillement. Ce seuil de contrainte augmente avec le taux de particules de PVC. Les résines monomodales présentent un comportement faiblement pseudoplastique à basse vitesse de cisaillement suivi d'un palier Newtonien puis d'un pic de dilatance dont l'amplitude dépend du taux de particules. Une deuxième zone de comportement pseudoplastique est observée aux taux de cisaillement les plus élevées. Les résines bimodales présentent un comportement similaire, mais le pic de dilatance est moins marqué pour un taux de particules de PVC équivalent.

Pour les formulations de plastisol chargées, l'impact sur la rhéologie dépend de la taille des charges. Les particules de charge les plus fines augmentent significativement la viscosité aux faibles taux de cisaillement alors que des charges de plus grande taille diminuent la viscosité. Dans tous les cas l'addition de charges minérales supprime ou diminue très significativement le pic de dilatance.

Ces résultats sont cohérents avec la littérature sur les suspensions malgré le caractère très spécifique de ces suspensions telles que les particules de PVC de forme généralement sphérique, sensibles au plastifiant à température ambiante, et les particules de carbonate de calcium de forme fractale.

Les tendances actuelles dans le développement des formulations de plastisol pour l'enduction sont de diminuer le taux de plastifiant et d'augmenter le taux de charge minérale (moins chère que les résines PVC). Dans les dispositifs de couchage de type cylindre/racle, les taux de cisaillement sont très hétérogènes. C'est donc l'ensemble de la courbe de viscosité qui va déterminer l'efficacité de la formulation : l'absence de seuil de contrainte à bas gradient de cisaillement où l'absence de pic de dilatance aux gradients de cisaillement élevés.

Le développement d'une nouvelle formulation doit rechercher un compromis entre différentes exigences : diminuer la viscosité dans tout le domaine de taux de cisaillement en introduisant des charges minérales de taille respectable tout en évitant l'apparition de défauts inacceptables sur le revêtement de sol.

CHAPITRE 3

MODÉLISATION DES ÉCOULEMENTS DE PLASTISOL

3 Modélisation des écoulements de plastisol

3.1 Introduction

Les mesures rhéologiques du chapitre 0 ont révélé un comportement rhéologique singulier :

- une évolution non monotone de la viscosité en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ d'une part,
- l'influence singulière du diamètre du capillaire pour certaines formulations d'autre part.

L'écoulement dans le rhéomètre capillaire échappe aux modèles classiques Newtoniens ou pseudoplastiques. La relation débit-perte de charge qui est essentielle pour le dépouillement de la rhéométrie capillaire n'est donc plus explicite. La donnée importante est dans ce cas la courbe exprimant la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement. Un exemple d'une telle courbe est représenté à la Figure 68.

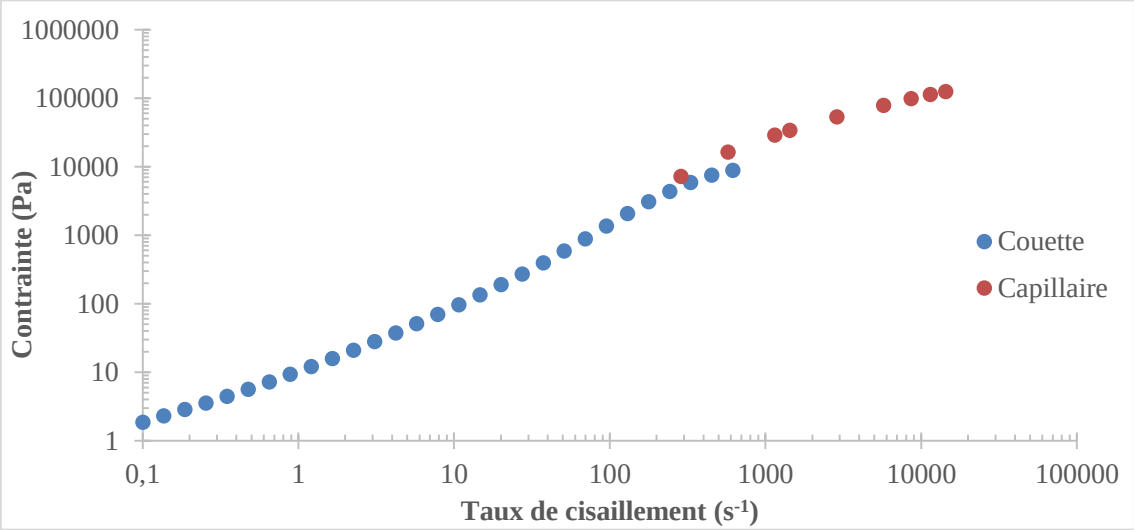


Figure 68 : Courbe de contrainte en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire (D=0,93mm) en fonction du taux de cisaillement pour la formulation F2 à ϕ=63,5%

Le dépouillement des résultats de la rhéométrie capillaire est effectué en utilisant le calcul numérique d'un écoulement de type Poiseuille tube. Cette méthode permet le calcul du champ de vitesse et du débit pour une loi de comportement non Newtonienne décrite par la courbe exprimant la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement issue de l'expérience (Figure 68). Le débit est alors une fonction non-linéaire de la perte de charge dans le capillaire. Cela permet de valider les corrections de Rabinowitsch puis de comparer les mesures de rhéologie pour différents diamètres de capillaire. Ce dernier point a été abordé au chapitre 0 et il a été montré que la courbe de viscosité obtenue en rhéologie capillaire pour un petit diamètre (D=0,50 mm) n'était pas superposable aux autres. La comparaison des débits expérimentaux et des débits calculés numériquement permet alors d'interpréter les résultats comme résultant d'un glissement à la paroi.

L'écoulement du plastisol entre le cylindre et la racle du procédé d'enduction est ensuite étudié. Pour modéliser ce procédé, les « Approximations de la Lubrification Hydrodynamique » (ALH) sont utilisées. Dans le cas Newtonien, elles permettent de calculer le profil de pression et l'écoulement dans un convergent ayant un petit entrefer en utilisant principalement l'expression du débit pour un écoulement de Poiseuille plan entrainé et la conservation de la masse. Lorsque le comportement n'est plus Newtonien, le débit (comme dans l'écoulement de Poiseuille tube) doit être calculé par unité de largeur en fonction du gradient de pression. Cette fonction n'est plus linéaire mais elle permet de calculer le profil de pression dans l'entrefer.

Ces résultats donnent accès à la gamme de taux de cisaillement rencontrée pour différents paramètres du procédé. L'objectif est de contribuer à la compréhension du fonctionnement du procédé et des phénomènes qui président à l'apparition du défaut de gouttes.

3.2 Retour sur la rhéologie capillaire

La relation débit-perte de charge est la clé de la rhéologie capillaire. Si cette relation est donnée par une formule explicite pour une loi de comportement de type Newtonien ou loi puissance, elle n'est déjà plus aussi simple pour une loi de type Carreau-Yasuda (1981) et pour les comportements rhéologiques identifiés au chapitre 0.

3.2.1 Le calcul d'un écoulement de Poiseuille tube

L'écoulement d'un liquide visqueux dans une conduite cylindrique de rayon R et sur une longueur L est considéré, avec une perte de charge Δp imposée aux extrémités de la conduite cylindrique. Le fluide suit une loi de comportement visqueuse généralisée de la forme :

$$\tau(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma})\,\dot{\gamma} \qquad (13)$$

La dissipation visqueuse est ici négligée. La fonction $\dot{\gamma} \longrightarrow \tau(\dot{\gamma})$ est supposée strictement croissante et on note τ^{-1} son inverse.

Des coordonnées polaires sont utilisées et la vitesse est supposée stationnaire et invariante par rotation et par translation en z. Le champ de vitesse $\vec{U}$, le tenseur des vitesses de déformation $\dot{\epsilon}$ et le tenseur des contraintes σ s'écrivent :

$$\vec{U} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ w(r) \end{bmatrix}; \qquad \dot{\epsilon} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma} \\ 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \end{bmatrix}; \qquad \sigma = \begin{bmatrix} -p & 0 & \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \\ 0 & -p & 0 \\ \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} & 0 & -p \end{bmatrix} \; avec\; \dot{\gamma} = \frac{dw}{dr}$$

Les équations d'équilibre s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} = 0 & \Longrightarrow & \dfrac{\partial p}{\partial r} = 0 \\ \dfrac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial \theta} = 0 & \Longrightarrow & \dfrac{\partial p}{\partial \theta} = 0 \\ \dfrac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \dfrac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \dfrac{\sigma_{rz}}{r} = 0 & \Longrightarrow & \dfrac{\partial p}{\partial z} = \dfrac{d}{dr}(\sigma_{rz}) + \dfrac{1}{r}\sigma_{rz} \end{cases}$$

$avec\ \sigma_{rz} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$. Il en découle :

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(r\sigma_{rz}) = -\frac{\Delta p}{L}$$

Et par intégration :

$$\sigma_{rz} = -\frac{r}{2}\frac{\Delta p}{L} + \frac{A}{r}$$

La contrainte étant finie en $r = 0$, on a :

$$\tau = -\frac{r}{2}\frac{\Delta p}{L} \qquad (14)$$

Dans le cas Newtonien $\tau = \eta\dot{\gamma}$ et il est déduit :

$$\frac{dw}{dr} = -\frac{r}{2}\frac{\Delta p}{\eta L}$$

Ce qui conduit en cas de non glissement à la paroi ($u(R) = 0$) aux expressions classiques :

$$w(r) = \left(\frac{\Delta p}{4\eta L}\right)(R^2 - r^2)$$

$$Q = \left(\frac{\pi \Delta p}{8\eta L}\right)R^4$$

C'est cette dernière étape qui est faite numériquement par la suite. En reprenant l'équation (14), il vient :

$$\frac{dw}{dr} = \tau^{-1}\left(-\frac{r}{2}\frac{\Delta p}{L}\right) = -\tau^{-1}\left(\frac{r}{2}\frac{\Delta p}{L}\right)$$

Et par intégration :

$$w(r) - w(0) = -\int_0^r \tau^{-1}\left(\frac{r}{2}\frac{\Delta p}{L}\right)dr$$

La quantité $w(0)$ est déterminée pour satisfaire la condition de non glissement ($w(R) = 0$) :

$$w(0) = \int_0^R \tau^{-1}\left(\frac{r}{2}\frac{\Delta p}{L}\right) dr$$

Ce qui conduit à :

$$w(r) = \int_r^R \tau^{-1}\left(\frac{r}{2}\frac{\Delta p}{L}\right) dr$$

La fonction τ^{-1} est calculée numériquement par interpolation des valeurs expérimentales, (Figure 68). Il est donc possible de calculer numériquement le débit tant que la contrainte à la paroi est plus petite que la contrainte maximale mesurée expérimentalement. Cette stratégie numérique, qui est une aide au dépouillement des mesures rhéologiques, est d'abord testée sur la formulation F2 du chapitre 0.

3.2.2 Application à la formulation F2

La Figure 69 rappelle la courbe de viscosité obtenue au chapitre 0 pour un taux de particules PVC de 63,5%, à la fois en rhéologie Couette et en rhéologie capillaire avec 3 diamètres de 0,50, 0,93 et 1,39 mm.

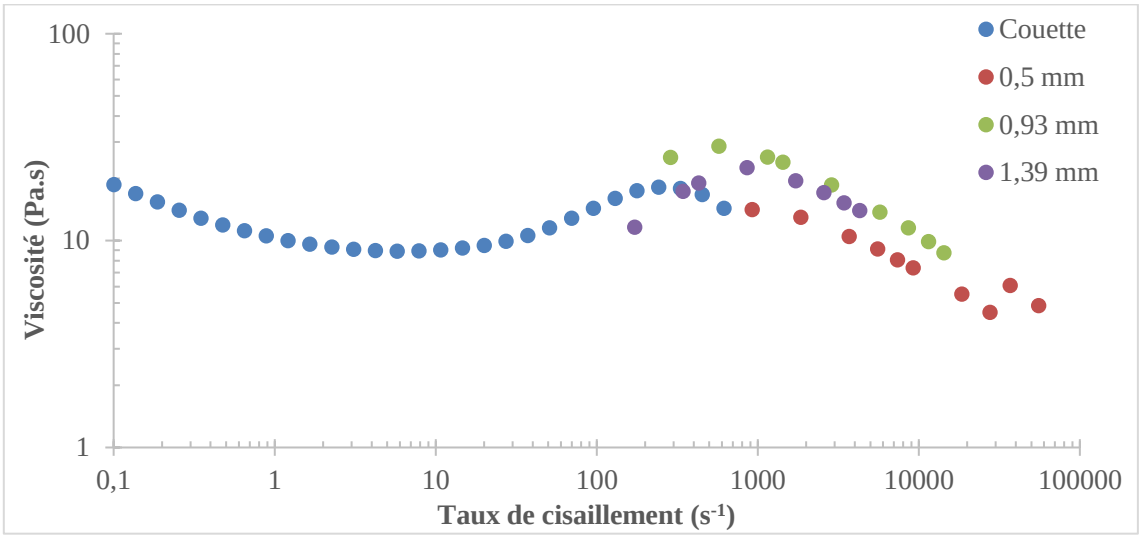


Figure 69 : Courbe de viscosité en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour 3 diamètres (D=0,5 ; 0,93 et 1,39 mm) en fonction du taux de cisaillement pour la formulation F2 à ϕ=63,5%

La Figure 70 montre la courbe de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement mesurée en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour les 3 diamètres de capillaire (0,50 ; 0,93 et 1,39 mm).

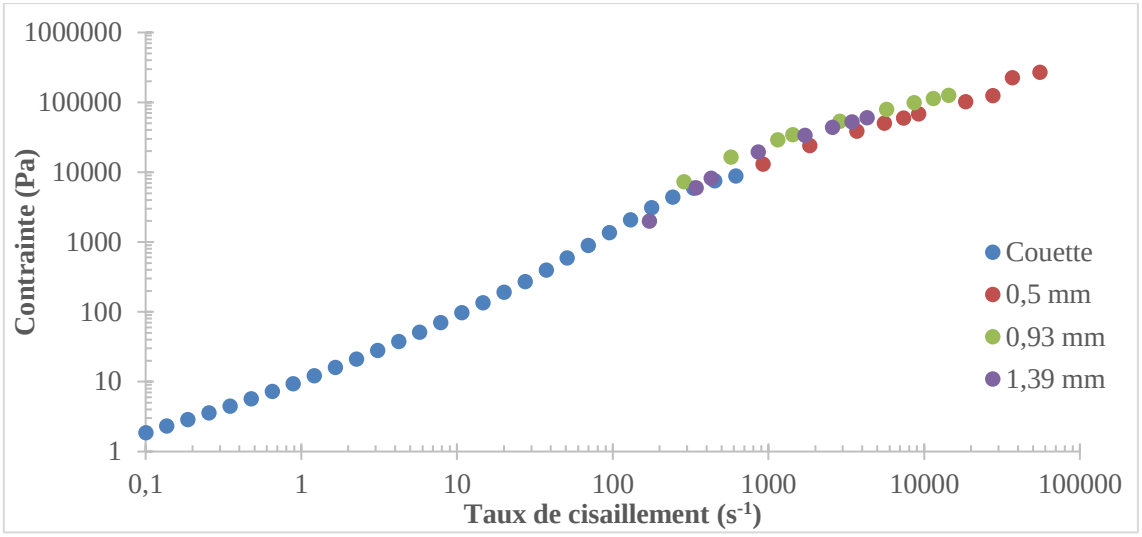


Figure 70 : Courbe de contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la formulation F2 à ϕ=63,5%en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour 3 diamètres (D=0,5 ; 0,93 et 1,39mm)

En utilisant la méthode de calcul présentée au paragraphe précédent, le débit en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi est recalculé à partir des données expérimentales obtenues en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour chaque diamètre, (Figure 71).

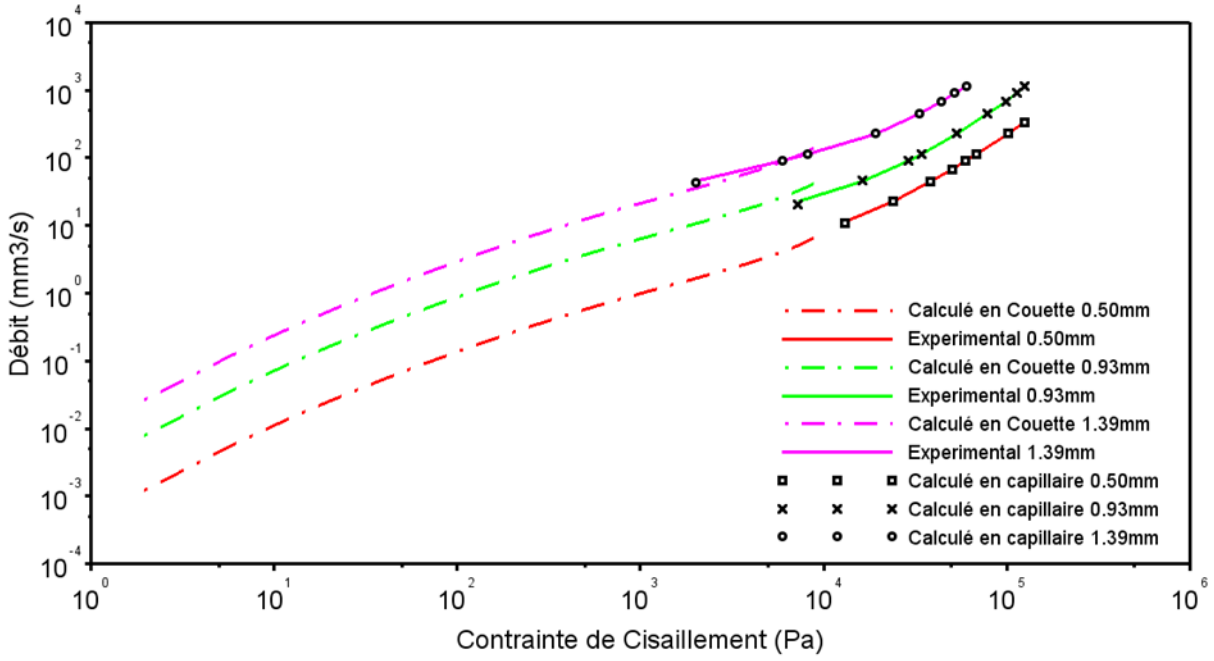


Figure 71 : Débit en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi pour F2 à ϕ=63,5%, (—) : courbes expérimentales capillaires pour les 3 diamètres ; (— · —) : débits capillaires recalculés pour chaque diamètre à partir des données Couette ; débits recalculés pour un diamètre de (□) : 0,50 mm, (×) : 0,93 mm et (○) : 1,39 mm à partir des données rhéologiques capillaires de la Figure 69

La Figure 71 compare les courbes d'écoulement expérimentales aux débits recalculés. Une bonne superposition est observée entre les débits expérimentaux et les débits recalculés pour chaque diamètre et une continuité satisfaisante avec les débits calculés en utilisant seulement la

rhéologie Couette. Cela montre que pour chaque diamètre de capillaire, pris indépendamment les uns des autres, il y a une bonne cohérence entre le calcul et les résultats expérimentaux. L'objectif est maintenant de comparer entre elles les rhéologies mesurées pour les différents diamètres de capillaire, (Figure 69).

La Figure 72 superpose plusieurs courbes d'écoulements expérimentales ou numériques pour le diamètre 0,93 mm :

- (—) : débits expérimentaux obtenus avec le diamètre de 0,93 mm
- (×) : débits recalculés pour un diamètre 0,93 mm à partir de la rhéologie capillaire obtenue avec le diamètre 0,93 mm
- (○) : débits recalculés pour un diamètre 0,93 mm à partir de la rhéologie capillaire obtenue avec le diamètre 1,39 mm

Ces trois résultats sont pratiquement superposables, ce qui est en accord avec les résultats de la Figure 69. Cela montre que les rhéologies obtenues avec les diamètres de capillaire 0,93 et 1,39 mm sont cohérentes entre elles. Il en va différemment de la rhéologie obtenue avec le capillaire de diamètre 0,50 mm.

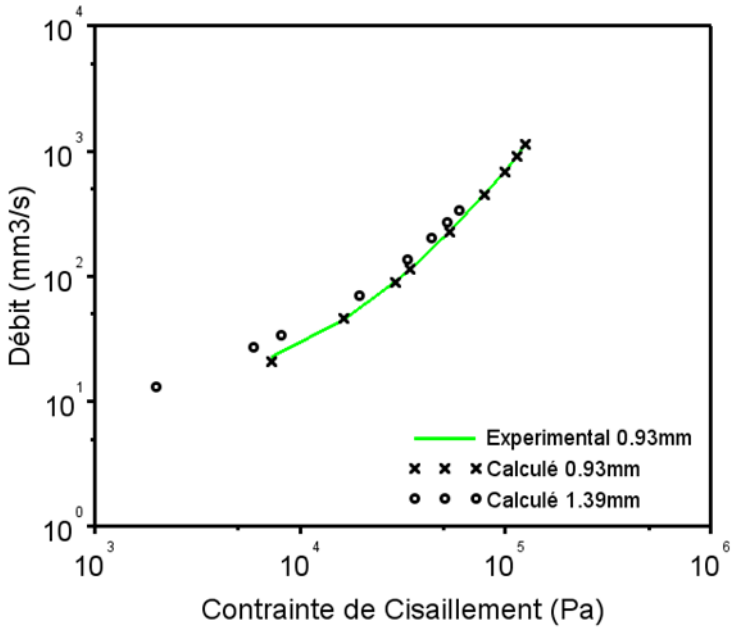


Figure 72 : Courbe d'écoulement expérimentale obtenue en capillaire pour un diamètre 0,93 mm comparée à la courbe des débits calculés à partir de la rhéologie capillaire pour un diamètre 0,93 mm et 1,39 mm, pour F2 à ϕ=63,5%,

La Figure 73 superpose plusieurs courbes d'écoulements expérimentales ou numériques pour le diamètre 0,50 mm :

- (—) : débits expérimentaux obtenus avec le diamètre de 0,50 mm

- (□) : débits recalculés pour un diamètre 0,50 mm à partir de la rhéologie capillaire obtenue avec le diamètre 0,50 mm
- (×) : débits recalculés pour un diamètre 0,50 mm à partir de la rhéologie capillaire obtenue avec le diamètre 0,93 mm

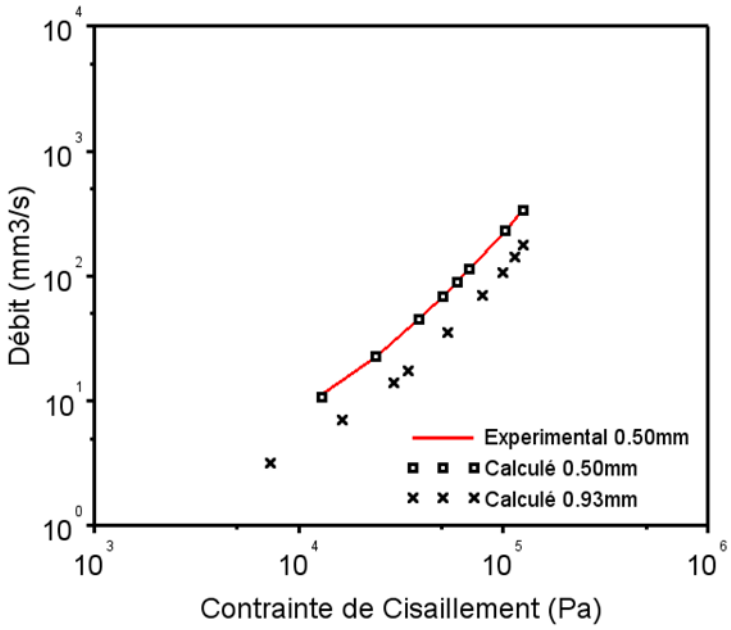


Figure 73 : Courbe d'écoulement expérimentale obtenue en capillaire pour un diamètre 0,50 mm comparée à la courbe des débits calculés à partir de la rhéologie capillaire pour un diamètre 0,50 mm et 0,93 mm, pour F2 à ϕ=63,5%,

Dans ce cas, la courbe expérimentale (D=0,50 mm) est superposable avec la courbe numérique obtenue en utilisant la rhéologie tirée de ces résultats. Par contre la courbe expérimentale (D=0,50 mm) est nettement au-dessus de la courbe calculée en utilisant la rhéologie obtenue avec le diamètre 0,93 mm, ce qui révèle l'existence d'un glissement V_g que l'on peut quantifier par :

$$V_g = \frac{Q_{experimental} - Q_{calculé}^{0,93}}{\pi R_c^2}$$

Avec $Q_{experimental}$ le débit mesuré pour un diamètre 0,50 mm, $Q_{calculé}^{0,93}$ le débit calculé pour un diamètre 0,50 mm en utilisant la rhéologie obtenue pour un diamètre 0,93 mm et R_c le rayon du capillaire.

Il a été supposé que la vitesse de glissement V_g est constante tout le long du capillaire, c'est-à-dire qu'elle est indépendante de la pression.

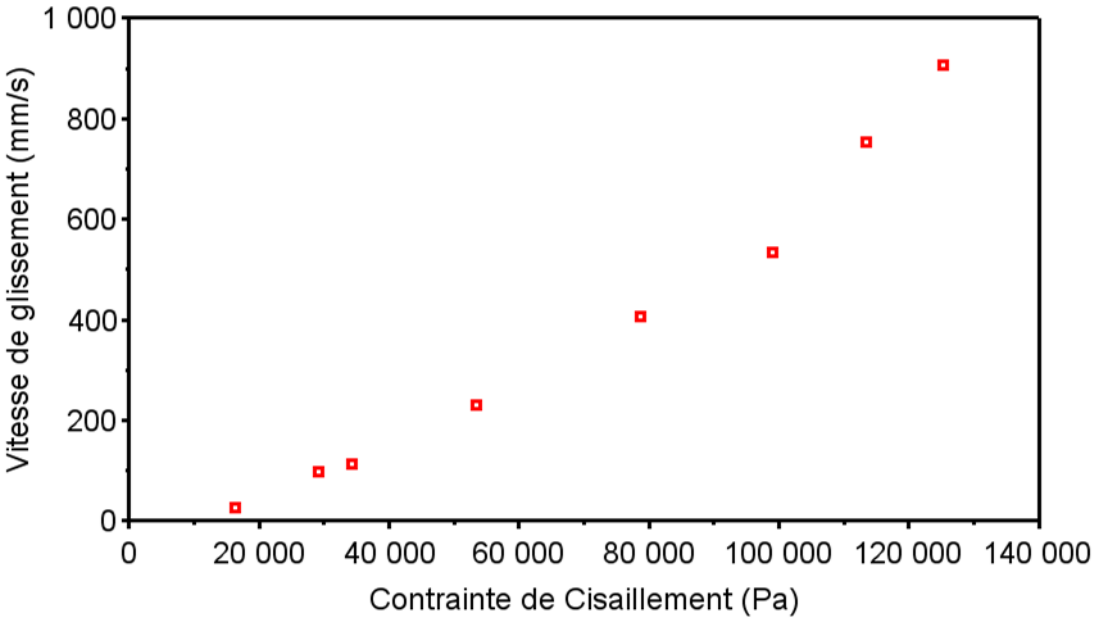


Figure 74 : Vitesse de glissement en fonction de la contrainte de cisaillement au diamètre 0,50 mm pour F2 à ϕ=63,5%

La Figure 74 montre l'évolution de cette vitesse de glissement en fonction de la contrainte de cisaillement calculée à partir des données de diamètre de capillaire 0,50 mm. Plus la contrainte de cisaillement augmente, plus la vitesse de glissement est importante.

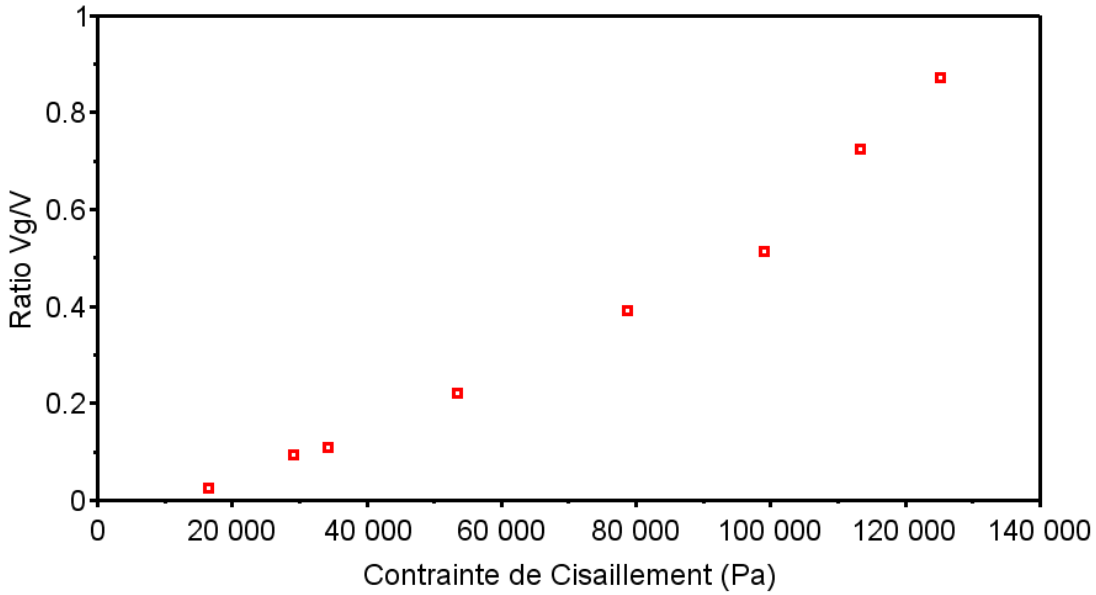


Figure 75 : Ratio de la vitesse de glissement (diamètre 0,50 mm) sur la vitesse moyenne en fonction de la contrainte de cisaillement pour F2 à ϕ=63,5%

La Figure 75 compare la vitesse de glissement calculée dans le capillaire à la vitesse moyenne :

$$\frac{V_g}{\bar{V}} = \frac{Q_{experimental} - Q_{calculé}^{0,93}}{\pi R_c^2} * \frac{\pi R_{piston}^2}{Q_{experimental}}$$

3.2.3 Exemple de la formulation F2D40

La même méthode est appliquée à la formulation F2D40. La Figure 76 rappelle les courbe de viscosités de la formulation F2 avec des charges minérales de diamètre moyen 30 microns à la fois en rhéologie Couette et en rhéologie capillaire pour 3 diamètres de 0,50 ; 0,93 et 1,39 mm.

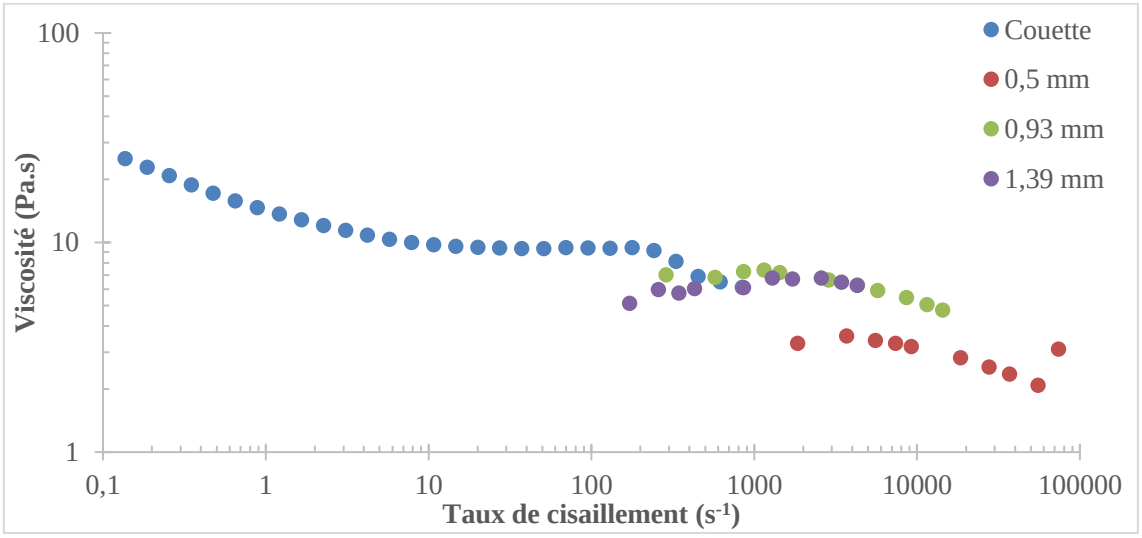


Figure 76 : Courbe de viscosité en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour 3 diamètres (D=0,5 ; 0,93 et 1,39 mm) en fonction du taux de cisaillement pour la formulation F2D40 à ϕ=63,9%

À la Figure 77, comme précédemment, les courbes d'écoulement expérimentales sont comparées aux débits recalculés en utilisant à la fois la rhéologie Couette et la rhéologie capillaire. Une bonne superposition est aussi observée entre les débits expérimentaux et les débits recalculés pour chaque diamètre. La continuité avec les débits calculés en utilisant seulement la rhéologie Couette est moins bonne que pour la formulation F2, mais reste satisfaisante. Cela montre à nouveau que pour chaque diamètre de capillaire, pris indépendamment les uns des autres, il y a une bonne cohérence entre le calcul et les résultats expérimentaux.

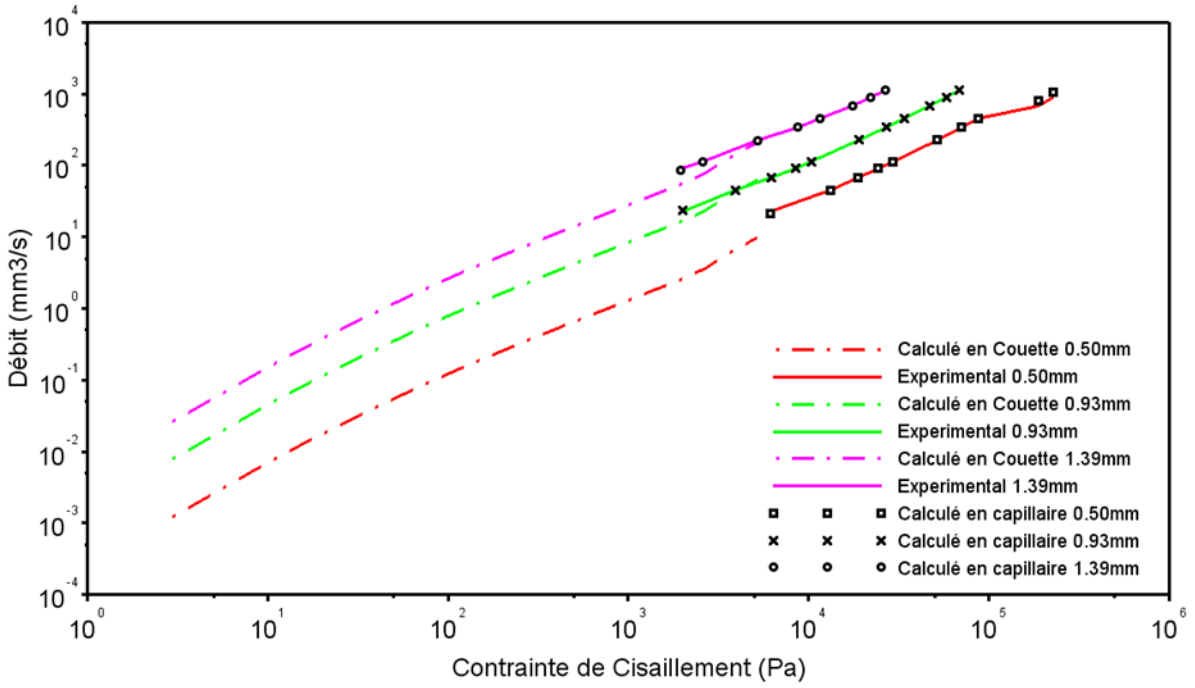


Figure 77 : Débit en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi pour F2D40 à ϕ=63,9%, (—) : courbes expérimentales capillaires pour les 3 diamètres ; (— · —) : débits capillaires recalculés pour chaque diamètre à partir des données Couette ; débits recalculés pour un diamètre de (□) : 0,50 mm, (×) : 0,93 mm et (○) : 1,39 mm à partir des données rhéologiques capillaires de la Figure 76

Aux Figure 78 et Figure 79, les mêmes comparaisons qu'aux Figure 72 et Figure 73 sont effectuées.

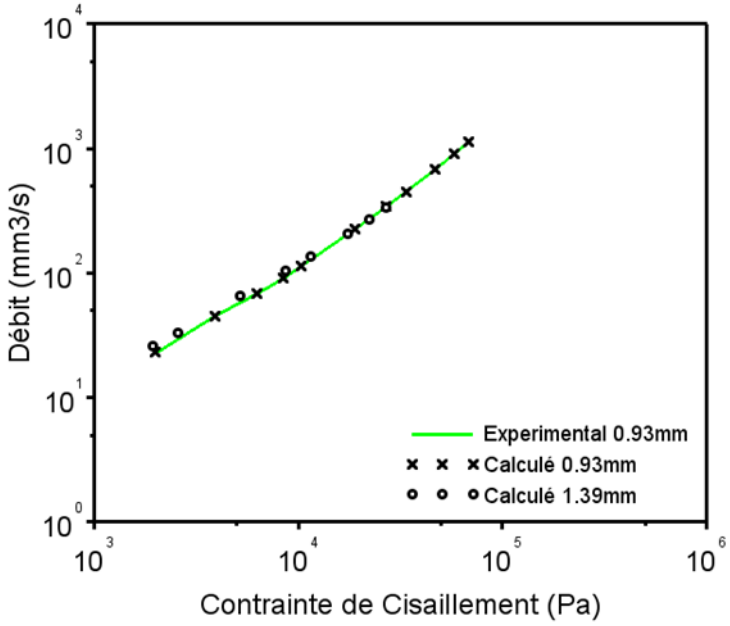


Figure 78 : Courbe d'écoulement expérimentale obtenue en capillaire pour un diamètre 0,93 mm comparée à la courbe des débits calculés à partir de la rhéologie capillaire pour un diamètre 0,93 mm et 1,39 mm, pour F2D40 à ϕ=63,9%

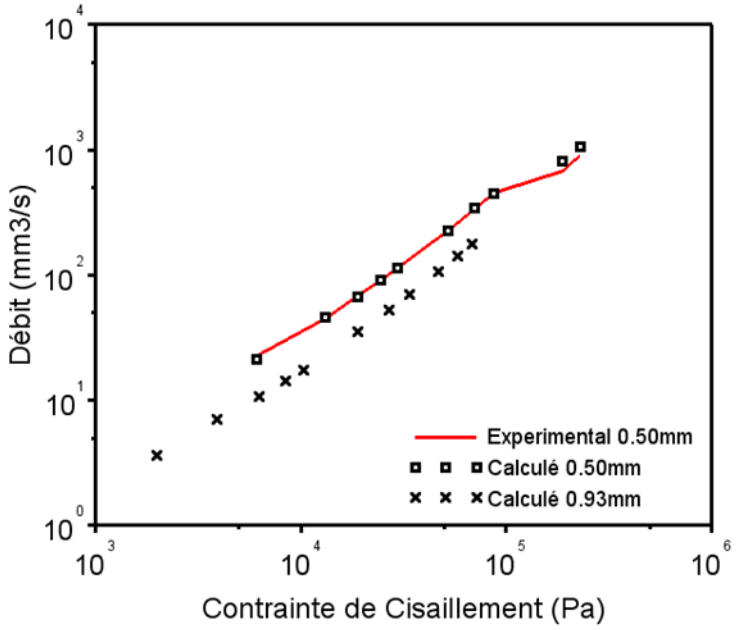


Figure 79 : Courbe d'écoulement expérimentale obtenue en capillaire pour un diamètre 0,50 mm comparée à la courbe des débits calculés à partir de la rhéologie capillaire pour un diamètre 0,50 mm et 0,93 mm, pour F2D40 à ϕ=63,9%

Une bonne cohérence est observée entre les rhéologies obtenues avec les diamètres 0,93 et 1,39 mm. Par contre, un comportement singulier est à nouveau observé pour le diamètre 0,50 mm. Celui-ci est interprété comme une vitesse de glissement qui est montrée dans la Figure 80, en comparaison à celle de la formulation F2.

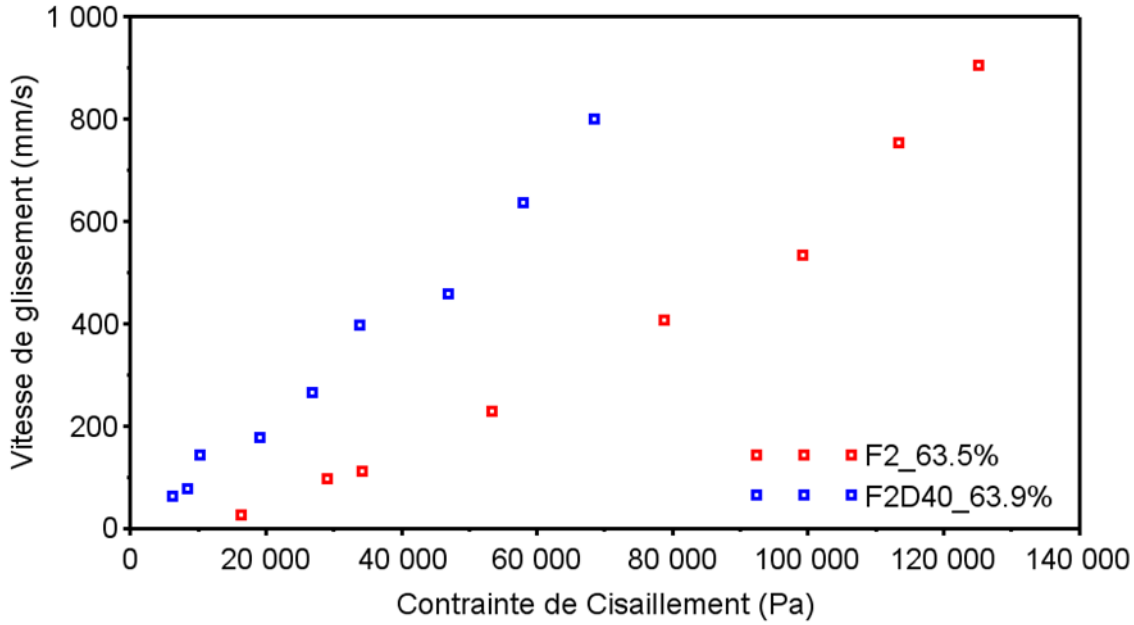


Figure 80 : Vitesse de glissement en fonction de la contrainte à la paroi pour F2 à ϕ=63,5% et F2D40 à ϕ=63,9%

La formulation F2D40 chargée montre une vitesse de glissement plus grande que F2 non chargée. Par contre le rapport entre la vitesse de glissement et la vitesse moyenne de l'écoulement est à peu près équivalente pour les deux formulations (Figure 81).

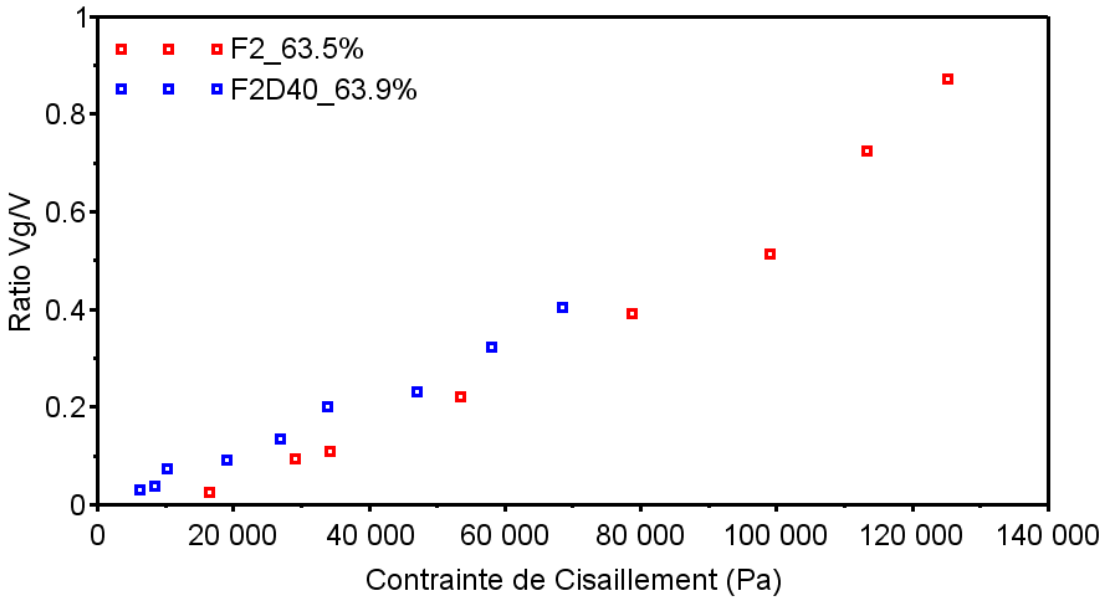


Figure 81 : Ratio de la vitesse de glissement sur la vitesse moyenne en fonction de la contrainte de cisaillement pour F2 à ϕ=63,5% et F2D40 à ϕ=63,9%

Compte tenu de la dimension de l'entrefer entre la racle est le cylindre, il est tout à fait possible que ce phénomène de glissement ait lieu lors de l'enduction. Cependant, le fait que l'entrefer varie est à prendre en compte, ce qui complique les interprétations.

3.3 Application à l'écoulement sous la racle

Après l'étude numérique de la rhéologie des formulations F2 et F2D40, ces résultats sont appliqués à l'écoulement sous la racle, en ne prenant pas en compte le glissement. En effet la prise en compte d'un glissement entre le plastisol et la racle est complexe pour plusieurs raisons :

- la dimension de l'écoulement varie entre l'entrée et la sortie de la racle.
- La contrainte de cisaillement n'est pas identique sur la racle et sur le cylindre.

Ainsi, les calculs qui suivent sont effectués en supposant un contact collant entre le plastisol, la racle et le cylindre (ou le substrat).

3.3.1 Les Approximations de la Lubrification Hydrodynamique (ALH)

L'écoulement est maintenant calculé sous la racle Figure 82 (a) qui est équivalente à un patin de Reynolds (Agassant *et al.* 2014), schématisée en une géométrie dans un repère (x, y) dans la Figure 82 (b). Il y a deux parties convergentes de longueurs respectives L_1 et L_2.

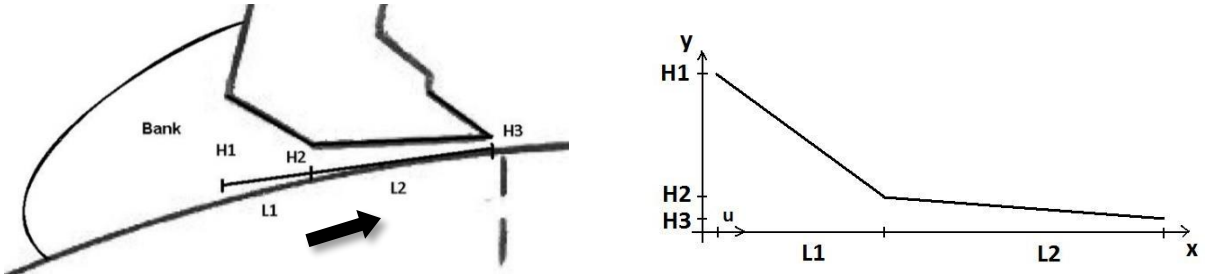


Figure 82 : (a) : Géométrie de la racle ; (b) : Géométrie équivalente dans un repère (x,y)

Cet écoulement peut être considéré comme bidimensionnel. La pression dans le bourrelet de plastisol en amont de la racle est négligée (Figure 82(a)), et il est supposé une pression nulle en sortie de racle.

Les dimensions de racle choisies pour le calcul sont celles de la racle pilote de Wiltz, composée d'un cylindre support de 20 cm de diamètre et 70 cm de large, avec une racle de 1,7 mm d'épaisseur ($L=L_1+L_2$) et un entrefer final (H_3) compris entre 0,15 et 1 mm.

Les hypothèses sont les suivantes :

- la variation de l'entrefer dans la direction de l'écoulement est petite devant 1 : $\frac{\partial h}{\partial x} \ll 1$
- Le ratio entre l'entrefer et le rayon du cylindre est très faible : $\frac{h}{R} \ll 1$
- Le nombre de Reynolds est petit : $R_e = \frac{\rho u h}{\eta} = \frac{1{,}25*20*10^{-3}}{10*60} \approx 4 * 10^{-5}$ il n'y a donc pas de turbulence et les termes d'inertie peuvent être négligés.

L'écoulement d'un fluide visqueux est donc considéré entre les surfaces $y = 0$ (animée d'une vitesse Vdans la direction x) et $y = h(x)$, le tout sur une longueur $L = L_1 + L_2$. $h(x)$ est l'entrefer et on utilise les notations suivantes :

$$\vec{U} \sim \begin{bmatrix} u(x,y) \\ v(x,y) \end{bmatrix}$$

Puisque l'entrefer évolue faiblement avec la variable x :

Dans la première partie convergente, $\left|\frac{dh}{dx}\right| = \frac{H_1 - H_2}{L_1} = 0{,}66$ ce qui est loin des conditions d'application des ALH. Dans la seconde partie de la racle : $\left|\frac{dh}{dx}\right| = \frac{H_2 - H_3}{L_2} = 0{,}052$ et les ALH sont parfaitement applicables. En revanche, l'entrefer est très petit devant de rayon du cylindre (10 cm) : $\frac{h}{R} = 1{,}5.10^{-3}$.

Dans ce qui suit, il est considéré d'une part que les variations en x de u sont petites devant les variations en y de u et d'autre part de négliger la composante v devant la composante u :

$$\left|\frac{\partial u}{\partial x}\right| \ll \left|\frac{\partial u}{\partial y}\right| \quad ; \quad |v| \ll |u| \tag{15}$$

Le taux de cisaillement sous la racle peut donc être assimilé à $\frac{\partial u}{\partial y}$ et le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\sigma \sim \begin{bmatrix} -p & \tau \\ \tau & -p \end{bmatrix} \quad ; \quad \tau = \frac{\partial u}{\partial y}\eta\left(\left|\frac{\partial u}{\partial y}\right|\right)$$

Les équations d'équilibre s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial p}{\partial x} = \dfrac{\partial \tau}{\partial y} \\ \dfrac{\partial p}{\partial y} = 0 \end{cases} \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} p = p(x) \\ \dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial u}{\partial y}\eta\left(\left|\dfrac{\partial u}{\partial y}\right|\right)\right) = \dfrac{dp}{dx} \end{cases}$$

Pour un gradient de pression $\frac{dp}{dx}$ donné en un point d'abscisse x, la vitesse $u(x, y)$ est solution de l'équation différentielle selon la variable y :

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial y}\eta\left(\left|\frac{\partial u}{\partial y}\right|\right)\right) = \frac{dp}{dx} \quad ; \quad u(x,0) = V \qquad u\big(x, h(x)\big) = 0 \tag{16}$$

Cette équation est complétée par la conservation du débit et les conditions de pression :

$$Q = \int_0^{h(x)} u(x,y)dy = Constante \quad ; \quad p(0) = p(L) = 0 \tag{17}$$

Si la viscosité η est constante, l'équation (16) peut alors être résolue. La vitesse ainsi que le débit Q peuvent être calculés analytiquement :

$$u(x,y) = -\frac{1}{2\eta}\frac{dp}{dx}\big(y\big(h(x)\big) - y\big) + V\left(1 - \frac{y}{h(x)}\right) \quad ; \quad Q = -\frac{h^3}{12\eta}\frac{dp}{dx} + V\frac{h}{2} = constante$$

Et l'équation (17) conduit alors à l'équation de Reynolds :

$$\frac{d}{dx}\left(-\frac{h^3}{12\eta}\frac{dp}{dx} + V\frac{h}{2}\right) = 0 \quad ; \quad p(0) = p(L) = 0$$

Qui peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dp}{dx} = 6\eta V \frac{h - h^*}{h^3} \tag{18}$$

Avec h^*l'entrefer au point où la pression est maximale (c'est-à-dire où $\frac{dp}{dx} = 0$), qui est nécessairement compris entre H_1 et H_3, et où le profil de vitesse est linéaire entre le cylindre et la racle, par conséquent : le débit par unité de largeur de la racle s'écrit $Q = V\frac{h^*}{2}, V$ est la vitesse de ligne, (Figure 83).

Il en est ensuite déduit le champ de vitesse et de taux de cisaillement sous la racle :

$$u(x,y) = 3V\frac{h(x) - h^*}{h(x)^3}\big(y\big(h(x)\big) - y\big) + V\left(1 - \frac{y}{h(x)}\right)$$

$$\dot{\gamma}(x,y) = 3V\frac{h(x) - h^*}{h(x)^3}\big(2y - h(x)\big) - \frac{V}{h(x)}$$

Ainsi qu'un ordre de grandeur du taux d'élongation à partir du champ de vitesse moyen $\bar{u}(x) = \frac{Q}{h(x)}$:

$$\dot{\alpha}(x) = \frac{d\bar{u}}{dx} = -\frac{Q}{h(x)^2}\frac{dh(x)}{dx} = -\frac{Vh^*}{2h(x)^2}\frac{dh(x)}{dx}$$

L'équation (18) a été résolue analytiquement, avec pour entrefer sous la première partie de la racle : $h(x) = H_1 - \frac{H_1 - H_2}{L_1}x$.

On obtient :

$$\frac{dp}{dh} = -\frac{6\eta V L_1}{H_1 - H_2}\frac{h(x) - h^*}{h(x)^3}$$

et après intégration :

$$p(H_2) = \frac{6\eta V L_1}{H_1 H_2}\left[1 - \frac{h_1^*}{2}\left(\frac{1}{H_2} + \frac{1}{H_1}\right)\right]$$

Les mêmes calculs sont effectués pour la seconde partie de la racle, donnant :

$$p(H_2) = -\frac{6\eta V L_2}{H_3 H_2}\left[1 - \frac{h_2^*}{2}\left(\frac{1}{H_2} + \frac{1}{H_3}\right)\right]$$

Le débit est conservé, donc $h_1^* = h_2^*$ et la pression est continue pour $h = H_2$, donc

$$h^* = \frac{2\left(\frac{L_1}{H_1} + \frac{L_2}{H_3}\right)}{\frac{L_1}{H_1}\left(\frac{1}{H_2} + \frac{1}{H_1}\right) + \frac{L_2}{H_3}\left(\frac{1}{H_2} + \frac{1}{H_3}\right)} \tag{19}$$

On procède de manière analogue lorsque la viscosité n'est pas constante. On obtient par une première intégration en y à partir de l'équation (16) :

$$\frac{\partial u}{\partial y}\eta\left(\left|\frac{\partial u}{\partial y}\right|\right) = \tau\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right) = y\frac{\partial p}{\partial x} + \tau_0$$

On en déduit en inversant la fonction τ :

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \tau^{-1}\left(y\frac{\partial p}{\partial x} + \tau_0\right) \quad et \quad u(x,0) = V$$

La contrainte à la paroi τ_0 est déterminée par une méthode de tir pour satisfaire la condition $u\big(x,h(x)\big) = 0$. On en déduit pour un gradient de pression $\frac{dp}{dx}$ donné une valeur du débit *Q* qui est une fonction *F* de $\frac{dp}{dx}\ et\ h(x)$ (la vitesse à la paroi V étant connue) :

$$Q = \int_0^{h(x)} u(x,y)dy = F\left(\frac{dp}{dx}, h(x)\right)$$

On s'attend à ce que pour *x* fixé, l'application $\frac{dp}{dx} \longmapsto F(\frac{dp}{dx}, h(x))$ soit monotone et donc inversible. Pour un débit *Q* donné, on peut donc, pour chaque *x*, déterminer $\frac{dp}{dx}$ pour avoir $Q = F\left(\frac{dp}{dx}, h(x)\right)$ ce qui conduit à

$$\frac{dp}{dx} = F^{-1}_{\frac{dp}{dx}}(Q, h(x) \quad et \quad p(0) = 0)$$

Ce qui permet de calculer la pression *p* de proche en proche. La valeur du débit *Q* est alors déterminée par une méthode de tir pour satisfaire la condition $p(0) = 0$.

3.3.2 Calcul de l'écoulement sous la racle dans le cas d'un fluide Newtonien

Afin de mieux comprendre le comportement du plastisol sous la racle, un calcul cinématique préliminaire dans la géométrie simplifiée (Figure 82(b)) a été fait pour un fluide Newtonien.

Il est observé que *h** est indépendant de la vitesse du cylindre et de la valeur de la viscosité, Équation (19). L'épaisseur déposée E est égale à $\frac{h^*}{2}$ et est donc également indépendante de la vitesse et de la valeur de viscosité. Cette valeur est inférieure à l'entrefer final de la racle H_3. En revanche *h**, et donc E, dépendent de l'entrefer final entre la racle et le cylindre H_3 ce qui est évident, mais également des autres valeurs géométriques, (Figure 83).

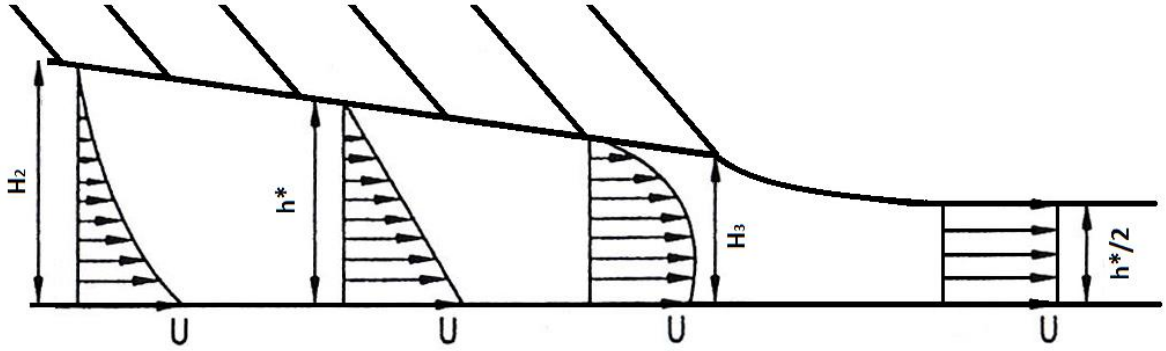


Figure 83 : Profil de vitesse sous la seconde partie de la racle.

Par exemple, augmenter l'angle entre la racle et le cylindre à entrefer H_3 constant revient à augmenter à la fois H_1 et H_2 et par conséquent E. Ainsi, pour conserver l'épaisseur déposée constante il faut diminuer H_3 quand l'angle augmente. De même l'épaisseur déposée varie en fonction de la longueur de la racle.

Pour les calculs suivant, la vitesse de ligne est fixée à 20 m/min et l'entrefer final H_3 à 0,15 mm.

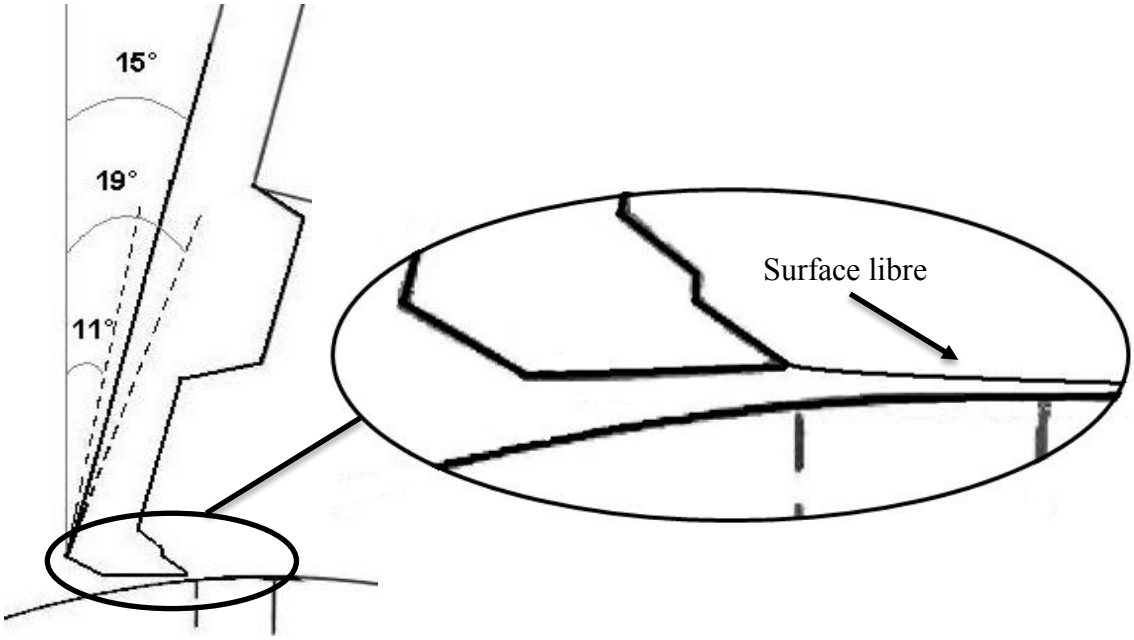


Figure 84 : Description de la position de la racle par rapport au cylindre

Trois différentes positions de la racle en angle ont été étudiées, Figure 84. Le premier cas est avec un angle de 15°, c'est l'angle standard utilisé lors de l'enduction. Le second cas est celui à 11°, qui amène le talon de la racle à être parallèle à la tangente du cylindre (Figure 82) et le troisième cas correspond à un angle de 19°. Ces cas sont décrits dans le Tableau 3 ci-dessous :

Cas	1	2	3
Angle (°)	**15**	**11**	**19**
H_1 (mm)	4,65	3,65	6,15
H_2 (mm)	0,65	0,15	1,15
H_3 (mm)	0,15	0,15	0,15
L_1 (mm)	6	6	5,5
L_2 (mm)	9,5	10	10
h* analytique (mm)	0,247	0,152	0,268

Tableau 3 : Valeurs de H_1, H_2 et H_3 de l'entrefer de la racle pour les angles 15; 11 et 19°

Le champ de vitesse dans le cas d'un angle de 15° est indiqué à la Figure 85.

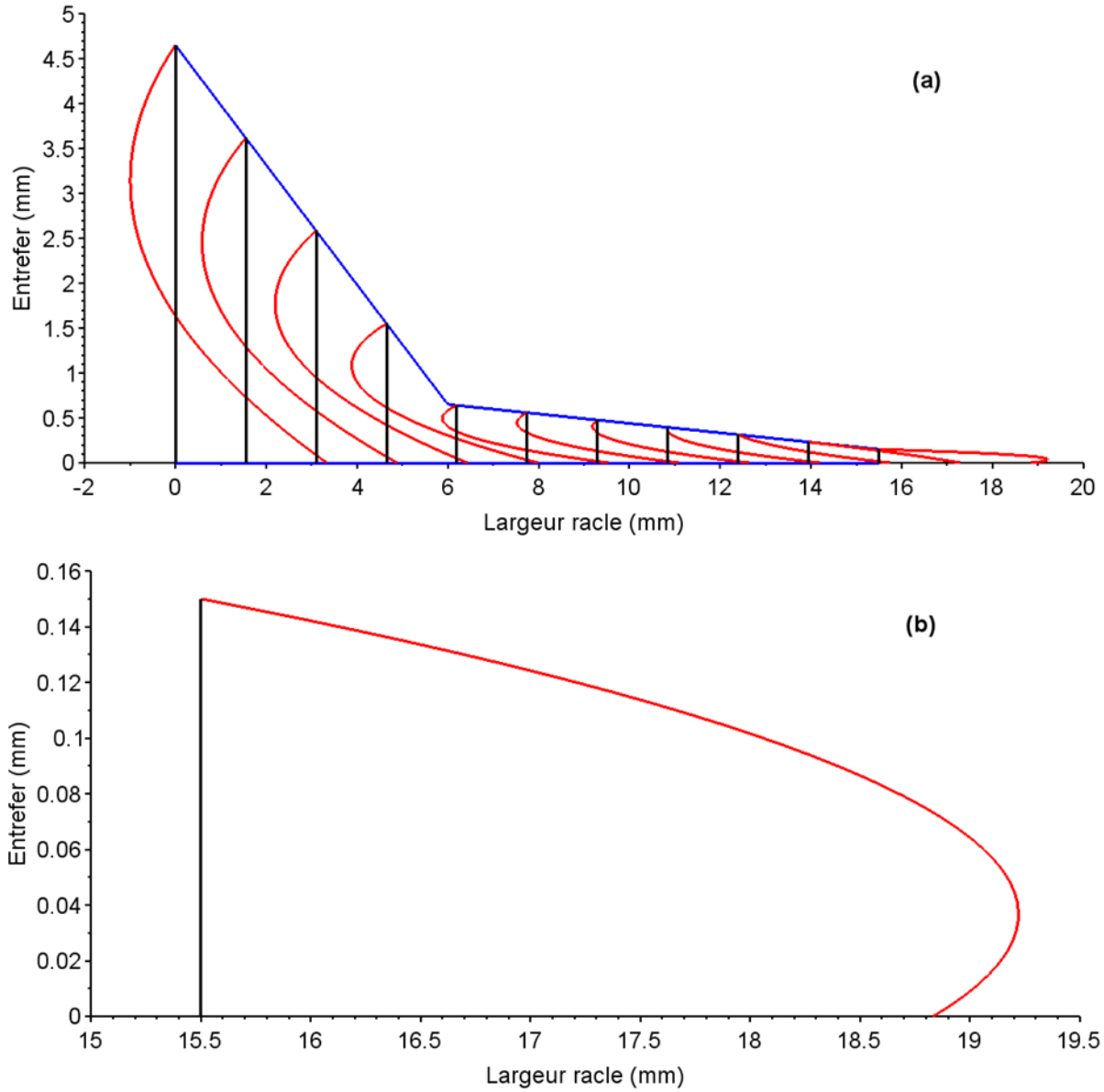


Figure 85 : (a) Champ de vitesse entre la racle et le cylindre et (b) Profil de vitesse en sortie dans le cas Newtonien, pour un angle de 15°, un entrefer de 0,15 mm à une vitesse de ligne de 20 m/min

Une recirculation du plastisol est observée dans toute la partie amont de l'écoulement ce qui correspond à un accroissement très significatif de la distribution de temps de séjour du matériau.

Par ailleurs, à l'entrefer minimal (en sortie de racle), la vitesse maximale n'est plus sur le cylindre mais à une position intermédiaire entre le cylindre et la racle (Figure 85 (b)).

La variation de pression sous la racle est présentée en Figure 86 pour les trois angles étudiés. Les résultats montrent le développement d'un pic de pression sous la racle, qui atteint son maximum pour $h=h^*$. Pour le même entrefer final H_3 de 0,15 mm, la valeur maximale de pression et la forme du pic sont différents selon l'angle choisi. Dans le cas 2, avec le talon de la racle qui est parallèle au cylindre, le pic de pression apparait juste avant la fin de la première partie de la racle, avec une valeur inférieure à 0,10 MPa. Pour les cas 1 et 3, le pic de pression est localisé sous la seconde partie convergente de la racle, presque à la sortie, avec une valeur supérieure à celle du cas 2, allant de 0,23 à 0,32 MPa pour, respectivement, les angles 19 et 15°. Dans ces cas-là, une plus grande force séparatrice entre la racle et le cylindre est observée, ainsi qu'un couple exercé sur la racle, pouvant entrainer une rotation de celle-ci autour de son axe pendant l'enduction.

La force appliquée sur la racle est calculée par l'intégrale de la pression sur la longueur du contact.

$$F = W \int_0^L p(x)dx$$

Avec L la longueur et W la largeur de la racle.

Pour une largeur de racle de 70 cm et dans le cas 1, la force obtenue est de 1291 N. Cette force n'est pas négligeable, est devient plus importante sur une ligne de production de 4 mètres de large, avec une valeur de 7378 N, ce qui peut engendrer un cédage de la racle ou du cylindre, provoquant ainsi une surépaisseur au centre.

Les taux de cisaillement présents dans l'écoulement pour les 3 cas étudiés sont présentés au contact de la racle et au contact du cylindre (ou du substrat) à la Figure 87. Les résultats des calculs montrent un faible taux de cisaillement sous la première partie de la racle pour les 3 cas, et un taux de cisaillement maximal atteint à la sortie pour les angles 15 et 19°, avec une valeur de 6562 et 7487 s^{-1}, respectivement. Par contre, pour le cas 2 avec un angle de 11°, le taux de cisaillement est maximum et uniforme sous la seconde partie de la racle, avec une valeur, plus faible que les cas précédents, de 2916 s^{-1}.

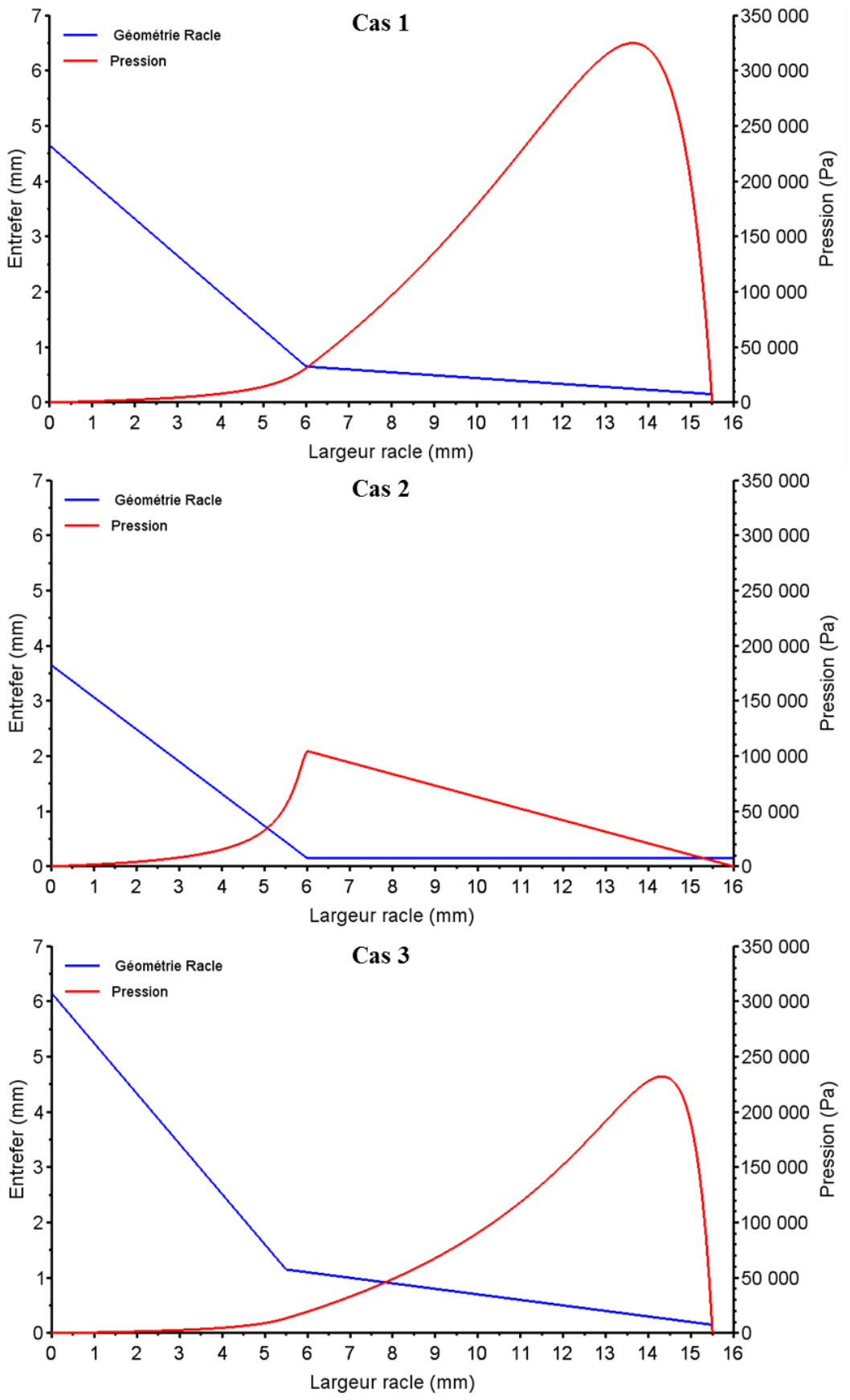


Figure 86 : Variation de la pression sous la racle pour les 3 cas (angle 15, 11 et 19°) à 20 m/min

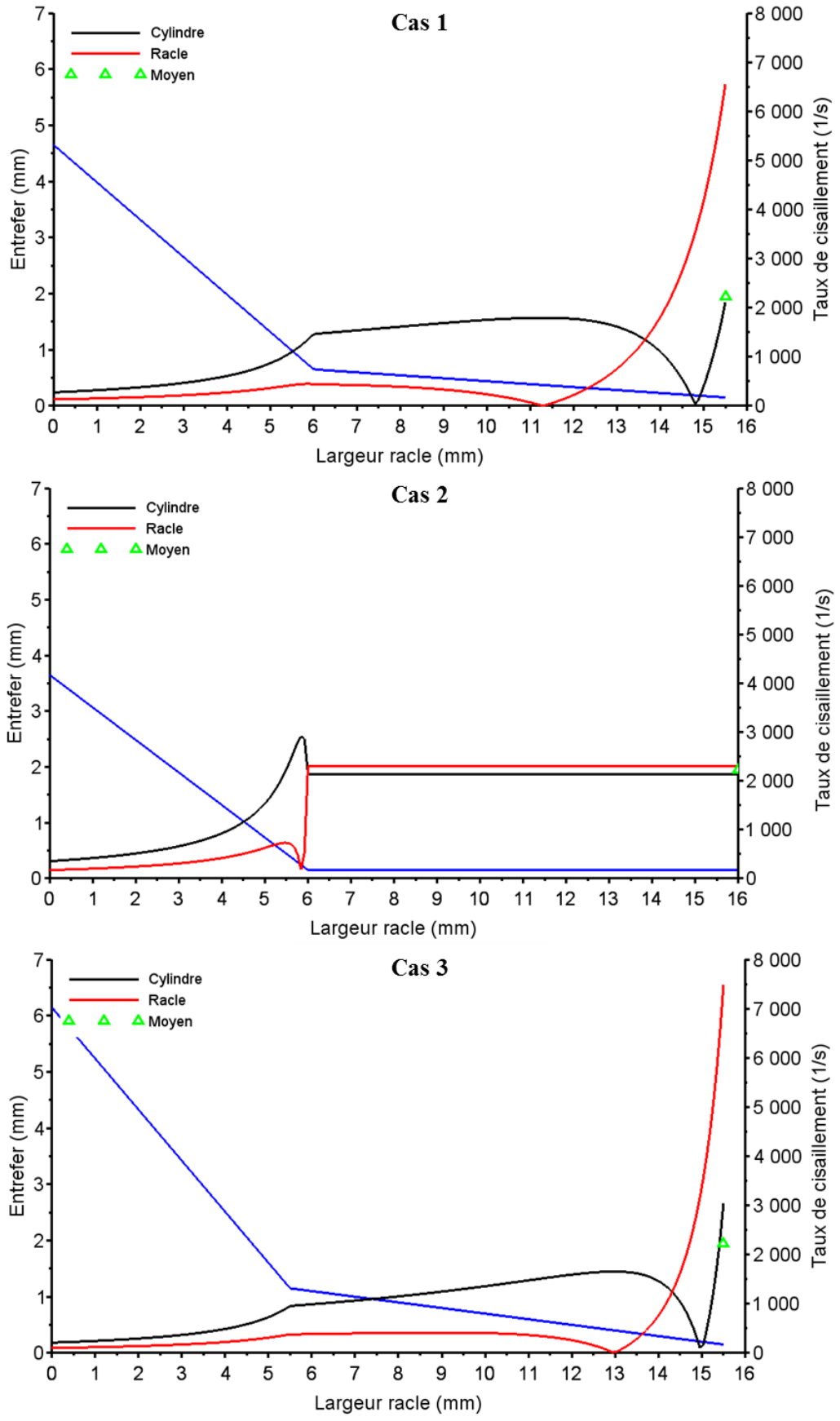


Figure 87 : Variation du taux de cisaillement au contact du cylindre (noir) et de la racle (rouge), et taux de cisaillement moyen pour les 3 cas (angle 15, 11 et 19°) à 20 m/min

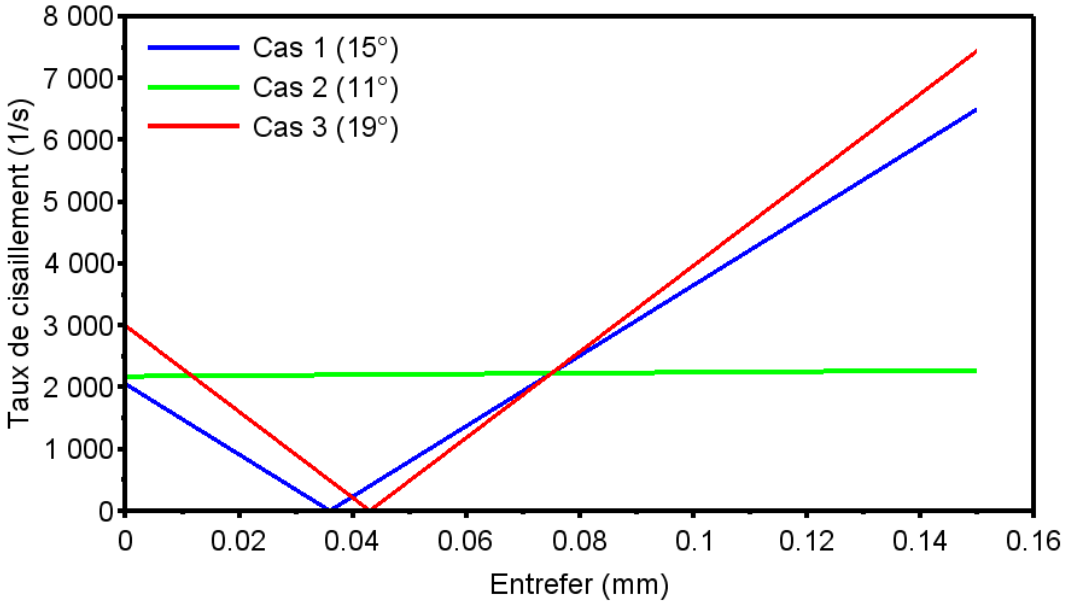


Figure 88 : Variation du taux de cisaillement à l'entrefer final H_3=0,15 mm en sortie de racle

La Figure 88 montre aussi la variation du taux de cisaillement à travers l'entrefer final en sortie de racle. Pour le cas 2, le taux de cisaillement est quasi constant dans l'entrefer. Or pour les cas 1 et 3, à 15 et 19°, le taux de cisaillement est important à la surface du cylindre (entre 2000 et 3000 s^{-1}), puis diminue jusqu'à zéro où la vitesse est au maximum, et augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale à la paroi de la racle (entre 6500 et 7500 s^{-1}).

Le taux de cisaillement maximum est donc très différent du taux de cisaillement moyen, que l'on obtient en divisant la vitesse de ligne par l'entrefer minimal (H_3).

La Figure 89 montre le taux d'élongation moyen sous la racle. Pour les 3 cas, ce taux est faible à l'entrée de la racle, puis augmente sous la première partie de la racle. Pour le cas à 11°, un maximum à 650 s^{-1} est atteint à l'extrémité de la première partie de la racle, puis tombe à zéro dans la seconde partie. Pour les cas convergents, 15 et 19°, le taux d'élongation est plus faible dans la première partie, et augmente jusqu'à un maximum sous la seconde partie de la racle (environ 140 s^{-1} pour le cas 1 et 300 s^{-1} pour le cas 3).

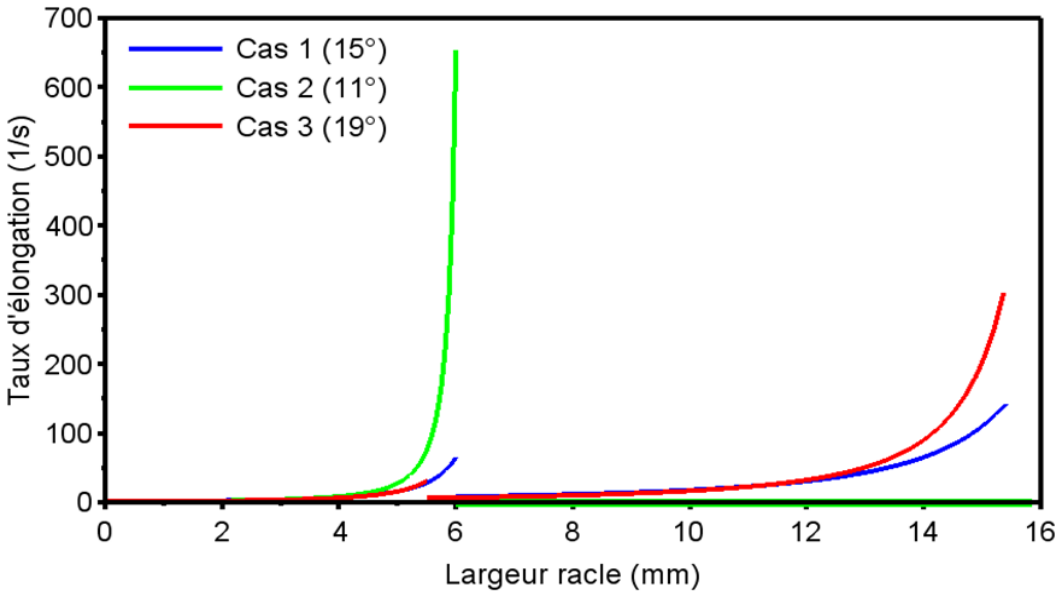


Figure 89 : Taux d'élongation sous la racle pour les 3 cas à 20 m/min

Dans tous les cas on observe une très grande distribution de taux de cisaillement sous la racle ce qui justifie d'avoir accès à la rhéologie sur une très grande gamme de taux de cisaillement.

3.3.3 Calcul de l'écoulement sous la racle en utilisant la rhéologie réelle du plastisol

La rhéologie de la formulation F2 est choisie, avec une fraction volumique solide de 63,5% et une géométrie de racle avec un angle de 15° et une vitesse de ligne de 20 m/min.

3.3.3.1 L'épaisseur déposée

La valeur de h^* ici est différente de la valeur obtenue dans le cas Newtonien dans les mêmes conditions. En effet, pour le cas avec la rhéologie réelle, h*=0,266 mm et pour le cas Newtonien une valeur plus faible de 0,248 mm est obtenue. Par conséquent, l'épaisseur déposée est fonction de la rhéologie du plastisol. Elle est donc calculée en divisant le débit par unité de largeur par la vitesse du cylindre. Dans ce cas, elle est de :

$$E_{dep} = \frac{Q}{V} = \frac{4{,}43 * 10^{-5}}{\frac{20}{60}} = 0{,}13\ mm$$

La valeur de l'épaisseur déposée est inférieure à l'entrefer final H_3=0,15 mm comme attendu.

3.3.3.2 Calcul du champ de vitesse

Le champ de vitesse est qualitativement équivalent à celui obtenu dans le cas Newtonien.

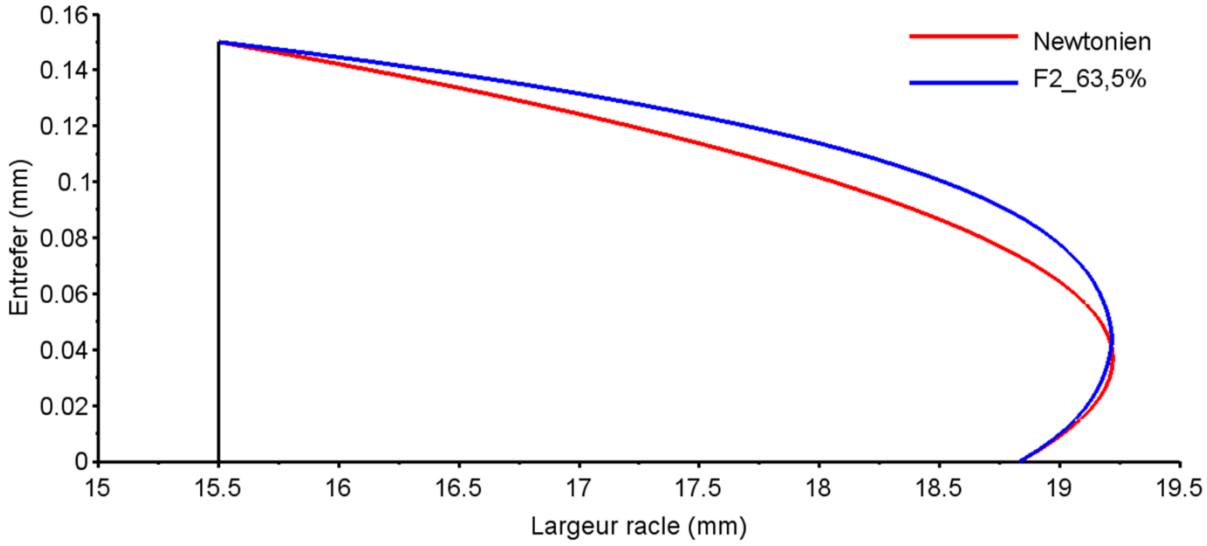


Figure 90 : Champ de vitesse en sortie de racle, comparaison entre le cas Newtonien et le cas réel (F2 à ϕ=63,5%) : vitesse 20 m/min, entrefer final 0,15 mm, angle de la racle 15°

La Figure 90 compare le profil de vitesse en sortie de racle à celui que l'on a obtenu dans le cas d'un comportement Newtonien. Les profils sont quasi identiques, avec le même maximum de vitesse obtenue entre le cylindre et la racle.

3.3.3.3 Calcul des efforts de couchage

La Figure 91 montre que le pic de pression a qualitativement la même allure que dans le cas Newtonien mais les valeurs de pression sont considérablement plus élevées (0,66 MPa au lieu de 0,32 MPa).

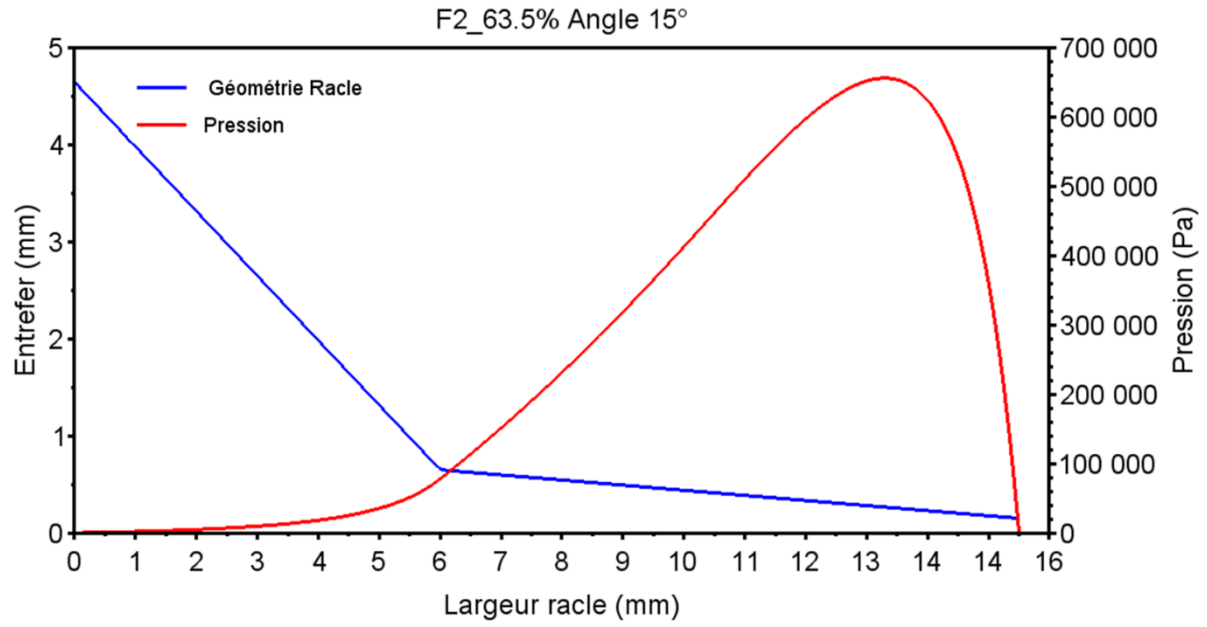


Figure 91 : Pic de pression pour F2 à ϕ=63,5%, vitesse 20 m/min, angle 15°, entrefer final 0,15 mm

Cela justifie l'intérêt d'utiliser l'ensemble de la courbe de viscosité plutôt que la valeur de viscosité au taux de cisaillement moyen à l'entrefer.

L'effort exercé sur la racle sera donc lui aussi considérablement plus élevé.

$$F = W \int_0^L p(x)dx = 2781\ N$$

Ce qui est le double du cas Newtonien.

3.3.3.4 Calcul des taux de cisaillement

Les mêmes comportements que pour le cas Newtonien sont observés. La Figure 92 compare les deux cas. Pour le cas avec la rhéologie réelle, le taux de cisaillement est supérieur au contact de la racle que dans le cas Newtonien, valeurs respectives de 9316 et 6562 s^{-1}.

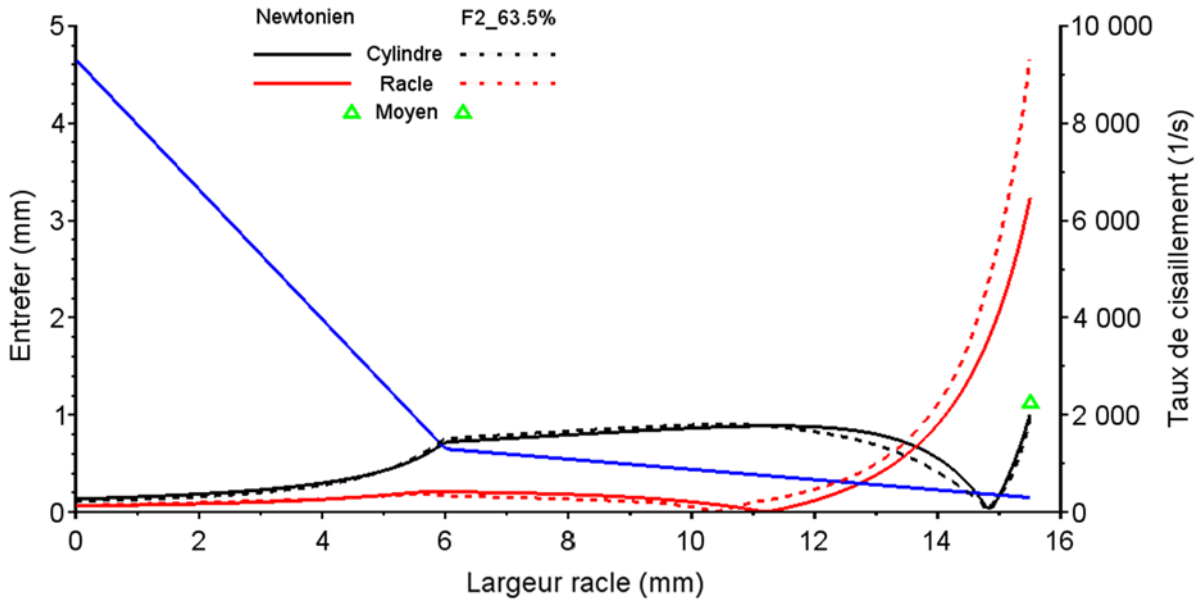


Figure 92 : Comparaison des taux de cisaillement au niveau de la racle et du cylindre des cas Newtonien (ligne) et à rhéologie réelle (F2 à ϕ=63,5% ; pointillés), vitesse 20 m/min, angle 15°, entrefer final 0,15 mm

Or, c'est l'effet contraire qui est observé au contact du cylindre. En effet, le taux de cisaillement pour le cas réel est de 1903 s^{-1} et dans le cas Newtonien 2117 s^{-1}.

3.3.4 Influence des conditions opératoires

3.3.4.1 La vitesse du cylindre

Dans le cas 1 (Tableau 3), avec la rhéologie réelle, les vitesses 5, 10 et 20 m/min sont testées. Les résultats sont décrits dans le Tableau 4.

Vitesse (m/min)	**5**	**10**	**20**
Épaisseur déposée (mm)	0,123	0,130	0,133
Pression max (MPa)	0,22	0,41	0,66
Cisaillement max racle (1/s)	1774	4261	9316
Cisaillement max cylindre (1/s)	432,3	893,4	1903
Cisaillement moyen (1/s)	555	1111	2222
Viscosité à cisaillement max (Pa.s)	28	19,5	13,8
h* (mm)	0,247	0,259	0,266
h* analytique (mm)	0,248	0,248	0,248
Force (N)	796,9	1625	2781

Tableau 4 : Résultats du calcul appliqué à la rhéologie réelle (F2 à ϕ=63,5%) pour différentes vitesses pour un entrefer final de 0,15 mm et an angle de 15°

La pression varie linéairement entre 5 et 10 m/min, et augmente de façon non linéaire au-dessus de 10 m/min. Les taux de cisaillement maximum augmentent quasi linéairement avec la vitesse de ligne. Le Tableau 4 montre aussi que *h** dépend très légèrement de la vitesse de ligne.

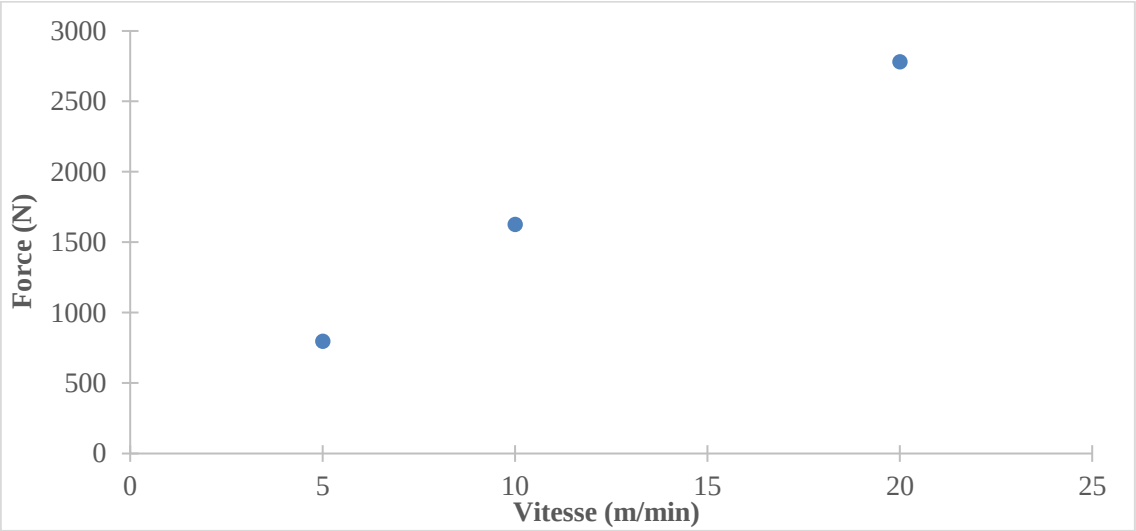


Figure 93 : Force sous la racle en fonction de la vitesse de ligne pour F2 à ϕ=63,5% pour un entrefer final de 0,15 mm et an angle de 15°

La Figure 93 montre que la force exercée sur la racle augmente en fonction de la vitesse, quasi linéairement entre 5 et 10 m/min, puis plus faiblement entre 10 et 20 m/min.

3.3.4.2 L'entrefer

Pour une géométrie de racle à 15° et une vitesse de ligne de 20 m/min, les entrefers finaux de 0,15 ; 0,30 et 0,45 mm sont testés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.

Entrefer (mm)	**0,15**	**0,30**	**0,45**
Épaisseur déposée (mm)	0,133	0,231	0,321
Pression max (MPa)	0,66	0,26	0,14
Cisaillement max racle (1/s)	9316	3338	1825
Cisaillement max cylindre (1/s)	1903	1007	700,7
Cisaillement moyen (1/s)	2222	1111	741
Viscosité à cisaillement max (Pa.s)	13,8	21,7	28
h* (mm)	0,266	0,46	0,64
h* analytique (mm)	0,248	0,448	0,632
Force (N)	2781	1222	695

Tableau 5 : Résultats du calcul appliqué à la rhéologie réelle (F2 à ϕ=63,5%) pour différents entrefers finaux pour une vitesse de ligne de 20 m/min et un angle de 15°

L'augmentation de l'entrefer, soit l'écartement de la racle, engendre la diminution de la pression maximale sous la racle, des taux de cisaillement ainsi que de la force. Cette diminution n'est pas linéaire comme le montre la Figure 94 ci-dessous.

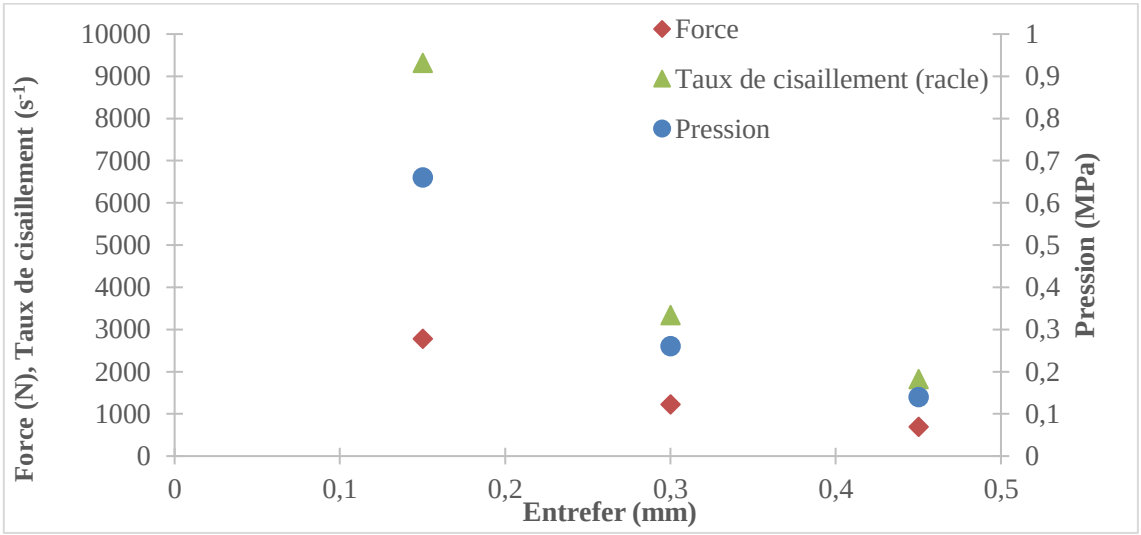


Figure 94 : Force exercée sous la racle, taux de cisaillement maximal le long de la racle et pression maximale induite sous la racle en fonction de l'entrefer final pour F2 à ϕ=63,5%

La diminution est plus abrupte en passant d'un entrefer de 0,15 à 0,30 mm que de 0,30 à 0,45 mm.

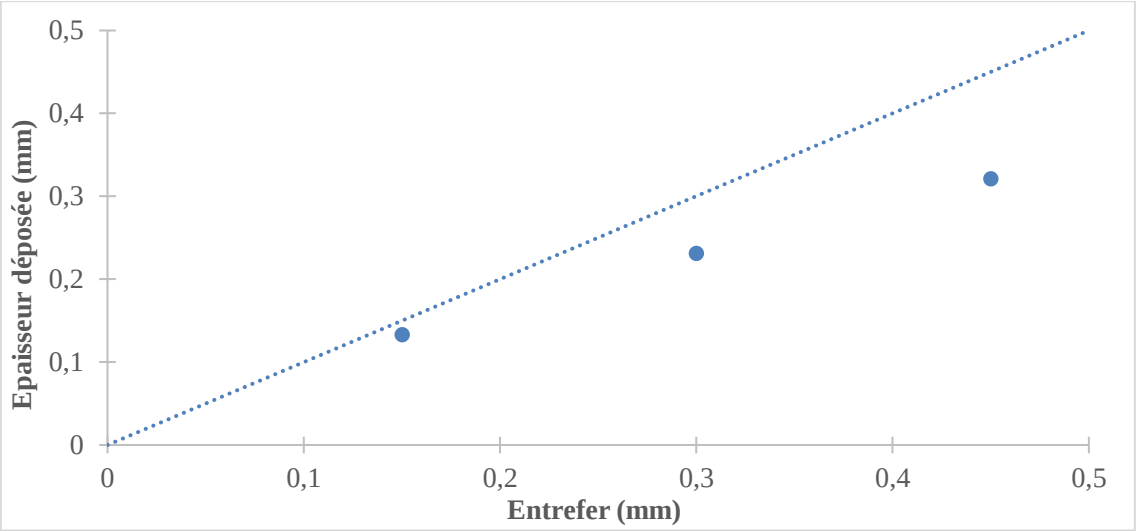


Figure 95 : Épaisseur déposée calculée pour la rhéologie réelle (F2 à ϕ=63,5%) en fonction de l'entrefer final

L'épaisseur déposée en fonction de l'entrefer n'est pas linéaire non plus. Comme tracé à la Figure 95, plus l'entrefer augmente, plus l'écartement entre l'épaisseur déposée et l'entrefer est important.

3.3.4.3 L'angle de la racle

Les trois cas vus précédemment sont étudiés ici, avec une vitesse de 20 m/min et en entrefer final de 0,15 mm. Les résultats sont décrits dans le Tableau 6 ci-dessous.

Angle (°)	**15**	**11**	**19**
Épaisseur déposée (mm)	0,133	0,077	0,148
Pression max (MPa)	0,66	0,14	0,53
Cisaillement max racle (1/s)	9316	1433	12734
Cisaillement max cylindre (1/s)	1903	1876	3905
Viscosité à cisaillement max (Pa.s)	13,8	30	11,7
h* (mm)	0,266	0,153	0,280
h* analytique (mm)	0,248	0,152	0,268
Force (N)	2781	1013	1832

Tableau 6 : Résultats du calcul appliqué à la rhéologie réelle (F2 à ϕ=63,5%) pour différents angles pour une vitesse de ligne de 20 m/min et un entrefer final de 0,15 mm

La variation de pression à la même allure que pour les cas Newtonien, avec dans le cas 2 le pic de pression sous la fin de la première partie de la racle de 0,14 MPa et les cas 1 et 3 (angles 15 et 19°) un pic de pression localisé quasi à la sortie de la racle, d'une valeur de 0,66 et 0,53 MPa respectivement. Ces pressions, ainsi que les efforts exercés sur la racle, sont plus élevés que dans le cas Newtonien.

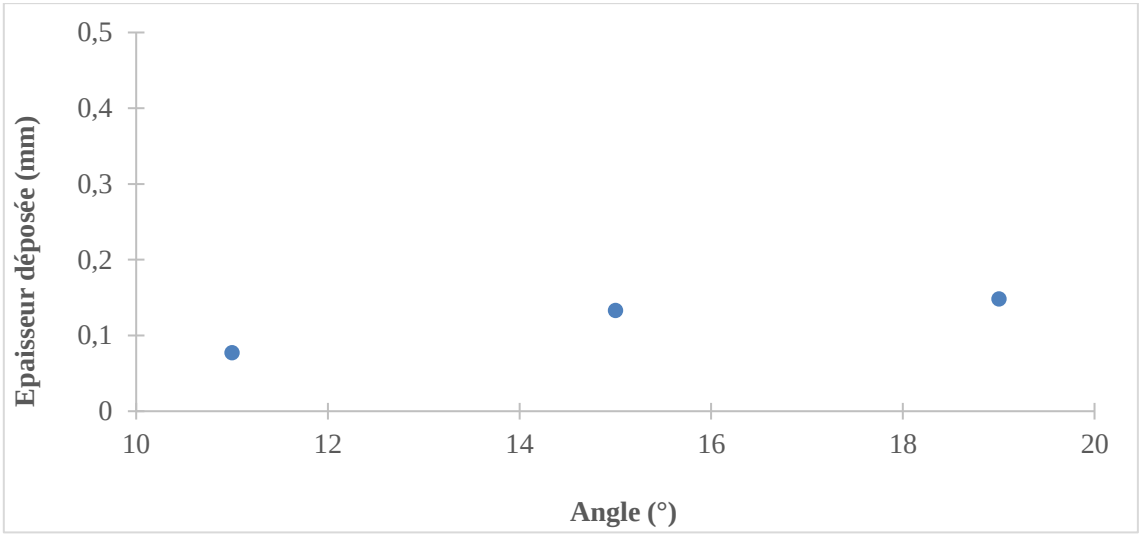


Figure 96 : Épaisseur déposée en fonction de l'angle de la racle pour F2 à ϕ=63,5%

L'augmentation de l'angle de la racle, donc de la convergence, induit une augmentation de l'épaisseur déposée, à entrefer final équivalent, (Figure 96). Ceci est cohérent avec les calculs de h*, qui augmente en fonction de l'angle. Cela signifie que lorsque que l'angle de la racle est augmenté, il faut diminuer l'entrefer pour obtenir la même épaisseur déposée.

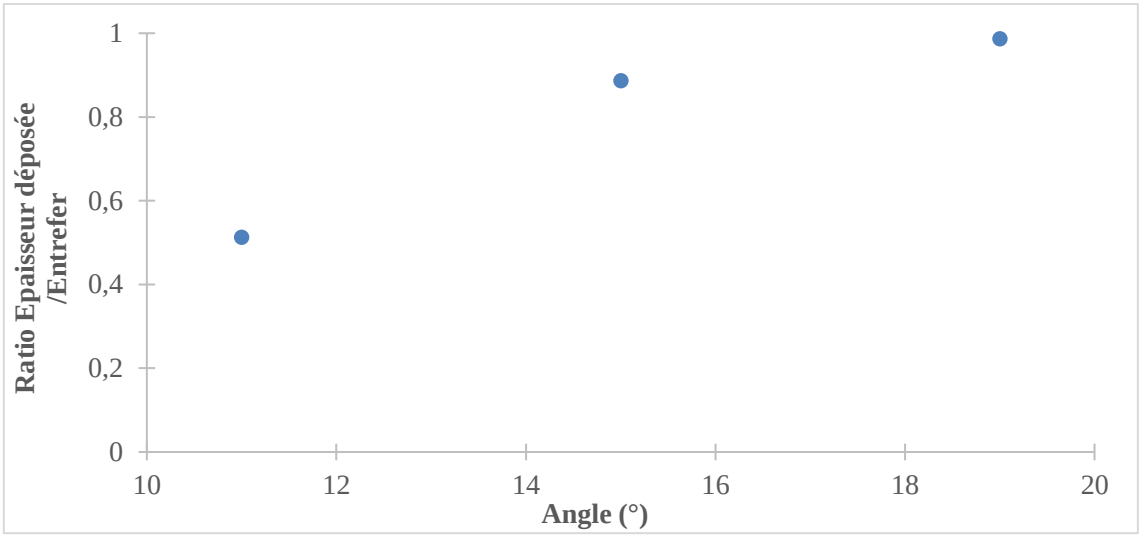


Figure 97 : Ratio épaisseur déposée/entrefer en fonction de l'angle de la racle pour F2 à ϕ=63,5%

La Figure 97 illustre bien ce phénomène.

3.3.5 Influence de la formulation

Pour une inclinaison de la racle et un entrefer constant trois formulations très différentes sont testées, dont la rhéologie a été étudiée au chapitre précédent : F2, F2D10 et F2D40 à taux de charge total quasi équivalent, respectivement 63,5 ; 64 et 64%.

L'intérêt est de montrer que l'effort sur la racle peut être très dépendant de la forme de la courbe de viscosité. La Figure 98 montre la rhéologie de ces trois formulations.

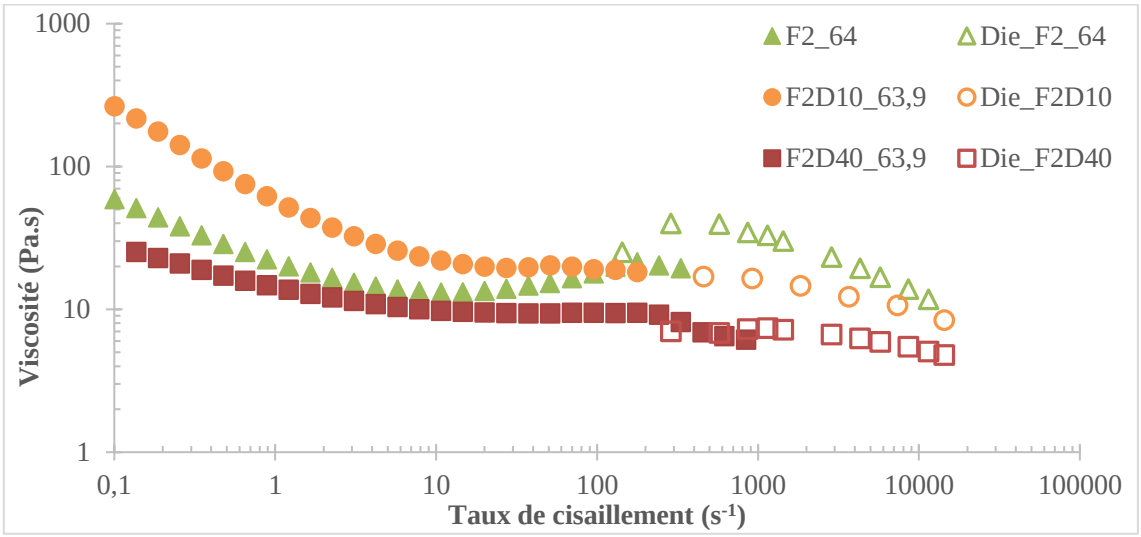


Figure 98 : Courbe de viscosité en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour le diamètre D=0,93 mm en fonction du taux de cisaillement pour les formulations F2 à ϕ=64%, F2D10 et F2D40 à ϕ=63,9%

Le Tableau 7 montre que la pression maximale et la force varient d'un facteur 3 entre la formulation non chargée F2 et la formulation F2D40 chargée. La rhéologie à haut gradient a donc une grande influence sur les efforts exercés sous la racle.

Formulation	**F2**	**F2D10**	**F2D40**
Épaisseur déposée (mm)	0,133	0,129	0,127
Pression max (MPa)	0,66	0,35	0,22
Cisaillement max racle (1/s)	9316	7574	7197
Cisaillement max cylindre (1/s)	1903	2005	1967
Viscosité à cisaillement max (Pa.s)	13,8	10,5	5,5
h* (mm)	0,266	0,258	0,253
h* analytique (mm)	0,248	0,248	0,248
Force (N)	2781	1516	917

Tableau 7 : Comparaison des formulations F2 à ϕ=63,5 %; F2D10 à 64% et F2D40 à ϕ=64%, pour une vitesse de ligne de 20 m/min, un entrefer final de 0,15 mm et un angle de 15°

Le Tableau 7 montre aussi que l'épaisseur déposée varie très peu en fonction de la formulation, seulement 7 µm entre F2 et F2D40. Les taux de cisaillement varient faiblement.

3.4 Conclusion du chapitre 3

Il a été montré grâce à l'étude de l'écoulement dans des capillaires de différents diamètres qu'il était possible d'interpréter l'influence du diamètre sur les mesures rhéologiques par l'existence d'un glissement en particulier pour le capillaire de plus petit diamètre. L'influence de l'entrefer de l'écoulement (dispositifs de Couette, plan-plan et cône-plan) a été mise en évidence par Fall *et al.* (2012) notamment, mais n'a pas été interprétée comme résultant d'un glissement.

Les vitesses de glissement qui ont été déterminées en utilisant la rhéologie de la formulation de plastisol déduites des mesures en rhéologie Couette et en rhéologie capillaire avec les capillaires de grands diamètres sont d'un ordre de grandeur raisonnable (Figure 81). Les phénomènes physiques qui sous-tendent cette vitesse de glissement apparente ne sont toutefois pas avérés. Il est possible qu'une migration des charges (PVC et charges minérales) vers le centre de l'écoulement et la création d'une couche enrichie en plastifiant, donc de plus faible viscosité à la paroi du capillaire, ait lieu. Ceci engendre un taux de cisaillement local plus important qui est assimilé à un glissement. Toutefois il reste à élucider pourquoi cette migration existerait pour des petits diamètres et pas pour des diamètres plus importants à des taux de cisaillement équivalents.

Ensuite, les mesures de rhéologie sont utilisées pour la modélisation de l'écoulement entre la racle et le cylindre. Il a été développé à cet effet une méthode numérique inspirée des approximations de la lubrification hydrodynamique. Les résultats obtenus sont instructifs à plusieurs titres :

- l'épaisseur de plastisol déposée est différente de l'entrefer final entre la racle et le cylindre, et ce d'autant plus que la racle est inclinée par rapport au cylindre et que l'entrefer est important. Cette épaisseur déposée est en revanche peu influencée par la vitesse du cylindre et par la composition du plastisol. Le modèle permet donc de régler à priori l'entrefer entre la racle et le cylindre pour réaliser une épaisseur déposée cible, ceci bien évidemment en supposant que la racle est suffisamment rigide pour ne pas se déformer (cédage) sous l'effet de l'écoulement du plastisol.

- L'effort exercé sur la racle est conditionné par la rhéologie au taux de cisaillement maximum sous la racle. On imagine aisément qu'il soit indispensable pour minimiser ces efforts de supprimer autant que possible le pic de dilatance observé pour certaines formulations dans cette gamme de taux de cisaillement. Par exemple la substitution, dans la formule F2 étudiée au chapitre précédent, d'une fraction des particules de PVC par des particules de charges minérales permet de diminuer l'effort d'un facteur 2 en utilisant des charges de petit diamètre et d'un facteur 3 en utilisant des charges de gros diamètres. L'effort varie bien entendu en fonction des paramètres de mise en œuvre, presque linéairement en fonction de la vitesse de la racle, et est inversement proportionnel à de l'entrefer.

Il est vraisemblable que les phénomènes de glissement identifiés pour les plus petits diamètres de capillaire interviennent également lors de l'écoulement sous la racle. L'entrefer final entre

la racle et le cylindre est en effet significativement plus faible que le plus petit diamètre de capillaire utilisé (entrefer entre 0,15 et 0,45 mm et diamètre de capillaire de 0,5 mm). La modélisation du glissement entre la racle et le cylindre est toutefois beaucoup plus délicate dans la mesure où la distance entre la racle et le cylindre varie continument le long de l'écoulement.

Au chapitre suivant, les conditions d'apparition du défaut de goutte sont étudiées. Il y est observé que ce défaut est sensible aux paramètres de l'écoulement mais que ni la valeur de la viscosité à haut gradient ni la forme de la courbe de viscosité ne sont indicatives de l'apparition de ce défaut.

CHAPITRE 4

DÉFAUTS DE GOUTTES

4 Défauts de gouttes

L'apparition du défaut de goutte dépend principalement de deux choses : les paramètres procédés et la formulation de la pâte enduite. Il existe de ce fait des formulations, modèles ou industrielles, qui ne donnent pas de défauts. Dans ce chapitre, l'étude du défaut de goutte est effectuée avec la formulation F2D10 étudiée précédemment et connue pour donner des gouttes. Les conditions d'apparition du défaut et sa quantification sont étudiées en fonction des paramètres du procédé d'enduction, puis en faisant varier la fraction volumique solide et la taille des particules de charges. Une comparaison avec la formulation industrielle FWW, ainsi que des formulations dérivées, est ensuite faite.

4.1 Mécanismes d'apparition du défaut

Lors de l'enduction, les défauts de goutte sont observés en aval de la racle. Ces gouttes se déposent alors sur le support enduit, créant ainsi un défaut visible sur le produit fini, avec un diamètre compris entre 5 et 10 mm et une épaisseur inférieure à 0,50 mm.

Afin de pouvoir observer de plus près l'apparition des gouttes, ce qui est difficile à investiguer sur les lignes d'enduction en usine, des tests ont été effectués sur la ligne pilote de Wiltz (Figure 99). La racle est composée d'un cylindre support de 20 cm de diamètre et 70 cm de large, avec une racle de 1,7 mm d'épaisseur (Figure 100). La racle a une géométrie dite en 'talon' avec deux angles successifs.

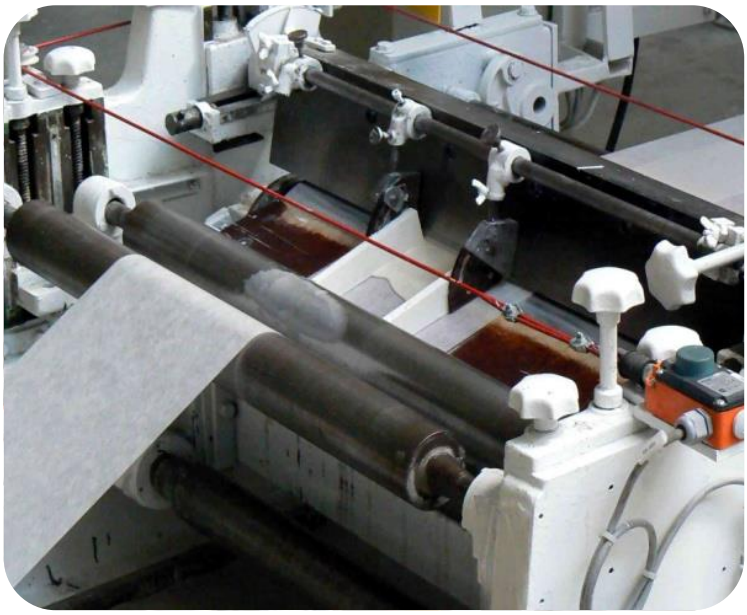


Figure 99 : Photo de l'enduiseuse racle pilote de Wiltz

Les réglages de la machine ont été faits de telle sorte à s'approcher le plus possible de la configuration usine, afin de reproduire au mieux les comportements du plastisol lors de

l'enduction. Dans la Figure 100, la racle est réglée avec un angle de 15°, le même angle utilisé en usine et étudié dans le chapitre 3, qui donne une géométrie légèrement convergente (contrairement à l'angle 11° qui amène la seconde partie de la racle à être parallèle au support). L'entrefer est lui réglé au début de l'enduction afin de déposer une quantité de pate supérieur à celle désirée. En effet, l'épaisseur déposée est réglée au micromètre pendant le test, c'est-à-dire en sortie de four pendant que le substrat est tiré à 10 ou 20 m/min.

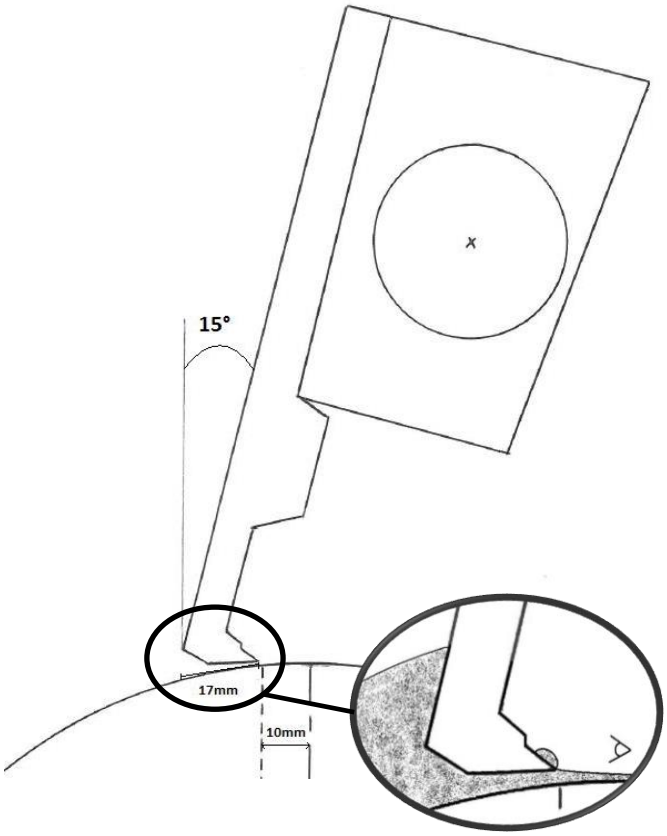


Figure 100 : Racle du pilote à Wiltz

Lorsque l'enduction d'une formulation qui a tendance à donner des défauts commence, un dépôt progressif est alors observé en aval de la racle, sur le bord du talon, Figure 101.

Afin de filmer le phénomène, une caméra endoscopique a été placée en aval de la racle pendant les tests, Figure 100.

La Figure 101 montre l'apparition progressive du dépôt sur le talon de la racle, qui est nourri par le plastisol. Au départ, le dépôt n'est pas distribué régulièrement sur la largeur de la racle, mais il devient uniforme au bout d'un moment et se stabilise. La vitesse de création de ce dépôt est très variable, elle dépend des paramètres procédés et aussi de la formulation du plastisol enduit. Il est observé dans le dépôt l'apparition de protubérances locales qui grossissent à leurs tours jusqu'à se détacher du dépôt, et ainsi créer des gouttes sur le substrat (Figure 102). Celles-ci ont une taille très homogène pour une formulation donnée, mais qui varie significativement d'une formulation à une autre comme montré dans la suite de ce chapitre.

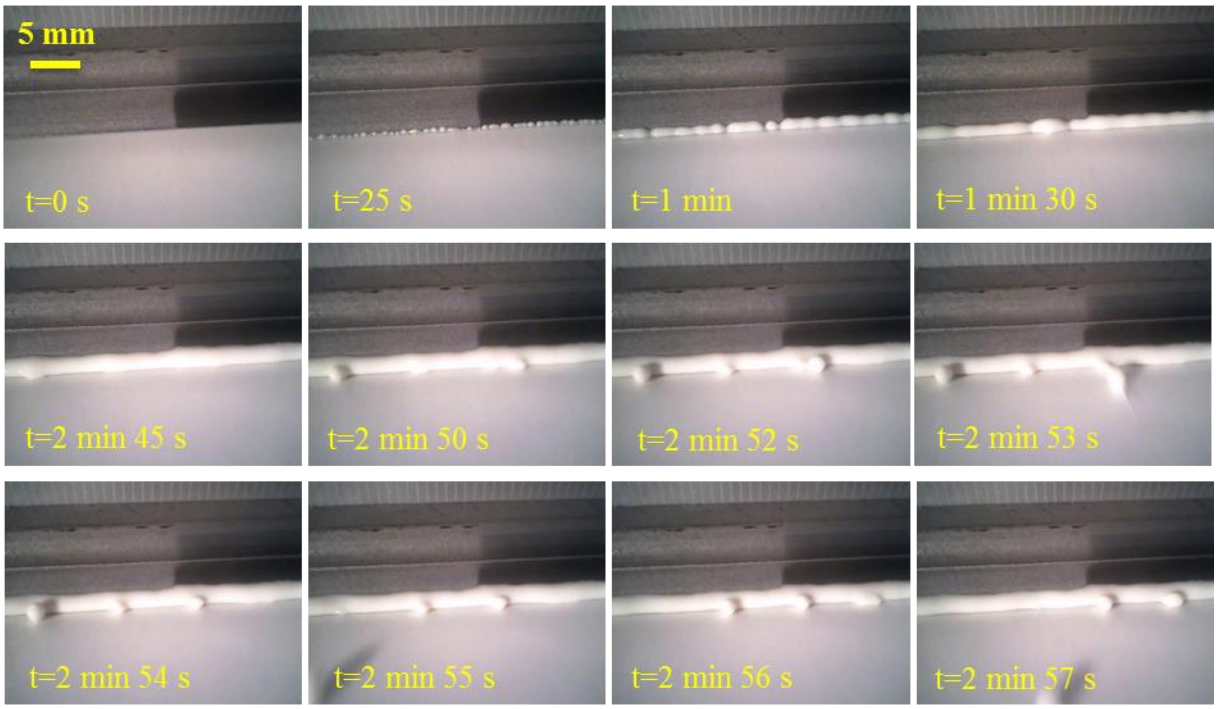


Figure 101 : Création du dépôt et de gouttes en aval de la racle pour la formulation FWW à ϕ=63,6% pour une vitesse de 10 m/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm

Une fois détachées, ces gouttes ne s'étalent pas sur le substrat comme le montre la Figure 102, et ne sont pas éliminées lors de l'étape de gélification qui suit, mais seulement écrasées.



Figure 102 : Apparition de gouttes en aval de la racle, relarguées sur le substrat

Il est important de signaler que les défauts de goutte surviennent uniquement s'il y a dépôt sur la racle. Il est malgré tout possible d'avoir un dépôt, mais pas d'apparition de gouttes sur la durée de l'expérience, qui est limitée sur le pilote de Wiltz (longueur de la bobine support par exemple).

En effet, une certaine cinétique de création du dépôt et de relargage de gouttes semble se mettre en place pour chaque formulation, dépendant fortement des paramètres procédés. Cette cinétique se décrit par la vitesse de montée du dépôt, suivie par le relargage de la première

goutte puis d'un relargage de gouttes régulier que l'on peut quantifier par la densité de gouttes par mètre carré.

La Figure 103 montre le profil en rugosimètre d'une goutte sur une autre formulation de plastisol ainsi que sa reconstruction en 3D.

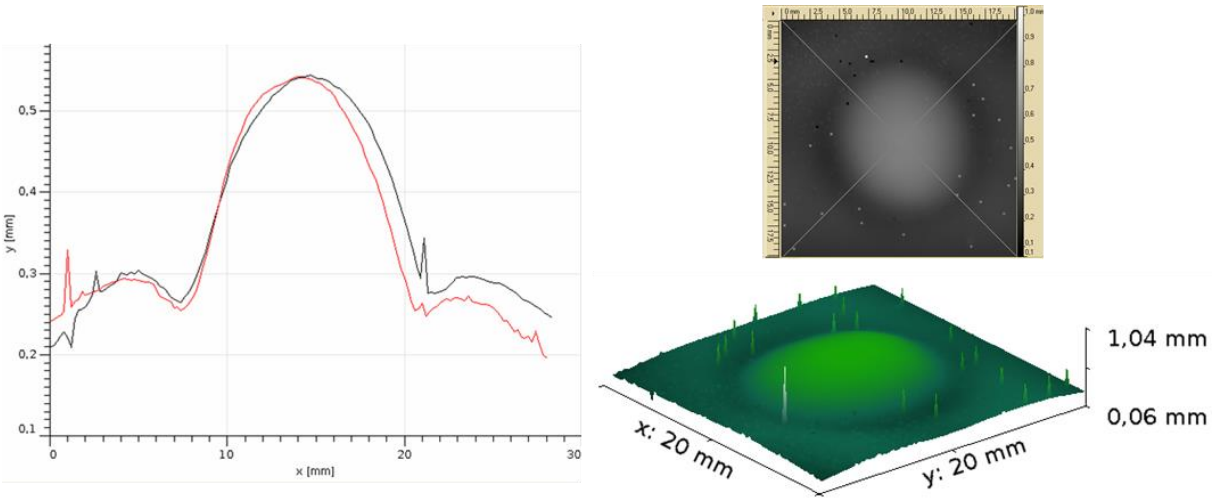


Figure 103 : Mesure au rugosimètre optique d'une goutte prégélifiée

La Figure 104 montre une coupe du substrat (partie claire) et de l'enduction de plastisol FWW (partie foncée) sur une épaisseur de 0,10 mm. La surépaisseur correspondant au défaut de goutte est observé à droite (0,22 mm pour un diamètre de 5 mm).

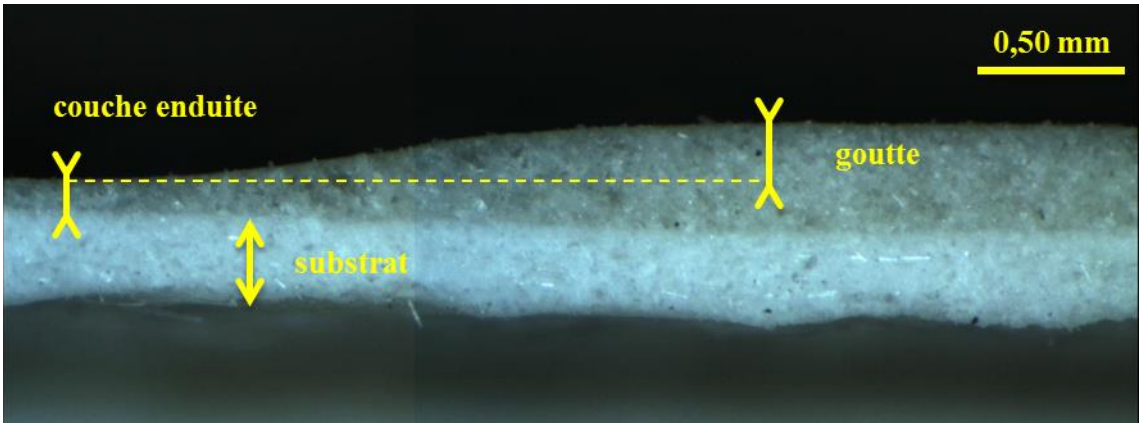


Figure 104 : Coupe du substrat, du plastisol déposé et d'une goutte pour la formulation FWW

La Figure 105 montre l'évolution du dépôt en aval de la racle après ajout d'un colorant bleu dans le bourrelet en amont de la racle (t=4 min 32 s).

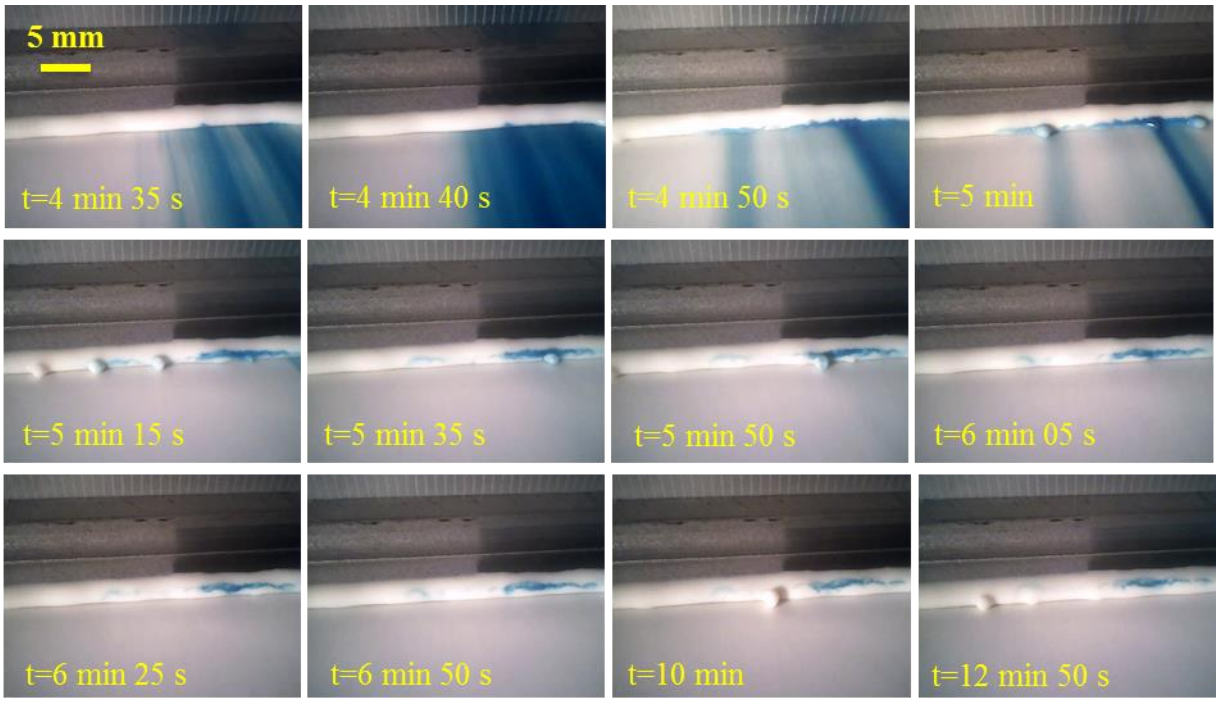


Figure 105 : Observation de la vitesse de montée du dépôt en aval de la racle pour la formulation FWW à ϕ=63,6% pour une vitesse de 10 m/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm

Un relargage rapide du colorant dans l'écoulement principal du plastisol sur le substrat est observé. Cependant, ce temps de relargage (environ 30 s) est très long devant le temps de séjour moyen du plastisol sous la racle : $t_s = \frac{L}{V} = 0{,}1\ s$, ce qui met en évidence l'importance des recirculations dans le bourrelet en amont et sous la racle (Figure 85). Par ailleurs, le colorant reste localisé à l'endroit où il a été introduit dans le bourrelet en amont, ce qui montre que les écoulements dans le sens transverse sont très limités. De plus, le colorant pénètre dans le dépôt en sortie de racle et monte dans ce dépôt de manière continue, ce qui révèle une vitesse uniforme de construction du dépôt, contradictoire avec les premières étapes de formation de ce dépôt à la Figure 101.

La vitesse de montée du dépôt peut alors être mesurée en fonction de la hauteur atteinte par le colorant. Si à la Figure 105, les photos 4 et 7 sont comparées, une montée du colorant de 2 mm est observée en 50 secondes, c'est-à-dire une vitesse de montée de 0,04 mm/s.

Il est également possible d'estimer la vitesse de montée du dépôt à partir de la Figure 101 : un dépôt stabilisé de 3,3 mm au bout de 3 minutes, ce qui donne une vitesse de montée de 0,018 mm/s. Cependant, au cours de la première minute, le dépôt n'est pas établi sur toute la largeur.

La densité de goutte montre aussi l'établissement d'une sorte de régime permanent entre la première goutte détachée et les autres après un certain temps d'enduction. La Figure 106 décrit l'établissement de ce régime pour la formulation FWW à 63,6% en fraction volumique solide, pour une vitesse de ligne de 10 m/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm. L'enduction de cette formulation est faite sur un support de 150 mètres linéaires de long sur une largeur de

53 centimètres. Cette Figure 106 montre aussi le nombre de gouttes relarguées présentes tous les 6 mètres linéaires.

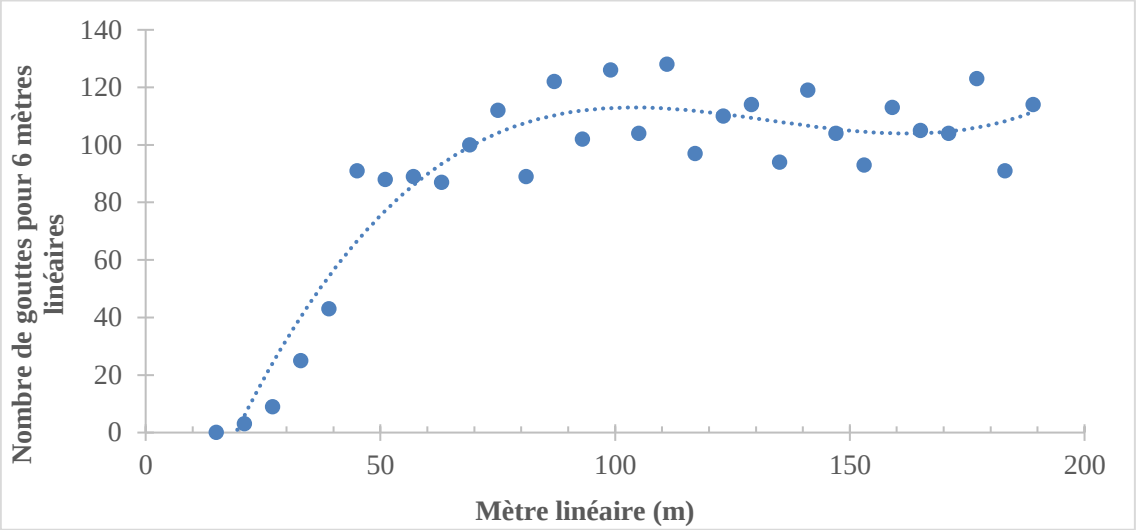


Figure 106 : Nombre de gouttes par mètre linéaire à 10 m/min pour FWW à ϕ=63,6%

La création du dépôt est immédiate dans ce cas-là, avec une première goutte qui apparait après 1 minute et 45 secondes d'enduction. Le nombre de défauts augmente ensuite avec le temps, jusqu'à atteindre un régime permanent avec un nombre de gouttes qui varie entre 100 et 120 gouttes pour 6 mètres linéaire, c'est-à-dire entre 33 et 40 gouttes par mètre carré. La densité moyenne de gouttes par mètre carré sera utilisée comme paramètre de comparaison dans la suite de l'étude. Pour cette formulation, la densité moyenne est de 34 gouttes/m².

Ensuite, après que le substrat soit passé au four pour la prégélification de la couche de plastisol déposée, les gouttes ont leurs formes définitives, un disque de diamètre et de hauteur variables selon les formulations. La mesure au micromètre d'une goutte prégélifiée de FWW indique une épaisseur de 0,22 mm et un diamètre de 5 mm, soit un volume approximatif de 4 mm^3.

Des tests pour quantifier la quantité de plastifiant dans une formulation ont été effectués sur un plastisol enduit et le dépôt en aval de la racle (dont les gouttes proviennent). Ce test est fait par extraction Soxhlet. Une différence de composition a été constatée lors de l'enduction de la formulation F2D10 à 64% de faction volumique solide. En effet, le dépôt est plus riche en plastifiant que la pâte enduite, le dépôt est constitué de 28% en masse de plastifiant, alors que la formulation enduite contient 22,7% après extraction. Par extrapolation, le dépôt possèderait donc une fraction volumique solide de 57,3%. Ainsi, le dépôt est enrichi en plastifiant durant sa création, ce qui laisse penser à une déstructuration de la pâte lors de l'enduction. La Figure 107 rappelle la viscosité de F2D10 à une fraction volumique solide de 64% comparée à une fraction de 60%, (les mesures n'ayant pas été effectuées à de plus faibles fractions pour cette formulation) un rapport de viscosité d'un facteur entre 2 et 3 est observé.

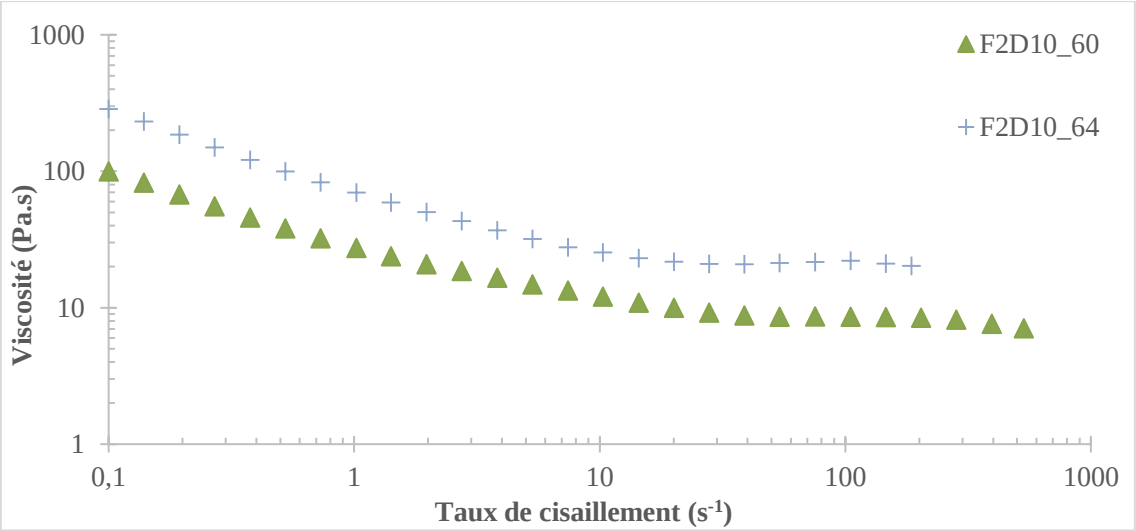


Figure 107 : Viscosité de F2D10 à ϕ=60 et 64%

L'effet de la rugosité de la racle sur l'apparition du dépôt a aussi été analysé. Dans les conditions étudiées et avec les formulations enduites sur le pilote, aucune influence notable n'a été notée. La racle du pilote de Wiltz possède deux parties avec des rugosités différentes. La partie gauche est cinq fois moins rugueuse le long du talon et deux fois moins sur la largeur que la partie de droite. Un léger effet est observé sur la vitesse de développement du dépôt à faible vitesse pour certaines formulations. Des tests avec un morceau de papier siliconé collé sur la racle ont aussi été effectués, ne montrant aucune influence sur la montée du dépôt.

Ensuite, plusieurs substrats ont été utilisés, tels que le papier siliconé, un voile de verre brut ou déjà enduit d'une couche de pate prégélifiée ou encore du métal. Aucune influence sur l'apparition de dépôt n'a été remarquée.

Enfin, plusieurs racles à talon de différentes longueurs ont été testées, là encore, aucune influence notable n'a été observée.

Pour qu'il y ait défaut de goutte, il faut qu'il y ait dépôt sur la racle, mais l'existence d'un dépôt n'implique pas nécessairement l'apparition du défaut de goutte dans le temps maximum d'expérience imparti dû à la cinétique de création du dépôt et de relargage des gouttes.

4.2 Protocole expérimental

Afin de comprendre l'apparition de ces défauts de gouttes, une campagne d'essais a été effectuée sur le pilote de Wiltz avec plusieurs formulations. L'influence des paramètres procédés sont notamment étudiés.

La réalisation des essais d'enduction suit un protocole défini :

- Préparation des essais :
  - Les formulations de plastisols : mélangées à Wiltz par batch de 30 kg environ ;
  - Les bobines support : préparées à Wiltz, bobines de 500 m linéaire et 60 cm de large enduites d'une sous couche prégélifiée.

- Rigidification de la racle :
  - Un système de rigidification a été ajouté pour bloquer la racle dans le sens vertical pour éviter son déplacement vers le haut pendant l'enduction. En effet, comme décrit dans le chapitre 3, la force exercée par le plastisol sous la racle est non négligeable.
  - La racle est aussi bloquée en rotation afin que l'angle soit constant pendant les essais.

- Les essais :
  - Pour effectuer les essais d'enduction, il faut au minimum 2 personnes sur la ligne pour assurer la bonne marche de l'essai.
  - Le montage expérimental est constitué d'une bobine support de voile de verre enduit, d'une racle, d'un four avec une température comprise entre 150 et 190°C et d'une enrouleuse ;
  - L'angle de la racle est réglé et bloqué au début de chaque test ;
  - La racle est ensuite positionnée, à l'aide d'une cale, à un entrefer légèrement supérieur à l'épaisseur déposée voulue, ce qui est cohérent avec les résultats du modèle du chapitre 3. Celui-ci est modifié au cours de l'enduction avec mesure de l'épaisseur déposée en aval du four (au micromètre), puis bloqué ;
  - La vitesse de ligne est réglée à chaque début de test, et modifiée en cours d'essai en temps voulu.
  - Au cours de l'essai, la partie aval de la racle est observée et filmée en permanence, ainsi l'apparition de dépôt et de défauts est notée.

Les échantillons sont ensuite analysés. Les bobines ne présentant pas de défauts sont éliminées (recyclage), celles présentant des défauts sont déroulées et le comptage des gouttes est alors effectué par tranche de 6 mètres linéaire. Le total des gouttes est alors ramené à une valeur par unité de surface (mètre carré).

4.3 Analyse approfondie sur la formulation F2D10

En testant les formulations F1, F2 et F3 étudiées dans le chapitre 0, aucun défaut de gouttes n'a été observé, seulement un dépôt en aval de la racle pour certaines formulations. Afin de pouvoir faire une comparaison quantitative des effets des paramètres procédés et de la formulation sur l'apparition des gouttes, la formulation F2D10 a été choisie.

Pour rappel, la formulation F2D10 est composée de 100 pcr de PVC, 175 pcr de charge $CaCO_3$ D10 et de 78 pcr de plastifiant, donnant une fraction volumique solide de 63%.

Les résultats des tests réalisés sur F2D10 sont décrits ici.

4.3.1 Influence des paramètres procédés

L'effet de la vitesse de ligne, de l'épaisseur déposée, de la position horizontale et de l'angle de la racle sur l'apparition des gouttes ont été étudiés.

Comme expliqué dans le chapitre 'Modélisation des écoulements', l'épaisseur déposée est inférieure à l'entrefer final (H_3) entre la racle et le substrat. Cette épaisseur ne dépend pas de la vitesse de ligne d'enduction s'il n'y a pas de cédage de la racle :

$$h_{déposée} = \frac{h^*}{2}$$

Avec h^* l'entrefer sous la racle où la pression est maximale.

L'épaisseur déposée est mesurée en aval du four, après gélification de la couche enduite, ce qui peut enduire une légère variation d'épaisseur.

4.3.1.1 Vitesse de ligne

L'effet de la vitesse d'enduction a été étudié. Les vitesses 5, 10 et 20 m/min ont été testées. Les autres paramètres fixés étant un angle de 15° et une épaisseur déposée de 0,10 mm.

L'enduction de F2D10 à 5 m/min montre une apparition faible de dépôt, mais aucune goutte n'apparait pendant la durée du test de 14 min. À 10 m/min, la première goutte apparait après 15 secondes d'enduction. La Figure 108 montre l'évolution du nombre de gouttes par unité de surface en fonction de la vitesse d'enduction. À 10 m/min, F2D10 engendre 2,8 gouttes/m², et 3,5 gouttes/m² à 20 m/min.

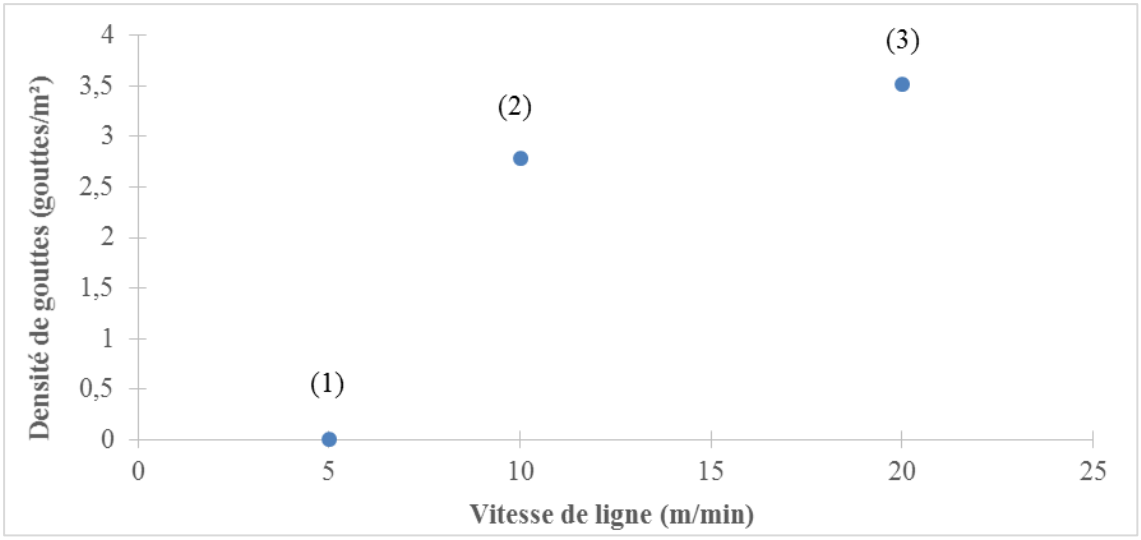


Figure 108 : Influence de la vitesse de ligne sur F2D10 à ϕ=63% pour une épaisseur déposée de 0,10 mm

On observe donc une augmentation de la densité de gouttes avec la vitesse.

4.3.1.2 Épaisseur déposée

La formulation F2D10 a ensuite été enduite à différentes épaisseurs déposées : 0,06, 0,10 et 0,15 mm, les autres paramètres fixés étant un angle de 15° et une vitesse de ligne de 10 m/min.

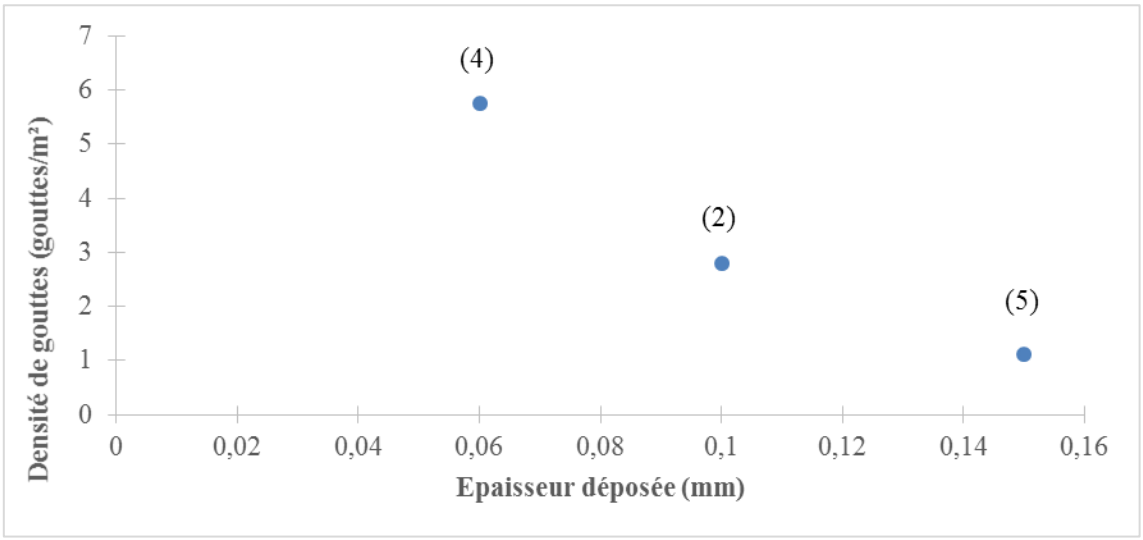


Figure 109 : Influence de l'épaisseur déposée sur F2D10 à ϕ=63% pour une vitesse de ligne de 10 m/min

La Figure 109 montre la densité de gouttes de F2D10 en fonction de l'épaisseur déposée. Une diminution de la densité de gouttes est observée lorsque l'épaisseur augmente.

4.3.1.3 Position horizontale de la racle

La distance de la racle par rapport à la verticale de l'axe de rotation du cylindre a été modifiée. Une comparaison qualitative entre deux positions (2 mm et 12 mm) est faite après 10 minutes d'enduction de F2D10 (angle 15°, vitesse 10 m/min, épaisseur déposée E=0,20 mm).

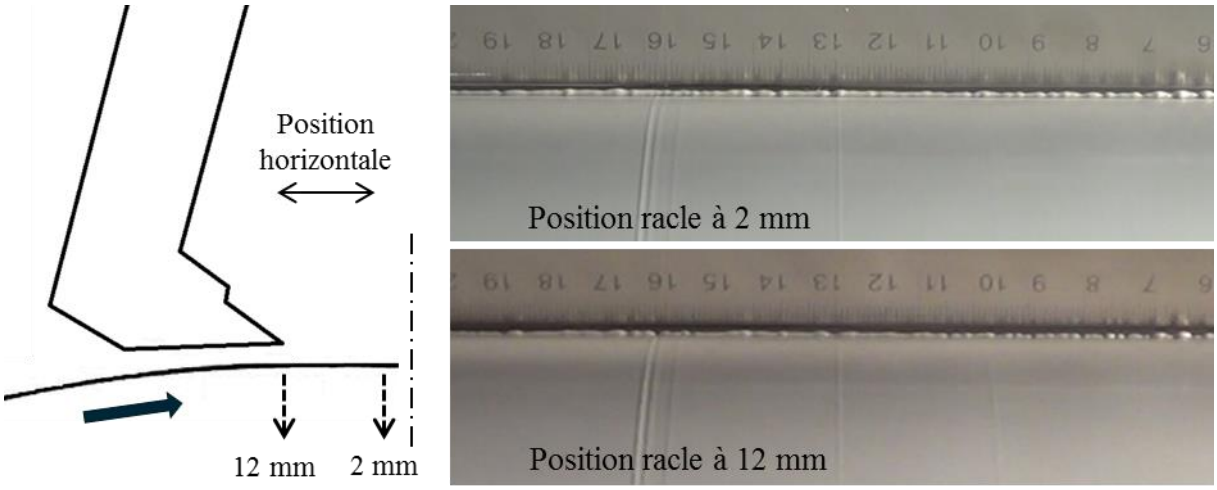


Figure 110 : Montée du dépôt de F2D10 à ϕ=63% à deux positions horizontales de la racle par rapport à la verticale de l'axe de rotation du cylindre après 10 min d'enduction

La Figure 110 ne montre pas de différence entre la montée du dépôt avec la racle placée à 2 ou 12 mm.

4.3.1.4 Angle de la racle

L'angle de la racle a été testé à 11, 15 et 19°, ce sont les angles étudiés dans le chapitre précédent. Pour rappel, l'ange 15° correspond à l'angle utilisé en production, 11° amène la racle dans une position quasi parallèle à la tangente au cylindre et 19° donne un angle plus convergent. Les autres paramètres fixés étant une vitesse de 10/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm.

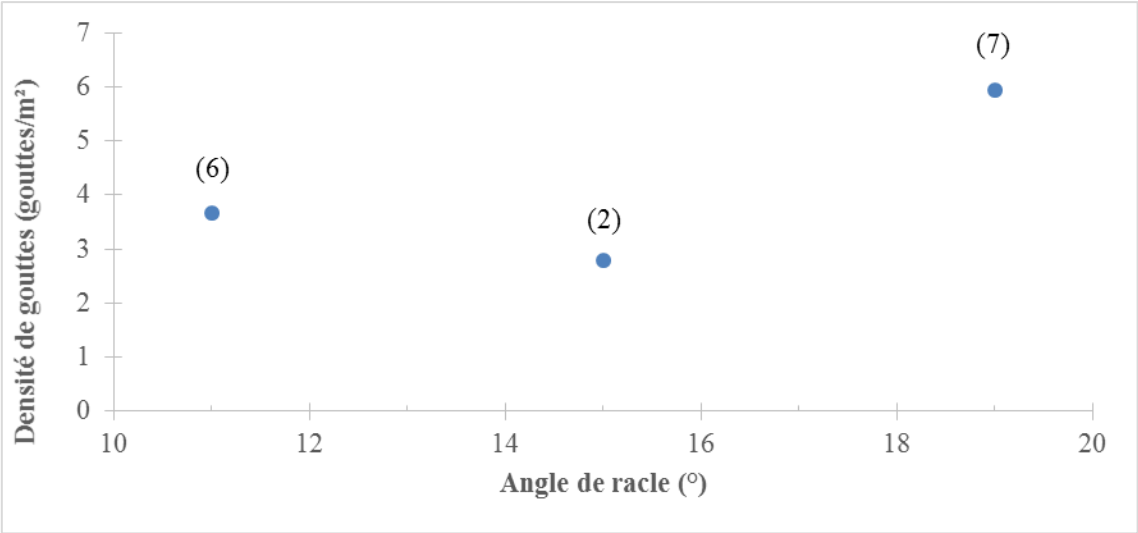


Figure 111 : Influence de l'angle de la racle sur F2D10 à ϕ=63% pour une épaisseur déposée de 0,10 mm et une vitesse de ligne de 10 m/min

La Figure 111 montre la densité de gouttes obtenues après enduction de F2D10 en fonction de l'angle de la racle. La qualité d'enduction obtenue à un angle de 11° est peu satisfaisante, en effet d'autres types de défauts apparaissent, tels que des lignes ou encore des zones non-enduites. La densité de gouttes mesurée est donc sujette à caution. Entre 15° et 19°, l'effet de la convergence augmente l'apparition des défauts.

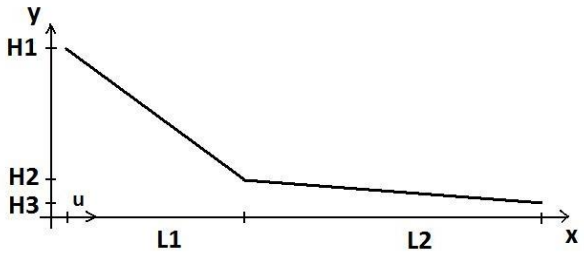


Figure 112 : Géométrie de la racle

En effet, comme mentionné au chapitre 3, et à la Figure 97, pour un entrefer final de 0,15 mm, les ratios épaisseur déposée sur l'entrefer final H_3 (Figure 112) sont respectivement de 0,51 ; 0,89 et 0,99 mm pour les angles de 11 ; 15 et 19°.

En considérant que ces ratios sont les même pour une épaisseur déposée de 0,10 mm, il est possible d'en déduire l'entrefer final H_3 équivalent. Ainsi pour angle de 11°, H_3=0,20 mm, pour 15°, H_3=0,11 mm et pour 19°, H_3=0,10 mm. L'entrefer final diminue avec la convergence de la racle. De ce fait, les taux de cisaillement sous la racle sont plus élevés. Or c'est un paramètre déterminant sur l'apparition des gouttes pour une formulation donnée. Donc la densité des défauts est supérieure lorsque la racle est plus convergente.

4.3.2 Analyse en fonction du taux de cisaillement

L'influence de la vitesse de ligne et celle de l'entrefer sur l'apparition des défauts peuvent être rassemblées en exprimant la densité de gouttes en fonction du taux de cisaillement moyen ($\frac{V}{H_3}$) calculé à partir de l'entrefer final H_3 déduit des épaisseurs déposées enduites et des ratios de la Figure 97. Il n'a pas été possible de réaliser les calculs pour tous les cas présentés dans ce chapitre. Les taux de cisaillement moyens évoluent de façon homothétique en fonction des paramètres procédés comme indiqué aux Tableau 4 et Tableau 5.

Au Tableau 8 et à la Figure 113 la densité de gouttes est représentée en fonction de ce taux de cisaillement moyen calculé pour les points (1), (2), (3), (4) et (5) de la Figure 108 et la Figure 109.

Points sur Figure 107-108	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Taux de cisaillement moyen (1/s)	755	1518	3027	2380	980
Épaisseur déposée (mm)	0,10	0,10	0,10	0,06	0,15
Entrefer final H_3 (mm)	0,11	0,11	0,11	0,07	0,17
Vitesse (m/min)	5	10	20	10	10
Densité de gouttes (gouttes/m²)	0	2,79	3,52	5,75	1,11

Tableau 8 : Calcul du taux de cisaillement moyen à partir des essais faits à vitesse et épaisseur déposée différentes pour F2D10 à ϕ=63%

L'augmentation de la vitesse et la diminution de l'entrefer aboutissent à l'augmentation de la densité de gouttes.

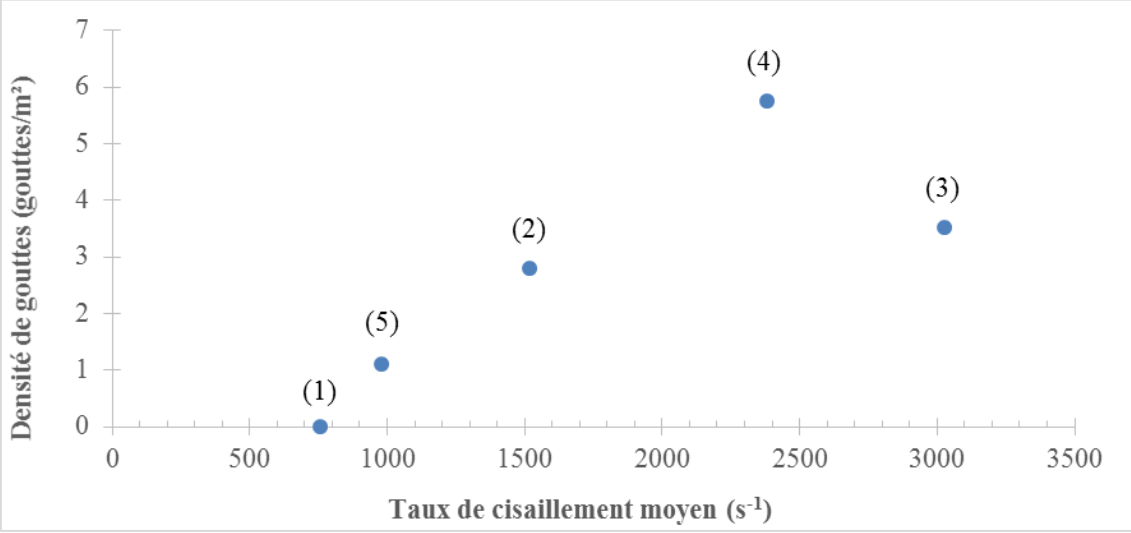


Figure 113 : Densité de gouttes en fonction du taux de cisaillement moyen pour F2D10 à ϕ=63%

Le fait que le point (3) montre une diminution de la densité de gouttes apparait contradictoire. En réalité, compte tenu de la longueur du substrat, la densité de gouttes a été mesurée alors que le régime permanent n'était pas atteint.

L'idée ici est donc que le taux de cisaillement est un paramètre directeur de l'apparition du défaut de gouttes.

Concernant l'angle de la racle, le taux de cisaillement moyen calculé de la même manière que précédemment est présenté au Tableau 9 pour les points (2), (6) et (7) de la Figure 111.

Points sur Figure 110	**2**	**6**	**7**
Taux de cisaillement moyen (1/s)	1518	835	1667
Angle de la racle (°)	15	11	19
Entrefer final H_3 (mm)	0,11	0,2	0,10
Vitesse (m/min)	10	10	10
Densité de gouttes (gouttes/m²)	2,79	3,67	5,95

Tableau 9 : Calcul du taux de cisaillement moyen à partir des essais faits à angle de racle différents pour F2D10 à ϕ=63%

Ici aussi l'augmentation du taux de cisaillement sous la racle augmente la densité de goutte.

Pour une formulation donnée, le taux de cisaillement est donc un facteur déterminant de l'apparition des défauts.

4.3.3 Influence de la formulation

4.3.3.1 Influence de la fraction volumique solide

Aucun défaut n'a été observé en faisant varier la fraction volumique de F2 de 53,7 à 63,5% (dans la limite de la durée des essais). Toutefois la formation d'un dépôt est plus rapide lorsque la fraction volumique solide augmente.

Afin d'observer l'influence de la fraction volumique solide sur l'apparition de défauts de gouttes, la formulation F2D10 a été testée à 62 et 64% en fraction volumique solide en plus de celle à 63%. Pour rappel, la variation de la fraction volumique est faite de telle sorte que le ratio entre le taux de PVC et le taux de charge $CaCO_3$ reste constant (ici $\frac{\emptyset_{PVC}}{\emptyset_{CaCO_3}} = 1{,}1$).

Les tests ont été faits avec un angle de 15°, une vitesse de 10 m/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm.

La Figure 114 montre la densité de gouttes en fonction de la fraction volumique solide de la formulation. Les gouttes ont tendance à augmenter avec la fraction volumique solide, la variation est légère à 10 m/min, et un peu plus prononcée à 20 m/min. Il a aussi été noté que le temps d'apparition de la première goutte variait avec la fraction volumique solide.

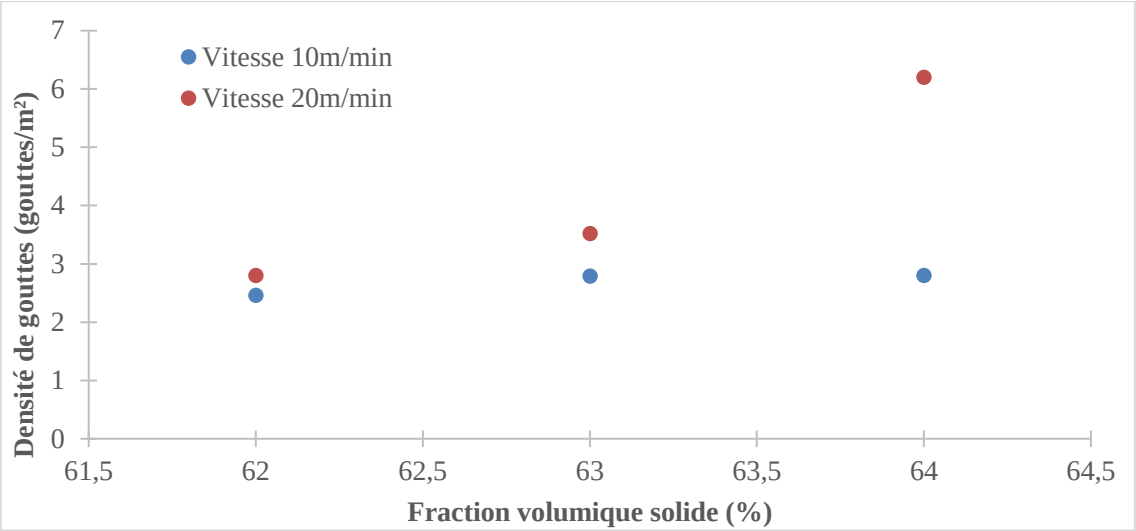


Figure 114 : Influence de la fraction volumique solide de F2D10 pour 2 vitesses d'enduction et une épaisseur déposée de 0,10 mm

La Figure 115 montre que pour F2D10 à 62%, le premier défaut arrive après 7 minutes d'enduction (angle 15° et épaisseur déposée de 0,10 mm). À 63%, la première goutte apparait après 3 minutes, et après seulement 1,5 minutes à 64%.

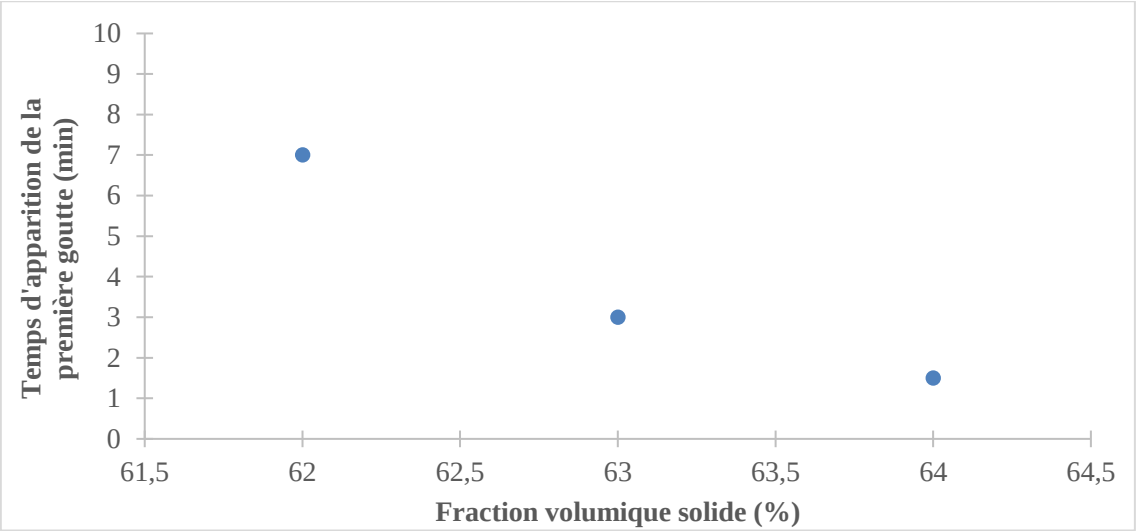


Figure 115 : Influence de la fraction volumique solide de F2D10 sur le temps d'apparition de la première goutte pour une épaisseur déposée de 0,10 mm et une vitesse de 10 m/min

Ce test confirme que l'apparition des défauts de gouttes dépend de la cinétique de création du dépôt, qui dépend elle-même de la formulation du plastisol.

La Figure 116 montre que l'influence du taux de cisaillement va dans le même sens pour F2D10 aux trois fractions volumique solide 62 ; 63 et 64%.

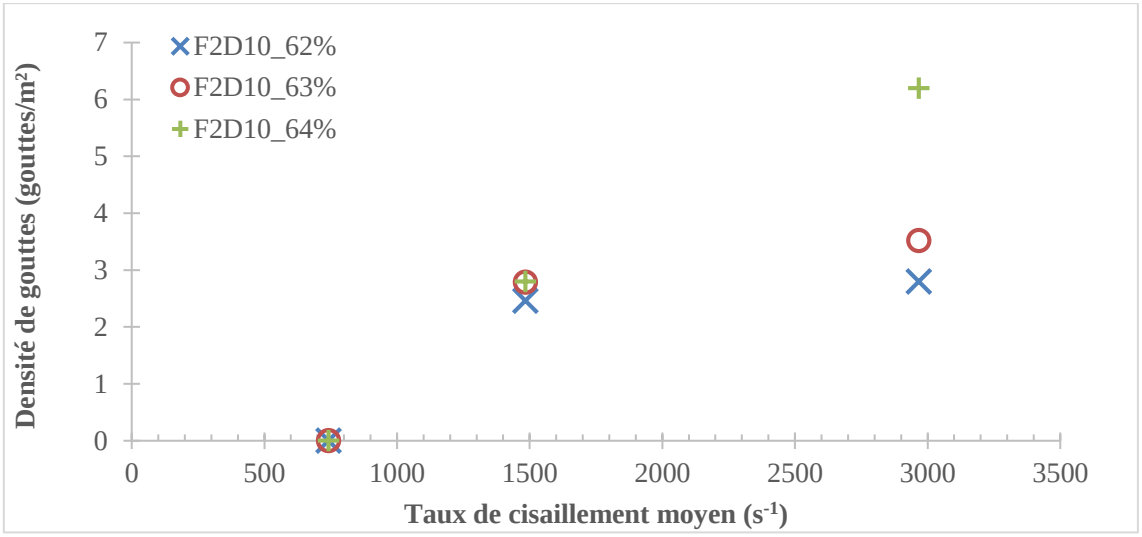


Figure 116 : Influence du taux de cisaillement sur la densité de gouttes pour F2D10 à ϕ=62, 63 et 64% pour une épaisseur déposée à 0,10 mm

L'effet est tout de même plus prononcé pour F2D10 à 64%, avec une augmentation presque doublée de la densité de gouttes en passant de 63 à 64%.

4.3.3.2 Influence de la taille des particules de charge $CaCO_3$

Comme présenté dans le chapitre 0, trois différentes tailles de particules de charges $CaCO_3$ ont été étudiées pour la formulation F2. Pour les particules de charge D10, D15 et D40, le diamètre médian (d_{50}) est respectivement de 9 µm, 20 µm et 30 µm. De même le d_{98} (diamètre pour lequel 98% des particules ont une taille inférieure à ce diamètre) est respectivement de 50 µm, 96 µm et 130 µm. Ces formulations sont nommées F2D10, F2D15 et F2D40.

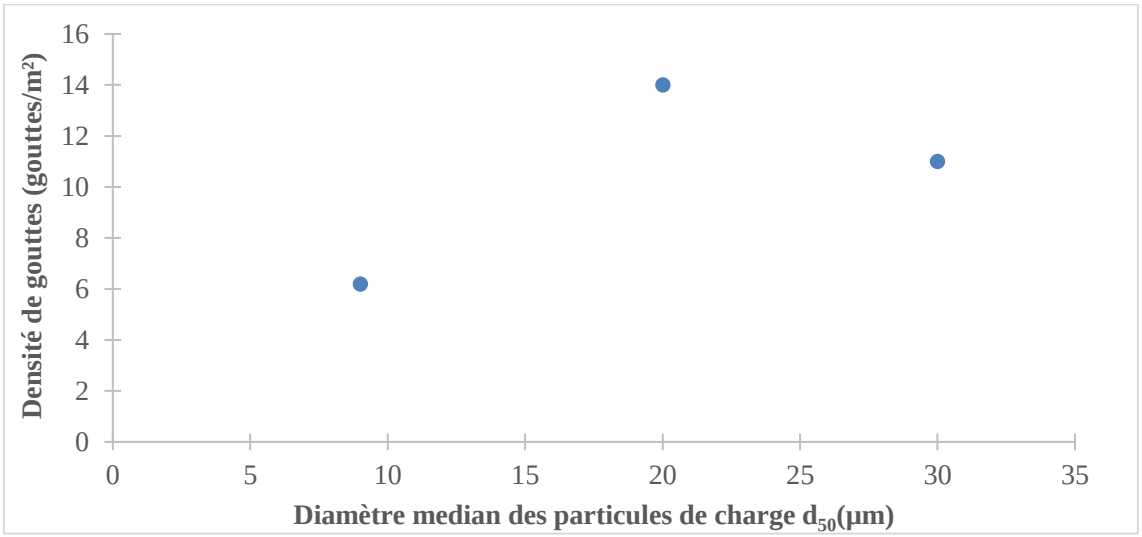


Figure 117 : Effet de la taille moyenne des particules de charge sur le défaut pour F2 avec charges minérales à ϕ=64% à 10 m/min

La Figure 117 montre que la formulation F2 avec charge, ici à fraction volumique totale de 64%, présente plus de défaut avec la charge D15 avec une densité de gouttes de 14 gouttes/m² et avec la D40 (11 gouttes/m²) que pour F2D10 avec 6,2 gouttes/m².

Les diamètres médians de la D15 et la D40 sont assez proches, 20 et 30 µm respectivement, mais il y a plus d'écart entre les d_{98} de 96 et 130 µm. Ceci peut peut-être expliquer le faible écart observé pour la densité de gouttes entre la formulation F2D15 et F2D40.

La taille de la charge influe donc aussi sur l'apparition des défauts.

Le temps d'apparition de la première goutte a aussi été observé en fonction de la charge utilisée. La Figure 118 montre une tendance inverse à la densité de gouttes précédente.

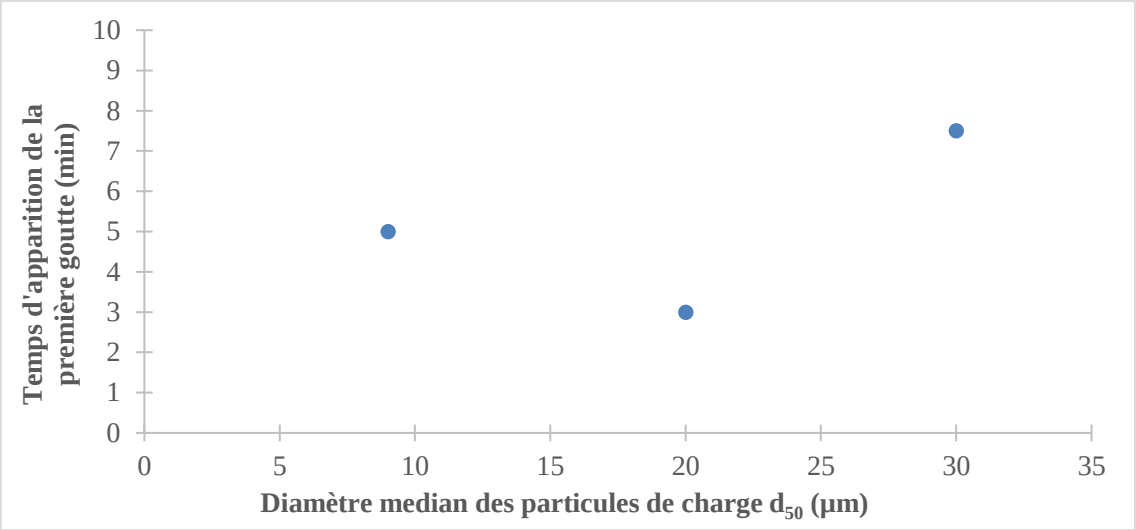


Figure 118 : Influence du diamètre médian (d_{50}) de la charge sur le temps d'apparition de la première goutte pour F2 avec charges minérales à ϕ=64% pour une vitesse de 20 m/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm

En effet, la première goutte apparait plus tôt pour la formulation F2D15 (180 secondes) alors qu'elle engendre le plus de gouttes. F2D40 voit son premier défaut apparaitre après 450 secondes, pour une densité de gouttes du même ordre que F2D15. Il a donc une influence de la taille des particules de charges sur le temps de formation du dépôt et d'apparition du défaut de goutte.

Les gouttes observées tout au long de la thèse ont montré des tailles différentes en fonction de la formulation. Le fait de changer la taille des particules de charge influe légèrement sur la taille des gouttes. Pour la formulation F2D10 et F2D40 enduites à 10 m/min pour une épaisseur déposée de 0,10 mm, le diamètre des défauts est respectivement de 5 et 6 mm, (Figure 119).

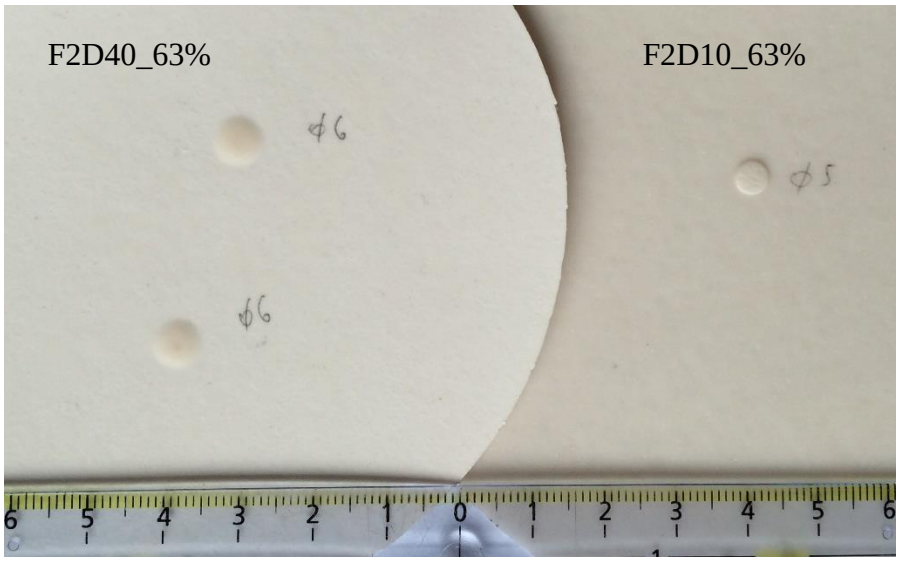


Figure 119 : Défaut de gouttes des formulations F2D40 et F2D10 à ϕ=63%

4.3.4 Conclusion

L'étude de la formulation F2, puis de F2 avec charges $CaCO_3$ a montré que l'apparition du défaut de gouttes est ici tout d'abord sensible à la présence de charges. Ensuite, les taux de cisaillement présents sous la racle influent beaucoup sur la densité de gouttes à formulation donnée. Un effet de la formulation est aussi observé, avec une influence de la fraction volumique solide et de la taille des particules de charge choisie.

Les formulations F2 et F2 avec charges sont des mélanges modèles faits pour mieux étudier l'effet des différents paramètres procédés et de la formulation sur les défauts de gouttes. Les formulations industrielles sont plus complexes, comme décrites dans l'introduction, et l'effet des différents composants du mélange est plus difficile à percevoir. Une étude a été faite sur la formulation FWW dont la rhéologie a été étudiée dans le chapitre 0 et sur différentes formulations dérivées de cette formulation.

4.4 Retour sur les formulations industrielles

Les tests sur la racle pilote de Wiltz ont été faits sur FWW de fraction volumique solide 63,6%. Pour rappel, cette formulation est composée de 100 pcr de PVC, 170 pcr de charge M40, 74,8 pcr de plastifiant et de 4,7 pcr d'adjuvants. (Tableau 12)

Les premières observations des tests montrent une densité de gouttes jusqu'à 10 fois plus grande pour FWW que pour F2D10. La taille des gouttes engendrées par FWW est du même ordre avec un diamètre de 5 mm.

4.4.1 Paramètres procédés

4.4.1.1 Vitesse de ligne

Comme précédemment, les vitesses 5, 10 et 20 m/min ont étés testées. Les autres paramètres fixés étant l'angle de 15° et l'épaisseur déposée de 0,10 mm.

L'enduction à 5 m/min montre une apparition du dépôt après 2 minutes d'enduction et des défauts de gouttes après 15 minutes, pour une densité de 5,37 gouttes/m². L'enduction a durée 27 minutes.

La Figure 120 montre l'évolution du nombre de gouttes par unité de surface en fonction de la vitesse d'enduction. À 10 m/min, FWW engendre 29,1 gouttes/m², et 35,7 gouttes/m² à 20 m/min.

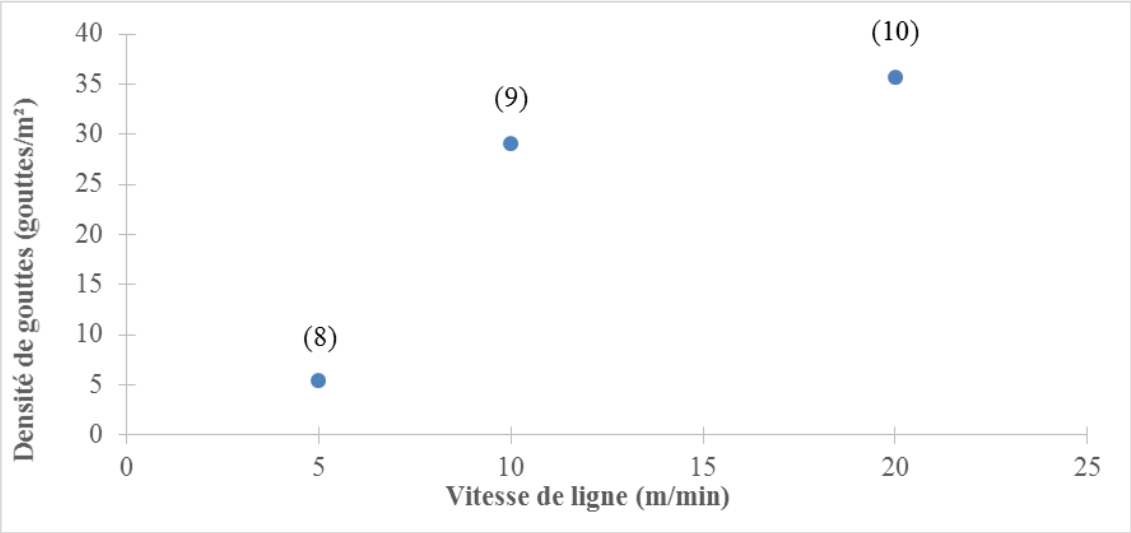


Figure 120 : Influence de la vitesse de ligne sur le défaut de goutte pour FWW à ϕ=63,6% pour une épaisseur déposée de 0,10 mm

Ces résultats montrent une densité de gouttes bien plus importante que celle observée pour la formulation F2D10 à vitesse équivalente. Les défauts y apparaissent aussi à vitesse plus faible.

4.4.1.2 Épaisseur déposée

FWW a été enduite à 0,10 et 0,15 mm à deux vitesses de ligne 10 et 20 m/min avec un angle de racle de 15°.

La Figure 121 montre la densité de gouttes de FWW en fonction de l'épaisseur déposée. Une diminution de la densité de gouttes est observée lorsque l'épaisseur augmente pour les trois vitesses d'enduction. À 5 m/min, le défaut disparait même totalement à 0,15 mm.

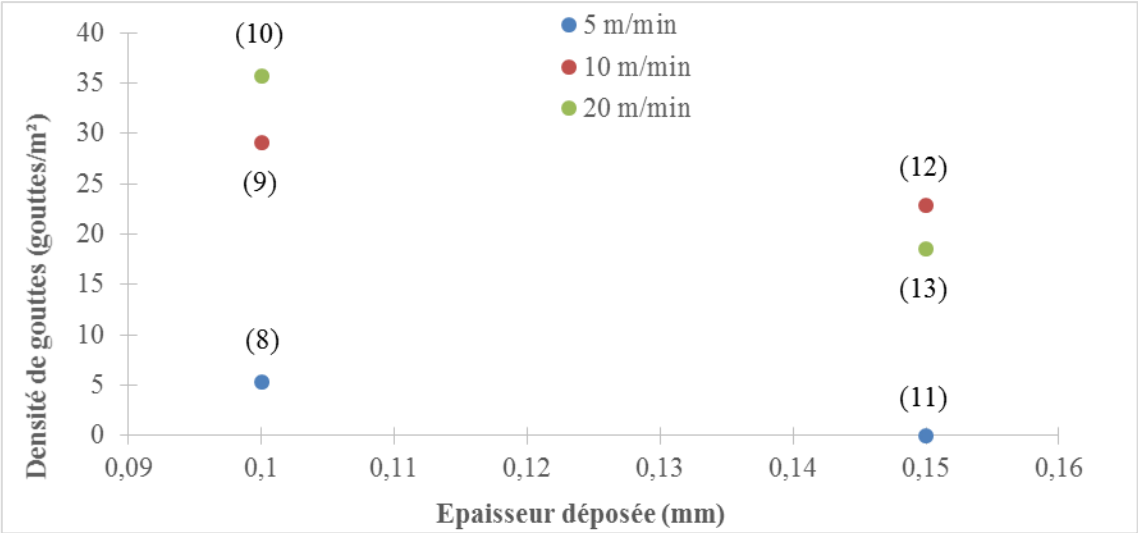


Figure 121 : Influence de l'épaisseur déposée sur le défaut de goutte pour FWW à ϕ=63,6% à 5, 10 et 20 m/min

À 0,10 mm, la densité de gouttes à 20 m/min est supérieure à celle obtenue à 5 et 10 m/min, ce qui est en accord avec les résultats des tests précédents. Par contre, à 0,15 mm, le nombre de gouttes observés à 10 m/min (22,9 gouttes/m²) est supérieur à celui de 20 m/min (18,6 gouttes/m²). Cette légère différence peut être expliquée par la précision de la mesure de l'entrefer.

4.4.1.3 Angle de la racle

L'enduction de FWW a été faite à 11, 15 et 19°, avec une vitesse de ligne de 10 et 20 m/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm.

La Figure 122 montre la densité de gouttes obtenue après enduction de FWW en fonction de l'angle de la racle. L'effet de la convergence ici diminue l'apparition des défauts. À 11°, l'angle qui décrit la racle en position 'parallèle', le nombre de gouttes par mètre carré est de 24,2 à 5 m/min ; de 54,9 à 10 m/min et de 76,8 à 20 m/min, ce qui est conséquent pour le produit au niveau visuel. En plus des gouttes, il y a d'autres défauts d'enduction qui apparaissent à cet angle, ce qui rend la qualité d'enduction très mauvaise. À 15°, l'état de l'enduction est propre, les seuls défauts observés sont les gouttes, qui sont jusqu'à quatre fois moins importantes : 5,37, 29,1 et 35,7°gouttes/m² à 5, 10 et 20 m/min respectivement. Et à un angle de 19°, la densité de gouttes est légèrement supérieure à celle à 15° comme pour la formulation F2D10.

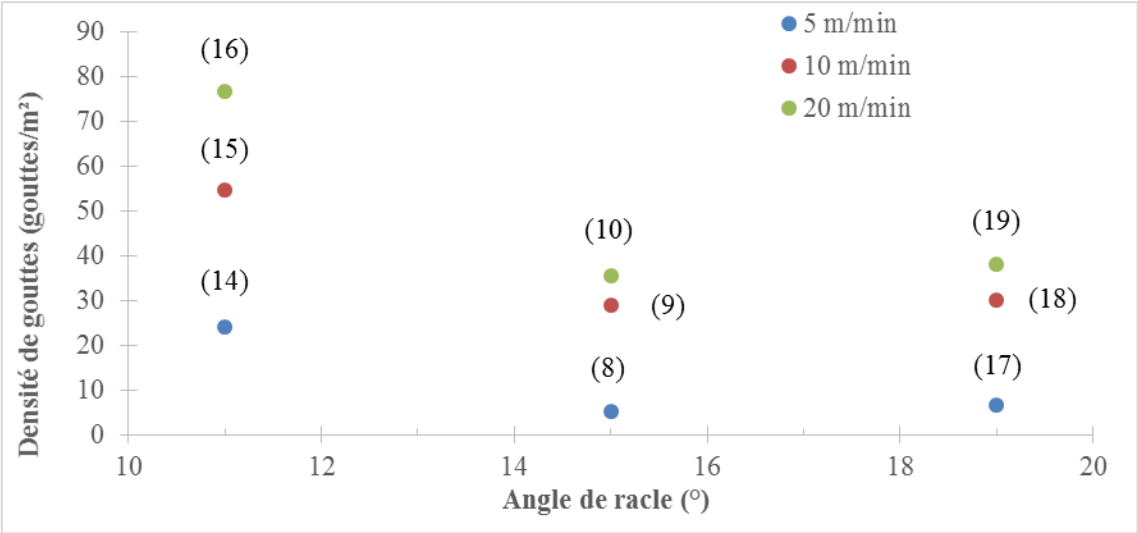


Figure 122 : Influence de l'angle de la racle sur FWW à ϕ=63,6% à 5, 10 et 20/min pour une épaisseur déposée de 0,10 mm

L'évolution générale de la densité de gouttes en fonction de l'angle est la même pour les trois vitesses : diminution des défauts entre 11° et 15°, puis faible augmentation entre 15° et 19°.

4.4.1.4 Analyse en fonction du taux de cisaillement

L'influence de la vitesse de ligne et celle de l'entrefer sur l'apparition des défauts sont aussi regardés en fonction du taux de cisaillement moyen ($\frac{V}{H_3}$), la densité de gouttes observée augmente avec le taux de cisaillement moyen.

Points sur Figure 120-121	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**
Taux de cisaillement moyen (1/s)	755	1518	3027	490	980	1960
Épaisseur déposée (mm)	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,15
Entrefer final H_3 (mm)	0,11	0,11	0,11	0,17	0,17	0,17
Vitesse (m/min)	5	10	20	5	10	20
Densité de gouttes (gouttes/m²)	5,37	29,1	35,7	0	22,9	18,6

Tableau 10 : Calcul du taux de cisaillement moyen à partir des essais faits à vitesse et épaisseur déposée différentes pour FWW à ϕ=63,6%

Au Tableau 10 et à la Figure 123 la densité de gouttes est représentée en fonction de ce taux de cisaillement moyen calculé pour les points (8), (9), (10), (11), (12) et (13) de la Figure 120 et la Figure 121.

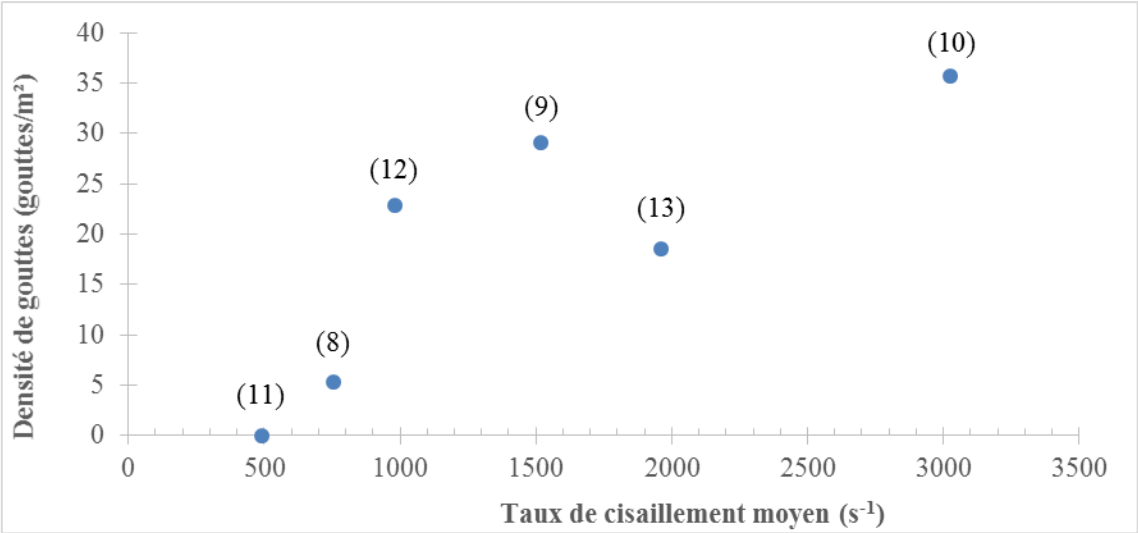


Figure 123 : Densité de gouttes en fonction du taux de cisaillement moyen pour FWW à ϕ=63,6%

L'augmentation de la vitesse et la diminution de l'entrefer aboutissent à l'augmentation de la densité de gouttes.

Concernant l'angle de la racle, le taux de cisaillement moyen calculé est présenté au Tableau 11 pour les points (14), (15), (16), (17), (18) et (19) de la Figure 122.

Points sur Figure 122	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**
Taux de cisaillement moyen (1/s)	415	835	1667	833	1667	3333
Angle de la racle (°)	11	11	11	19	19	19
Entrefer final H_3 (mm)	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Vitesse (m/min)	5	10	20	5	10	20
Densité de gouttes (gouttes/m²)	24,2	54,9	76,8	6,6	30,1	38,3

Tableau 11 : Calcul du taux de cisaillement moyen à partir des essais faits à angle de racle différents pour FWW à ϕ=63,6%

Ici aussi l'augmentation du taux de cisaillement sous la racle augmente la densité de goutte pour un angle donné. En revanche, lorsque l'angle est modifié, le taux de cisaillement ne permet pas de rassembler les résultats sur une courbe maitresse. Le taux d'élongation (Figure 89) varie significativement en fonction de l'angle de la racle et peut contribuer à expliquer ces différences.

Pour cette formulation industrielle, comme pour la formulation modèle F2D10, le taux de cisaillement apparait comme un paramètre directeur de l'apparition et du développement du défaut. Cependant, rien ne peut expliquer à ce stade que la densité de gouttes soit très supérieure pour la formulation FWW.

4.4.2 Influence de la formulation

La formulation industrielle FWW est composée de 100 pcr de PVC, 170 pcr de charge M40 (d'un autre fournisseur que la D40), 74,8 pcr de plastifiant et de 4,7 pcr d'adjuvants. Pour

étudier les effets des adjuvants, de la charge et de la taille de la charge, la formulation a été modifiée en conséquence. Le Tableau 12 décrit la composition de FWW et de ses dérivées.

Produit	**Formulations (g) :**				
	FWW	**FW1**	**FW2**	**FW3**	**FW4**
Résine PVC 4	100	100	100	100	100
Plastifiant	75	75	75	50	85
Charge M15					170
Charge M40	170		170		
Adjuvants	4,7				
Total (g)	349,7	175	345	150	355
Fraction volumique solide (%)	**63,6**	**48,2**	**63,7**	**58,4**	**60,6**

Tableau 12 : Composition de la formulation FWW et ses dérivées

La formulation FW1 est une modification de FWW, à laquelle les adjuvants et la charge ont été retirés, et pour la FW2, seuls les adjuvants ont été enlevés. La formulation FW3 possède les mêmes composants que FW1, avec un taux de plastifiant moins élevé, augmentant ainsi la fraction volumique solide de la formulation à 58,4%. Ce choix a été fait pour avoir la viscosité de FW3 du même ordre que FWW à haut gradient (Figure 124).

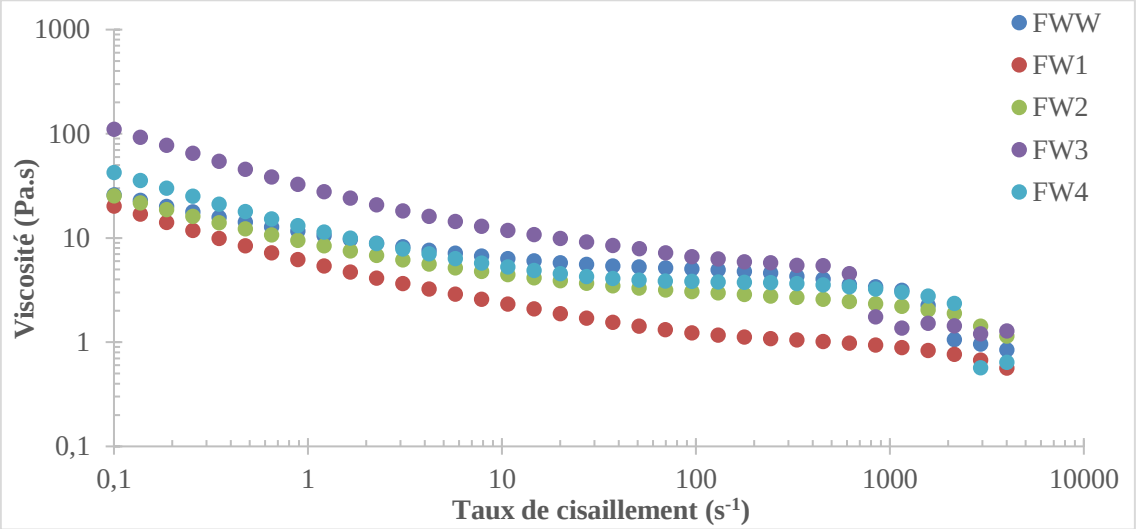


Figure 124 : Viscosité mesurée en rhéométrie Couette de FWW et ses dérivées

La formulation FW4 possède les mêmes composants que FW2, avec une charge qui possède des particules de plus petites tailles. Le taux de plastifiant a été augmenté pour FW4 pour diminuer sa viscosité et l'avoir du même ordre que celle de FW2 (Figure 124).

Ces formulations ont été enduites à la racle pour une épaisseur déposée de 0,10 mm, avec un angle de 15° et une vitesse de ligne de 5, 10 ou 20 m/min.

4.4.2.1 Influence de la présence d'adjuvant

L'enduction de la formulation FW2, qui ne possède pas d'adjuvants, à 5 m/min montre une très faible apparition de dépôt en aval de la racle pour une durée d'enduction de 15 minutes, mais pas de défaut de gouttes. À la vitesse de 10 m/min par contre, des gouttes apparaissent, avec une densité de 20,7 gouttes/m², et une densité de 62 gouttes/m² à 20 m/min. Pour la FWW avec adjuvants, la densité des défauts est plus grande à 5 et 10 m/min, avec respectivement 5,37 et 29,1 gouttes/m². Par contre, la densité de gouttes à 20 m/min de 35,7 gouttes/m² pour FWW est bien plus faible que celle de la formulation FW2.

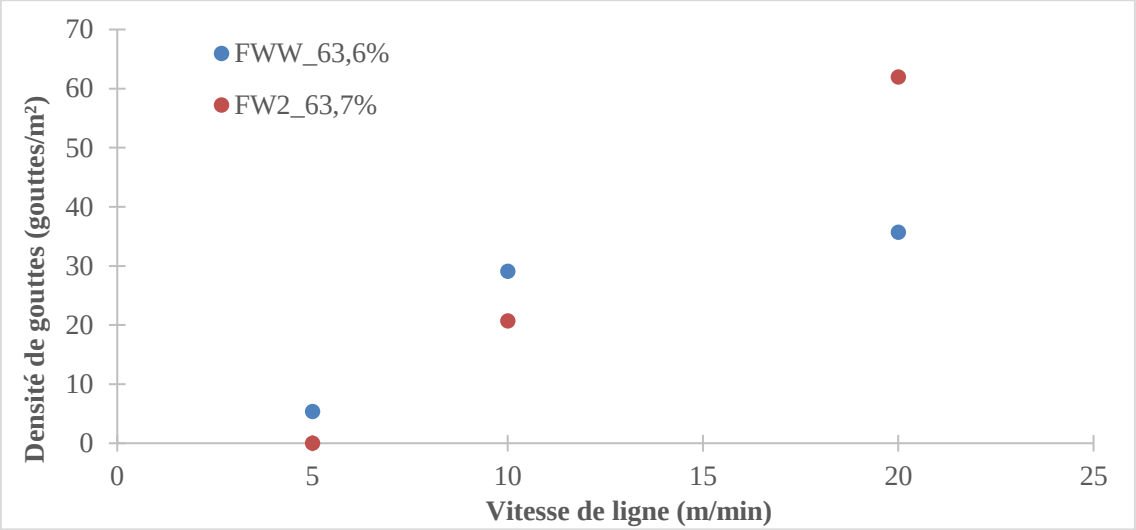


Figure 125 : Comparaison de la densité de gouttes d'une formulation avec (FWW) et sans (FW2) adjuvant en fonction de la vitesse de ligne pour une épaisseur déposée de 0,10 mm

La comparaison de la densité de gouttes entre FWW et FW2 sur la Figure 125 montre que la présence d'adjuvants dans la formulation n'a pas d'impact conséquent sur la présence des défauts de gouttes. Il y a néanmoins un effet sur la densité de gouttes, la présence d'adjuvants dans la pâte semble diminuer la quantité de défauts à haute vitesse.

4.4.2.2 Influence de la charge

Les formulations FW1 et FW3 n'ont pas de charge dans leurs compositions. Elles se distinguent par leur fraction volumique solide respective de 48,2% et 58,4%. L'enduction de FW1 ne montre ni dépôt, ni défauts aux vitesses 5, 10 et 20 m/min. L'enduction de FW3 n'engendre pas de dépôt, ni défauts aux vitesses 5 et 10 m/min, mais l'apparition d'un dépôt est constatée à 20 m/min.

L'apparition des défauts de gouttes est donc influencée, comme pour la formulation modèle F3, par la présence de charge dans la formulation et une faible fraction volumique solide.

4.4.2.3 Influence de la taille de la charge

FW2 et FW4 sont composées des mêmes constituants, avec une taille de particules de charge différente, respectivement M40 et M15. Pour compenser la monté en viscosité engendrée par le passage de la charge M40 à M15 pour FW4, du plastifiant a été ajouté. Ainsi, les formulations ont une viscosité équivalente, (Figure 124). La Figure 126 montre la densité de gouttes obtenue à différentes vitesses d'enduction. FW4 n'engendre ni dépôt ni défauts à 5 et 10 m/min, contrairement à FW2 qui voit apparaitre un faible dépôt dès 5 m/min et des gouttes à 10 m/min. La densité de gouttes observée pour FW4 à 15 m/min est de 3,75 gouttes/m², ce qui est très inférieur à la densité de gouttes de FW2.

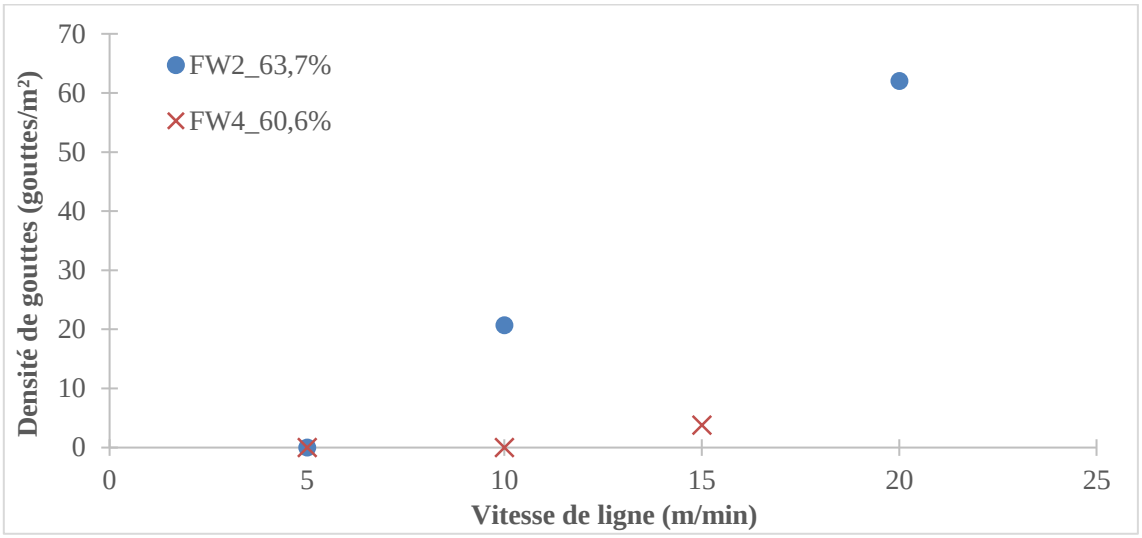


Figure 126 : Densité de gouttes en fonction de la vitesse de ligne pour FW2 à ϕ=63,7% et FW4 à ϕ=60,6% pour une épaisseur déposée de 0,10 mm

La taille des particules de charge a aussi un effet sur la taille des gouttes.

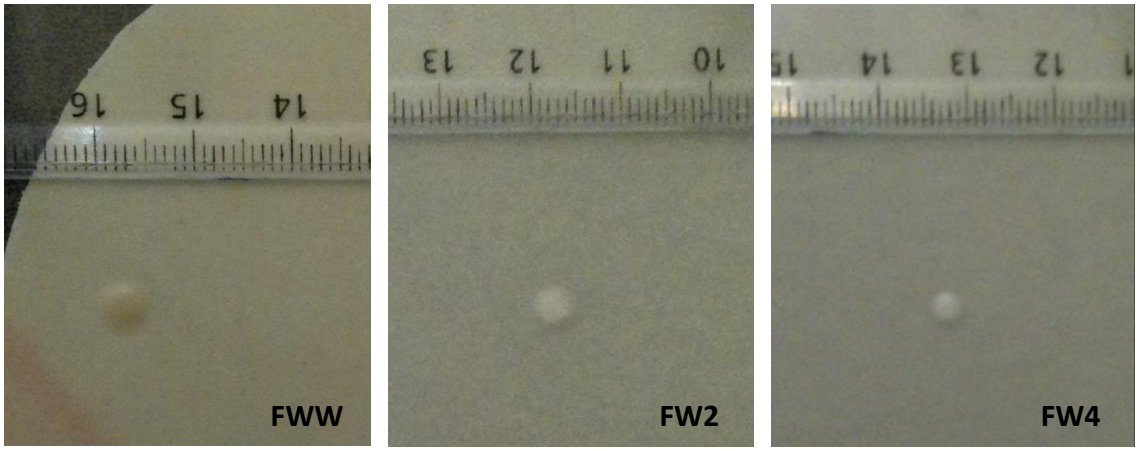


Figure 127 : Comparaison de taille de gouttes des formulations FWW, FW2 et FW4

La Figure 127 montre la taille des défauts pour les formulations FWW, FW2 et FW4, dans lesquelles la charge ajoutée est, respectivement, la M40, M40 et M15. Le diamètre des gouttes prégélifiées est plus petit pour FW4 que pour FW2.

Ainsi, l'effet de la taille des particules de charge joue donc sur l'apparition du dépôt et des gouttes, et sur leurs tailles, avec des défauts qui apparaissent à plus grande vitesse et engendre une densité de gouttes moindre et de plus petite taille pour une charge de taille plus petite.

4.5 Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, il a été montré que l'existence du défaut de goutte était liée à la création d'un dépôt à la sortie de la racle. Ce résultat, évident à postériori, n'avait pas été mis en évidence au moment de l'initiation de ce travail de thèse. Il faut donc, pour comprendre le défaut de goutte, analyser les conditions d'apparition du dépôt et discerner les éventuelles hétérogénéités de composition entre le dépôt, les gouttes et le plastisol déposé.

- l'analyse de la composition des gouttes ne révèle pas de différence significative avec la composition du substrat.
- le prélèvement du dépôt de plastisol est une opération délicate (le dépôt retombe sur le substrat dès l'arrêt de l'enduction) ; néanmoins, une faible quantité a pu être prélevée ce qui a permis de comparer la composition du dépôt à celle du plastisol enduit. Le dépôt présente une présence plus importante de plastifiant, ce qui induit des variations significatives de viscosité (un facteur variant entre 2 et 3 observé pour la formulation F2D10).

La création du dépôt n'est pas instantanée, et la cinétique de création du dépôt comme la taille du dépôt sont variables d'une formulation à l'autre. D'une façon générale, le relargage de gouttes débute quand la taille du dépôt est stabilisée (à un endroit donné selon la largeur de la racle).

Une méthode de caractérisation du défaut de goutte par comptage sur de grandes longueurs de supports enduits a été mise au point. Cette méthode (quelque peu fastidieuse) permet d'en avoir une quantification objective. Par ailleurs, la taille des gouttes observées est variable d'une formulation à l'autre, mais reste uniforme pour une formulation donnée.

Une étude systématique a été effectuée pour la formulation modèle F2. Les formulations avec des charges minérales présentent des densités de gouttes croissantes avec de taille des charges. La taille des gouttes croît légèrement avec la taille moyenne des particules de charges. Le temps de création du dépôt et, corrélativement, le temps d'apparition des premières gouttes, diminue lorsque le taux de charge augmente. Pour une formulation donnée la densité de gouttes augmente avec le taux de cisaillement.

Une étude du même type a été effectuée sur la formulation industrielle FWW. La densité de gouttes est très supérieure à celle observée sur les formulations modèles. Le taux de cisaillement maximal dans l'entrefer est, là encore, le paramètre qui gouverne la densité de gouttes.

Les résultats de leur enduction à la racle sont présentés dans le Tableau 13 ci-dessous. Les tests ont été effectués à une épaisseur déposée de 0,10 mm, avec un angle de 15° et à différentes vitesses de ligne.

Formulations	Vitesse (m/min)	Apparition de dépôt	Densité de gouttes (gouttes/m²)
F2_64%	5	**Non**	**0**
	10	**Non**	**0**
	20	Oui	**0**
F2D10_63,9%	5	Oui	**0**
	10	Oui	2,79
	20	Oui	3,52
F2D15_63,9%	20	Oui	14
F2D40_63,9%	10	Oui	6,14
	20	Oui	11
FWW_63,6%	5	Oui	25,9
	10	Oui	29,1
	20	Oui	35,7

Tableau 13 : Densité de gouttes comptées lors de l'enduction à différentes vitesses de ligne pour un angle de 15° et une épaisseur déposée de 0,10 mm

Le rôle spécifique des composants de cette formulation sur les défauts a été étudié : la suppression des charges minérales fait disparaître le défaut. La suppression des additifs tend à augmenter la densité de défauts à forte vitesse. La substitution de charges de taille importante par des charges de taille plus petite diminue très nettement la densité de gouttes et leur taille.

À ce stade de l'étude il apparait clairement :

- que la densité de gouttes croît avec le taux de cisaillement dans l'entrefer ;
- que la diminution de taille des charges abaisse significativement la densité de gouttes et plus marginalement la taille des gouttes ;
- que ni la viscosité à haut gradient de cisaillement, ni la forme générale de la courbe de viscosité n'expliquent à elles seules l'occurrence du défaut. La comparaison des formulations modèles à la formulation industrielle montre que l'apparition des défauts de goutte ne dépend pas du comportement rhéologique du plastisol. En effet, les formulations modèles, notamment la F2D40, ont un comportement rhéologique très similaire au comportement de la formulation FWW, comme le montre la Figure 128. Pourtant, malgré leur similitude au niveau rhéologique, la formulation industrielle FWW, dont la viscosité est la plus faible sur toute la gamme de cisaillement, possède le plus de défaut de gouttes à vitesse équivalente. De plus, la formulation F2 ne donne pas de gouttes alors que sa rhéologie est très similaire à celle de F2D15 qui elle donne des défauts de goutte.

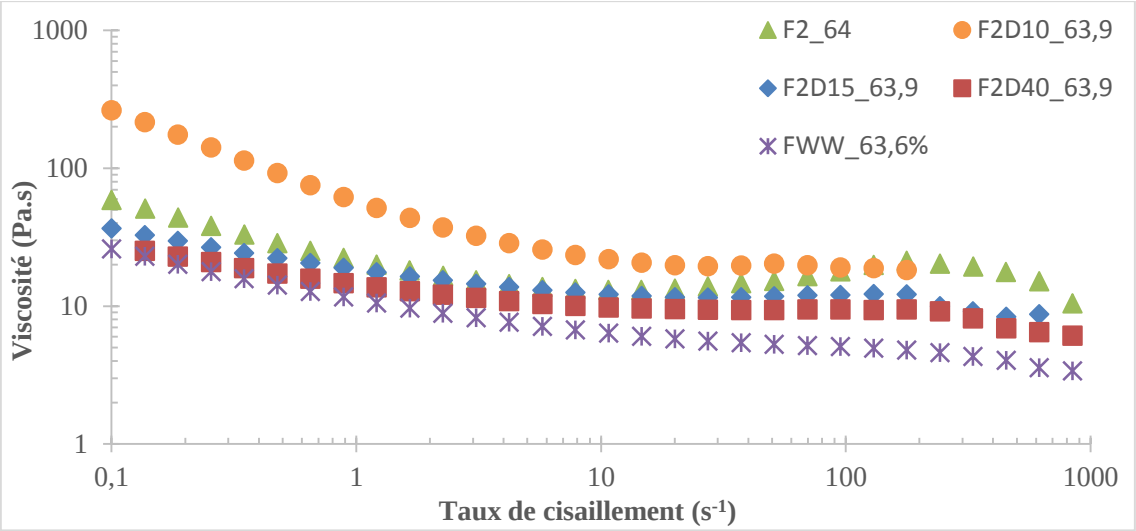


Figure 128 : Comparaison des rhéologies Couette des formulations modèles et de la formulation industrielle FWW

Par ailleurs :

- l'influence de l'angle de la racle reste sujette à caution : l'angle minimum donne naissance à d'autres types de défauts et le comptage des seuls défauts de goutte est contestable.
- Le rôle des additifs est contrasté et semble dépendre des paramètres procédé.

CHAPITRE 5

UN OUTIL MODÈLE POUR RÉVÉLER L'APPARITION DU DÉPÔT

5 Un outil modèle pour révéler l'apparition du dépôt

5.1 Introduction

Si l'apparition des défauts de gouttes est liée à l'apparition d'un dépôt, le développement d'un outil simple permettant d'identifier ou non son apparition est intéressante.

L'idée est de créer un test rapide permettant d'identifier les formulations susceptibles d'engendrer un dépôt, donc des défauts de gouttes. Pour cela, un système avec une filière plate a été fabriqué (Figure 129). En effet, le rhéomètre capillaire, qui permet d'atteindre des taux de cisaillement rencontrés sous la racle, n'est pas approprié pour deux raisons :

- l'extrémité du capillaire n'est pas visible de l'extérieur,
- et le volume du réservoir ne permet pas d'effectuer des essais de longue durée permettant d'engendrer le défaut.

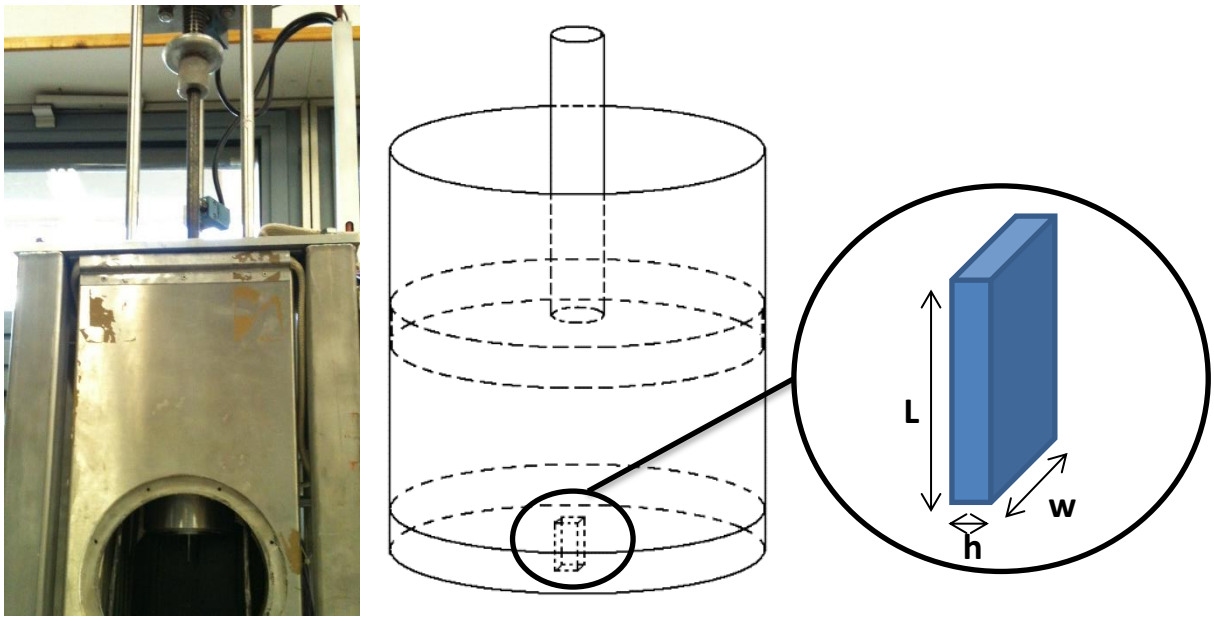


Figure 129 : Outil model : réservoir avec piston et filière plate

Il est constitué de :

- Un réservoir de 0,5 L de 5 cm de diamètre
- Un piston
- Une filière plate de dimensions L, w et h à calculer pour obtenir des taux de cisaillement de l'ordre de ceux du procédé d'enduction à la racle.

5.1.1 Dimensionnement de l'outillage

Le calcul du dimensionnement de la filière est décrit ainsi :

- Il est supposé que le plastisol a un comportement Newtonien et de viscosité 10 Pa.s. Le calcul de la vitesse dans la filière est ensuite fait :
  - Pour un écoulement simple dans un poiseuille plan on a :

$$u(y) = \frac{3}{2}\bar{v}\left(1 - \left(\frac{2y}{h}\right)^2\right) \text{ et } Q = \frac{1}{12\eta}\frac{\Delta P}{L}h^3 w$$

Donc le taux de cisaillement s'écrit,

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dy} = \frac{12\bar{v}y}{h^2}$$

Pour $y = \frac{h}{2}$ on obtient : $\dot{\gamma} = \frac{6\bar{v}}{h}$

  - Des défauts de goutte sont observés pour des taux de cisaillement supérieurs à 1000 s^{-1}. Par ailleurs la rhéologie de certains plastisols révèle des comportements atypiques également au-delà de 1000s^{-1}. Un taux de cisaillement maximum de 6000 s^{-1} est choisi, ce qui correspond à un entrefer de h=1 mm à une vitesse $\bar{v}$=1 m/s.

- Le débit maximal du dispositif d'extrusion préexistant correspond à la vitesse dans le réservoir V_i =2 mm/s ce qui autorise, compte tenu du volume du réservoir V=511 cm^3=0,5 L, un test de 130 s.

$$Q = V_i\frac{\pi D^2}{4} = 2.10^{-3} * \frac{\pi.5^2.10^{-4}}{4} = 4.10^{-6}\, m^3/s = 4\, cm^3/s$$

- La conservation du débit permet de définir la largeur de la filière w:

$$Q = \bar{v}hw = V_i\frac{\pi D^2}{4}$$

D est le diamètre du réservoir (50 mm)

$$\text{d'où} \qquad w = \frac{V_i}{vh}\frac{\pi D^2}{4} = \frac{2.10^{-3}}{1.10^{-3}} * \frac{\pi.5^2.10^{-4}}{4} = 4.10^{-3} m$$

- En négligeant la perte de charge dans le réservoir et à l'entrée de la filière, la pression en amont de la filière s'écrit dans ces conditions :

$$\Delta P = \frac{12\eta QL}{wh^3}$$

Avec $\eta = 10\ Pa.s$, et, en choisissant $L = 10^{-2}\ m$,

$$on\ a\ \ \Delta P = \frac{12\eta QL}{wh^3} = \frac{12 * 10 * 4.10^{-6} * 10^{-2}}{4.10^{-3} * 10^{-9}} = 12.10^5\ Pa = 12\ bars$$

- Ce qui donne la force du piston :

$$F = \Delta P.S = \Delta P * \frac{\pi D^2}{4} = 12.10^5 * \frac{\pi.5^2.10^{-4}}{4} = 2356\ N$$

Pour le dimensionnement de la filière, il faut réaliser le passage d'une section circulaire (D=50 mm) à la section rectangulaire (1 mm x 4 mm) ce qui peut induire une perte de charge importante.

Les dimensions de la filière choisies sont donc : L : 10 mm ; w : 4 mm et h : 1 mm, la géométrie de celle-ci est décrite dans la Figure 130.

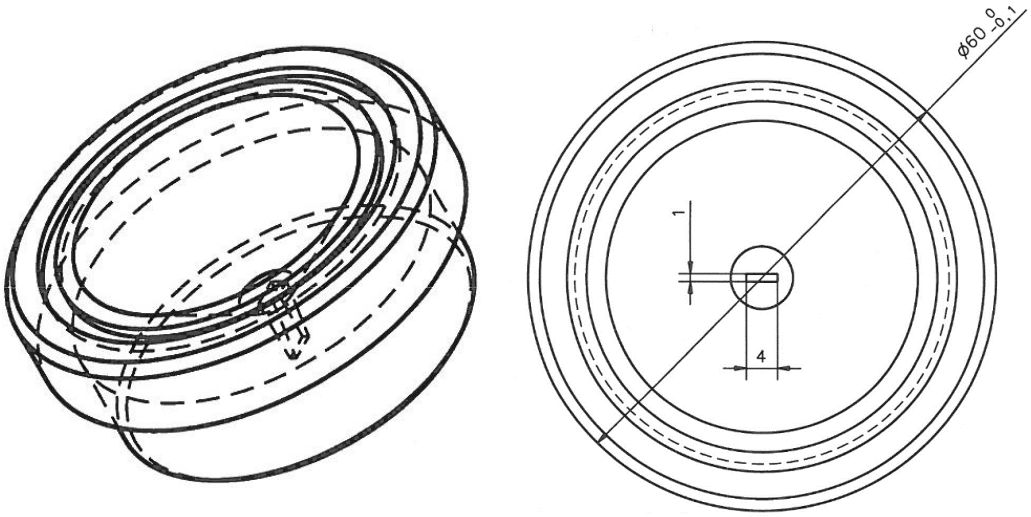


Figure 130 : Géométrie de la filière plate

Le piston a un déplacement d'une vitesse qui peut varier entre 0 et 1,7 mm/s, engendrant ainsi des taux de cisaillement dans la filière allant jusque 6000 s^{-1}. Dans le chapitre précédent, les calculs du taux de cisaillement sous la racle donnent une valeur maximale de l'ordre de 10 000 s^{-1} pour un angle de 15°, ainsi les valeurs atteintes dans la filière plate sont bien représentatives de celles du procédé d'enduction.

Le principe est donc d'extruder une formulation choisie dans la filière et d'observer le comportement de la pâte en sortie, et en particulier l'apparition ou non de dépôt sur les bords de la filière comme le montre la Figure 131.



Figure 131 : Sortie de filière plate : sans et avec dépôt sur les bords

5.1.2 Protocole expérimental

La formulation de plastisol est préparée selon le protocole décrit au chapitre 0, paragraphe 2.4.1, puis homogénéisée par agitation manuelle avant introduction dans le réservoir de la filière. Le test à la filière plate se décompose ainsi :

- Le réservoir de 0,5 L est rempli de la pâte choisie.
- L'extrusion de la pâte présente dans le réservoir par la filière se fait alors :
  - Par le piston qui se déplace à une vitesse allant jusqu'à 1,7 mm/s.
  - La pression induite dans la filière est mesurée via un capteur 10 MPa et affichée sur un lecteur.
- Lorsqu'un palier de pression est atteint, la vitesse du piston est augmentée.
- Chaque valeur de ces paliers de pression est alors notée pour un dépouillement ultérieur.
- À chacun de ces paliers, le comportement de la pâte en sortie de filière est minutieusement observé et noté, ainsi que l'éventuelle création d'un dépôt.
- Lorsque le réservoir est vide (environ 5 minutes pour 10 paliers de vitesse), la filière est nettoyée, le réservoir est de nouveau rempli et le test est répété (au moins 2 tests par formulation).

5.1.3 Remarques préliminaires

Lors de l'observation de la pâte en sortie de filière, il a été noté que l'extrudât n'était plus stable à partir d'un débit donné, alors que des paliers de pression réguliers étaient observés. Ce phénomène, qui semble être lié à l'apparition d'un dépôt, devient de plus en plus prononcé en fonction du débit croissant, comme le montre la Figure 132. Plus cette instabilité augmente, plus le dépôt grossit. Il semblerait donc que le nourrissement du dépôt soit lié à une instabilité de l'extrudât en sortie de filière.

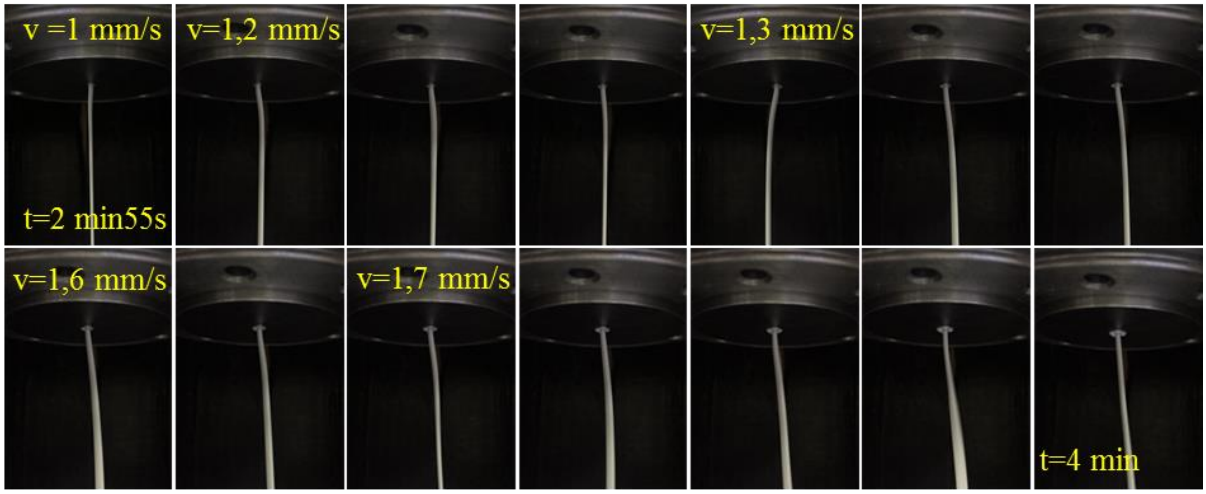


Figure 132 : Images d'extrudât de la formulation F2 à ϕ=63% prises toutes les 5 secondes pour 5 vitesses différentes

Les mesures de paliers de pression (pertes de charges) et de vitesse du piston effectuées pendant les tests permettent de réaliser une mesure de viscosité apparente (sans correction de type Bagley (1957)).

Le débit volumique donne accès au taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6Q}{wh^2} = \frac{6\bar{v}}{h} \tag{20}$$

Le gradient de pression $\frac{\Delta P}{L}$ donne accès à la contrainte à la paroi τ_p :

$$\tau_p = \frac{h}{2}\frac{\Delta P}{L} \tag{21}$$

qui s'écrit aussi, en prenant compte de façon approximative les effets des parois latérales, Agassant *et al.*

$$\tau_p = \frac{h}{2(1+\frac{h}{w})}\frac{\Delta P}{L} \tag{22}$$

Ainsi la viscosité apparente est déduite :

$$\eta_a = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_a} \tag{23}$$

5.1.4 Résultats

Les formulations F2 de 60 à 65%, F2D10 de 60 à 65% ont été testées à la filière plate.

Le Tableau 14 regroupe les observations faites lors du test avec la formulation F2. Il montre les taux de cisaillement à partir desquels un dépôt apparait en sortie de filière pour F2 à fraction volumique solide entre 60 et 65%.

Vitesse (mm/s)	Taux de cisaillement apparent (s^{-1})	**F2 60%**	**F2 61%**	**F2 62%**	**F2 63%**	**F2 64%**	**F2 65%**
0,17	495						
0,34	990						
0,50	1484					très faible	oui
0,67	1979					oui	oui
0,84	2474				léger	oui	oui
1,01	2969			léger	oui	oui	oui
1,18	3464			léger	oui	oui	oui
1,34	3958			oui	oui	oui	oui
1,56	4595			oui	oui	oui	oui
1,71	5049		faible	oui	oui	oui	oui

Tableau 14 : Apparition de dépôt en sortie de filière pour F2 à différentes fraction volumique solide

À fraction volumique solide 60 et 61%, F2 ne présente quasiment pas de dépôt. À 62% un dépôt est observé et il apparait à de plus faibles taux de cisaillement lorsque la fraction volumique solide est augmentée.

Le Tableau 15 montre les observations de la formulation F2D10. À fraction volumique solide équivalente avec F2, le dépôt apparait à des taux de cisaillement plus faibles pour F2D10. Cette observation va dans le même sens concernant la fraction volumique.

Vitesse (mm/s)	Taux de cisaillement apparent (s^{-1})	**F2D10 60%**	**F2D10 61%**	**F2D10 62%**	**F2D10 63%**	**F2D10 64%**	**F2D10 65%**
0,17	495						
0,34	990						
0,50	1484					très léger	oui
0,67	1979		léger	très léger	oui	oui	oui
0,84	2474	faible	oui	léger	oui	oui	oui
1,01	2969	léger	oui	oui	oui	oui	oui
1,18	3464	oui	oui	oui	oui	oui	oui
1,34	3958	oui	oui	oui	oui	oui	oui
1,56	4595	oui	oui	oui	oui	oui	oui
1,71	5049	oui	oui	oui	oui	oui	oui

Tableau 15 : Apparition de dépôt en sortie de filière pour F2D10 à différentes fraction volumique solide

En effet, la Figure 133 montre le taux de cisaillement à partir duquel le dépôt apparait pour la formulation non chargée F2 et la formulation chargée F2D10 à différentes fraction volumique solide.

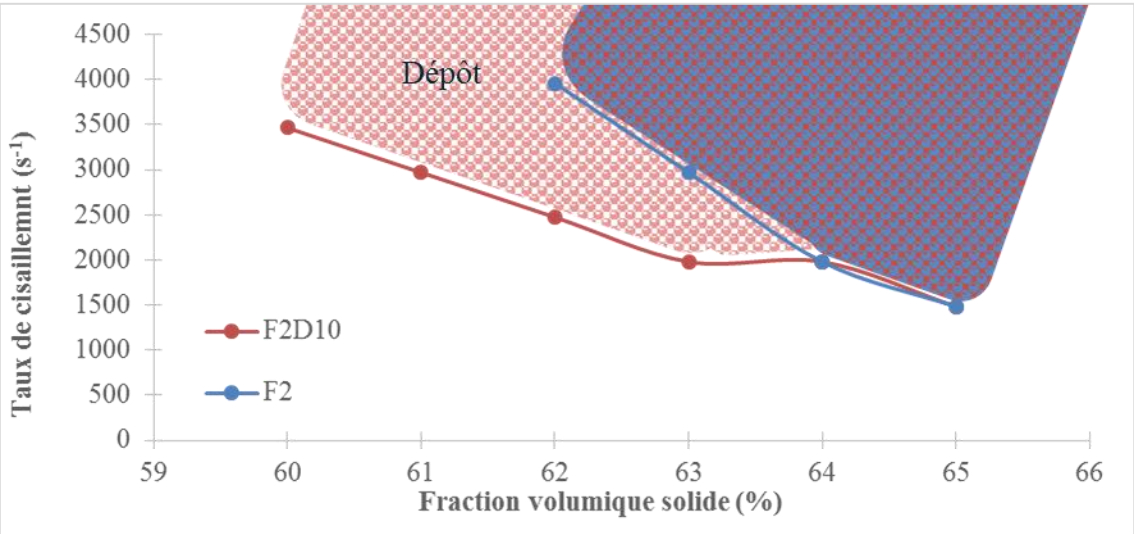


Figure 133 : Taux de cisaillement à partir duquel le dépôt apparait pour F2 et F2D10 à différentes fraction volumique

Pour la F2, le dépôt est observé à partir d'une fraction volumique de 62%, contrairement à la formulation F2D10, pour laquelle le dépôt est observé dès 60%.

L'effet de la charge sur l'apparition du dépôt est donc clair ici.

5.1.5 Rhéologie

Comme mentionné plus haut, la viscosité a été déduite de ces tests à la filière plate. La Figure 134 montre la rhéologie de F2 et F2D10 à une fraction volumique solide de 64%. Le facteur de forme a été pris en compte ici.

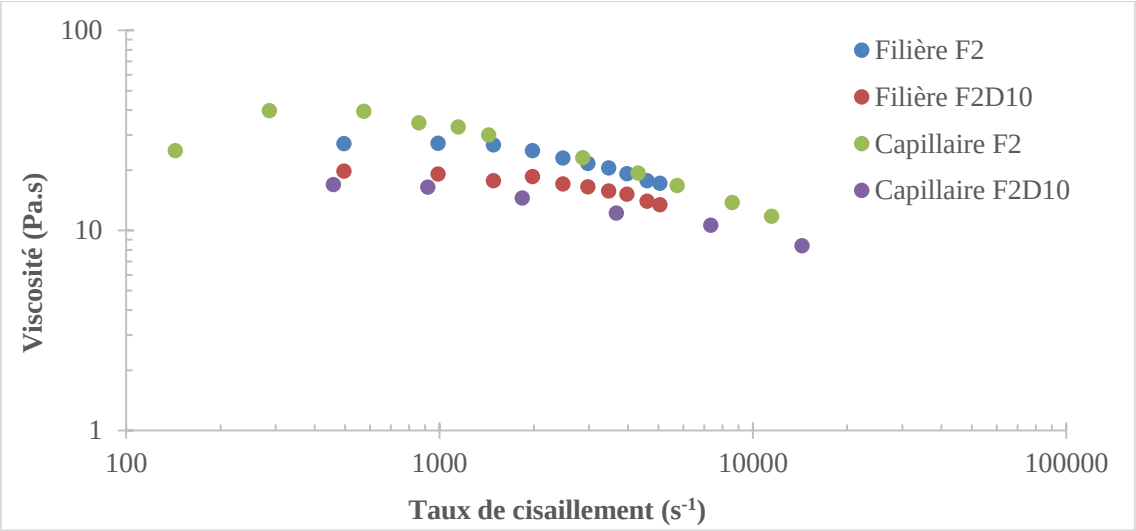


Figure 134 : Viscosité déduite des tests à la filière plate et en rhéométrie capillaire pour les formulations F2 et F2D10 à ϕ=64%

La viscosité des formulations montre un comportement similaire dans des outillages de forme différente.

5.2 Conclusion du chapitre 5

L'existence d'un dépôt dépend à la fois du taux de cisaillement, du taux de charge et de la présence ou non de charge $CaCO_3$ en substitution des particules de PVC.

- L'existence du dépôt dépend du taux de cisaillement avec des valeurs critiques qui sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées sous la racle.
- Ce taux de cisaillement critique diminue lorsque le taux de charge augmente, ce qui est en accord avec les essais effectués à la racle.

Par contre, à fraction volumique équivalente, un dépôt est observé en sortie de filière pour la formulation F2 alors qu'aucun n'est observé pendant les essais à la racle.

Néanmoins, le taux de cisaillement critique pour l'apparition du dépôt est très supérieur pour la formulation F2 non chargée que pour la formulation F2D10 chargée.

Ce dispositif de filière plate mis au point est donc un outil utile pour analyser les conditions d'apparition de dépôt. Cependant, il ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des phénomènes présents. En effet, l'écoulement dans la filière est un écoulement en pression alors que l'écoulement sous la racle combine pression et cisaillement.

CHAPITRE 6

PROPOSITION DE MÉCANISME DE DÉVELOPPEMENT DU DÉFAUT DE GOUTTE

6 Proposition de mécanismes de développement du défaut de goutte

6.1 Défaut de goutte et dépôt

Il a été vu dans le chapitre 4 que le défaut de goutte correspond au relargage de plastisol accumulé en dépôt sur la face aval de la racle : quand il n'y a pas de dépôt, il n'y a pas de défaut de goutte ; quand il y a dépôt, un défaut n'est pas systématiquement observé si le temps de 'création' d'un dépôt stabilisé est supérieur au temps d'un essai sur le dispositif pilote de Tarkett, (Figure 135).

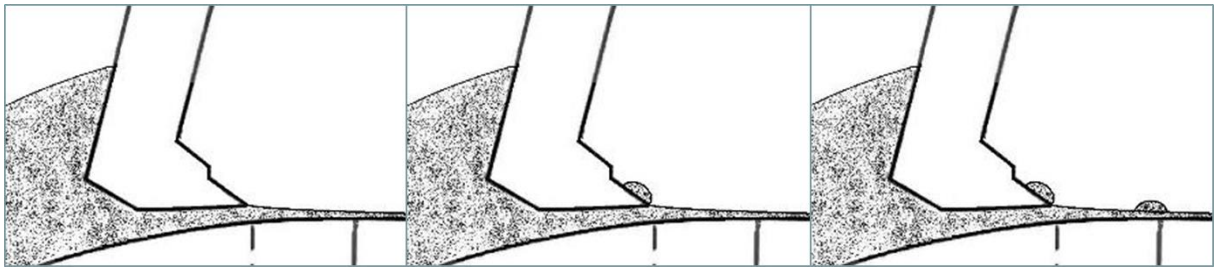


Figure 135 : Création du dépôt et relargage de gouttes

Il est légitime de considérer que, quand le procédé est en régime stationnaire le débit d'alimentation du dépôt est équivalent au débit de gouttes larguées sur le substrat. Ce débit peut être estimé de façon précise grâce aux mesures effectuées au chapitre 4.

L'écoulement de la formulation industrielle FWW à une vitesse de 5 m/min est considéré (Figure 120). Le débit de gouttes relarguées est de 5,4 gouttes/m². La dimension des gouttes est homogène sur toute la longueur enduite (après écrasement, la goutte est un cylindre de 5 mm de diamètre et de 0,22 mm d'épaisseur), ce qui donne un volume $V_g = 4{,}3$ mm^3.

La densité des gouttes larguées est de 5,4 gouttes/m², sur une largeur déposée $L_d = 0{,}53\ cm$. Donc il y a $5{,}4 * 0{,}53 = 2{,}86$ gouttes par mètre linéaire de substrat, ce qui donne un volume global de gouttes de 12,3 mm^3/mètre linéaire. En supposant que la densité de goutte est uniforme sur la largeur de la feuille, le débit de goutte obtenu à 5 m/min est de :

$$q = \frac{12{,}3 * 5}{60} = 1{,}03\ mm^3/s$$

qu'il est utile de comparer à un débit global de plastisol enduit de :

$$Q = \frac{530 * 0{,}1 * 5000}{60} = 4416\ mm^3/s$$

Le débit des gouttes larguées est donc très petit devant le débit global enduit.

Un calcul équivalent peut être effectué à une vitesse de 10 m/min : la densité de gouttes est cette fois ci de 30 gouttes/m² ce qui nous donne un débit de gouttes de 11,4 mm^3/seconde.

Une autre façon d'estimer le débit d'alimentation du dépôt consiste à considérer que le dépôt sur la face avant de la racle est de forme hémisphérique, d'un diamètre de 3 mm, et qu'il atteint une dimension stabilisée sur une longueur de 50 m pour une vitesse de 10 m/min donc en 5 minutes (Figure 106). Le volume du dépôt stabilisé est $V = \frac{\pi D^2}{8} L_d = 1855\, mm^3$ ce qui permet d'estimer un débit d'alimentation de 3,1 mm^3/s ce qui est différent du débit de gouttes mais d'un ordre de grandeur raisonnable. La forme présupposée hémisphérique du dépôt est évidemment une hypothèse forte.

Il a été observé au chapitre 5 qu'il était possible de reproduire ce dépôt en extrusion filière plate dans des conditions de taux de cisaillement équivalentes (Figure 136). Dans ce cas il n'a pas été possible de quantifier la taille du dépôt ni sa dynamique de construction.

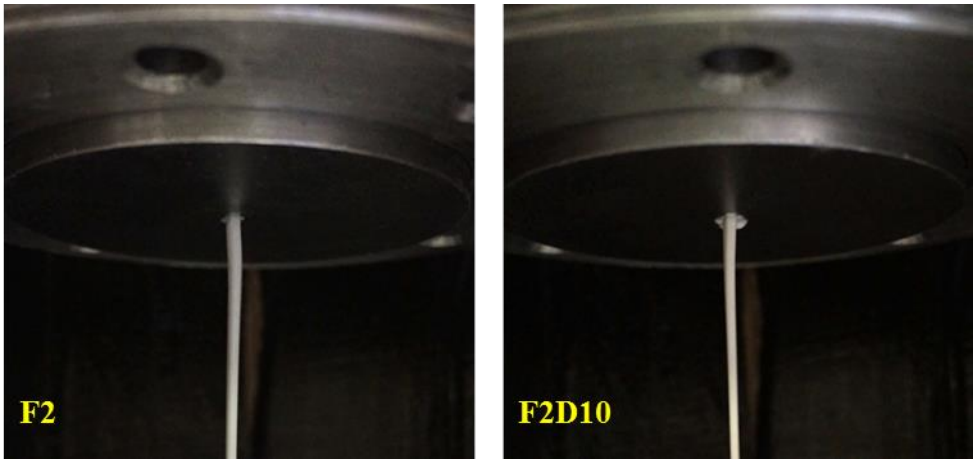


Figure 136 : Dépôt en sortie de filière plate pour les formulations F2 et F2D10 à ϕ=63% à 3000 s^{-1}

6.2 La composition du dépôt

Il a aussi été montré au chapitre 4 que la composition du dépôt sur la racle était différente de la composition de l'écoulement principal avec un taux de plastifiant un peu plus important (28% au lieu de 22,7%).

Le phénomène de migration des particules vers le centre de l'écoulement dans un écoulement d'une suspension dans une conduite est bien connu dans la littérature (voir par exemple Phillips *et al.* (1992)). Le mécanisme qui engendre la migration des particules est le taux de collisions entre particules qui est proportionnel au taux de cisaillement. Ce taux de cisaillement est maximal à la paroi de la conduite et entraine une migration vers le centre de l'écoulement où le nombre de collisions est faible puisque le taux de cisaillement est également faible. Ceci entraine un enrichissement en particules au centre de l'écoulement. Ce phénomène de migration

a été modélisé par Leighton et Acrivos (1987) et repris par Philips *et al*. (1992). Cette modélisation fait intervenir un certain nombre de coefficients déterminés expérimentalement pour des suspensions modèles mais qui sont évidemment difficiles à déterminer pour une suspension de plastisol.

Cet enrichissement en plastifiant n'a été observé que sur les formulations donnant lieu à un dépôt c'est-à-dire des formulations contenant des charges de $CaCO_3$. Néanmoins l'initiation d'un dépôt pour les très fortes vitesses d'enduction pour les formulations sans charges minérales F2 a également été observé mais il n'a pas été réalisé de prélèvements de matière du dépôt dans cette situation. L'apparition de dépôt en sortie de filière plate a été observée pour ces formulations chargées et non chargées à des vitesses d'extrusion plus élevées (Figure 133). Le scénario suivant peut donc être proposé :

- Au-delà d'une certaine vitesse de ligne, il y a migration des particules de PVC et de charge minérale vers les zones de plus faible taux de cisaillement d'où un enrichissement en plastifiant et une diminution locale de viscosité au voisinage de la paroi.
- Cette migration est plus précoce pour les particules de charge minérale que pour les particules de PVC. Leighton et Acrivos (1987) de même que Philips *et al*. (1992) indiquent que le phénomène de migration est dépendant de la rugosité des particules, ce qui pourrait expliquer que les formulations avec du $CaCO_3$ très rugueux connaissent une migration beaucoup plus prononcée que les formulations avec uniquement des particules de PVC plus régulières et plus sphériques.
- La diminution de viscosité est notable même si les variations de taux de plastifiant ne sont pas spectaculaires. A la Figure 137 il est montré que, pour la formulation F2, une variation de taux de plastifiant de 22,7% à 28% (qui correspond à une variation du taux de particules de PVC de 63,5% à 58,2%) induit une modification de viscosité significative (de l'ordre de 2,5). L'hypothèse que la variation de viscosité sera du même ordre de grandeur pour une formulation chargée est faite.

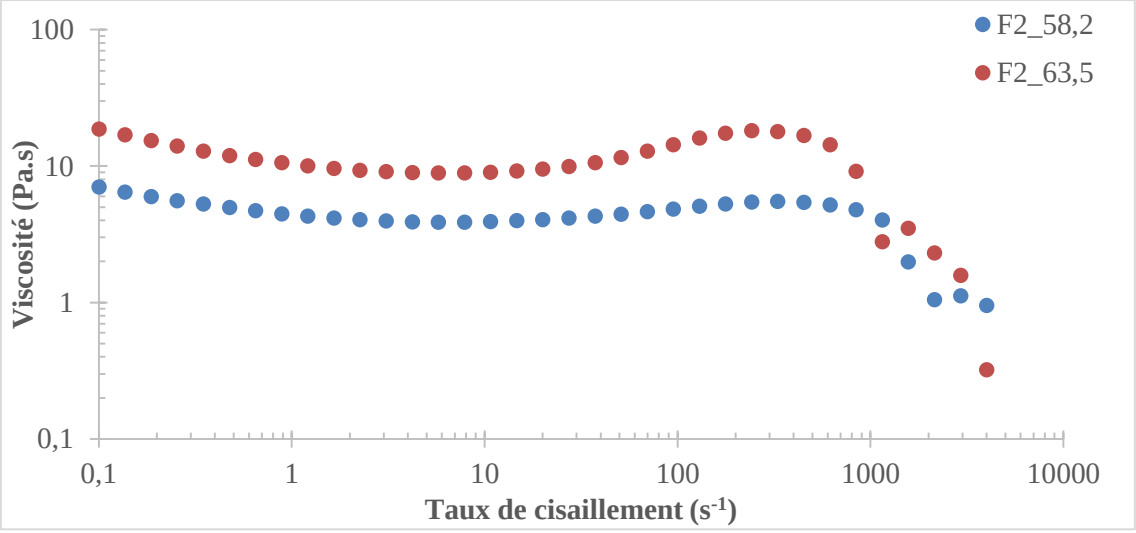


Figure 137 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de PVC et du taux de plastifiant pour la formulation F2

Cette variation de viscosité (en réalité certainement progressive) va être à l'origine d'un véritable écoulement de coextrusion schématisé Figure 138.

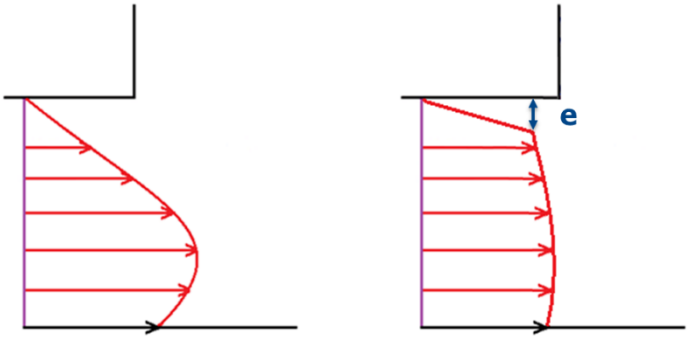


Figure 138 : Passage d'un écoulement pour un plastisol homogène à un écoulement de coextrusion

Un comportement singulier a d'ailleurs été observé au chapitre 2 pour des écoulements dans des capillaires de petit diamètre et il a été montré au chapitre 3 qu'il était possible de l'interpréter en faisant intervenir un glissement à la paroi du capillaire. Ce phénomène peut tout aussi bien correspondre au phénomène de migration évoqué précédemment.

6.3 Mécanisme de « die drool »

Il existe dans la littérature un mécanisme de dépôt de polymères thermoplastiques dans certains procédés d'extrusion nommé « die drool ».

6.3.1 Exemple : dépôt en sortie de filière pour les polymères thermoplastiques

Le mécanisme de « die drool » correspond au dépôt de polymère thermoplastique en sortie de filière (Figure 139).

Ces dépôts vont se détacher de façon aléatoire et polluer la surface de l'extrudât. Musil et Zatloukal (2011), qui ont étudié ce phénomène pour le polyéthylène haute densité (PEHD), imputent ce phénomène à une migration des chaines les plus longues vers le centre de l'écoulement et donc à la présence de chaine plus courtes en paroi ce qui entraine une chute de viscosité. Malgré la nature très différente du polyéthylène et des formulations de plastisol, il est tentant de rapprocher le mécanisme de dépôt de plastisol sur la face aval de la racle et en sortie de filière plate avec enrichissement en plastifiant avec le défaut de « die drool » et enrichissement en courtes chaînes de polymère.

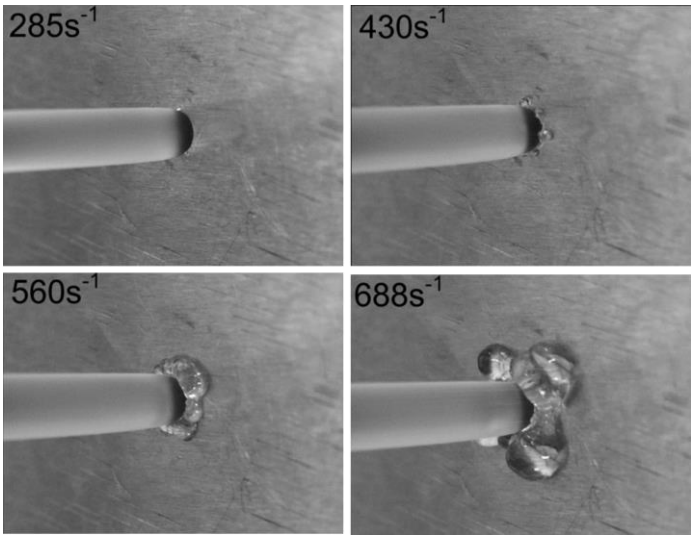


Figure 139 : Exemple de dépôt en sortie de filière d'extrusion (Musil and Zatloukal 2011)

6.3.2 La modélisation du « die drool »

Schmalzer et Giacomin (2013) ont proposé une modélisation de ce mécanisme de « die drool » en définissant à priori l'épaisseur de la couche liquide *e* se déplaçant à faible vitesse au contact de la paroi aussi qu'une contrainte critique τ_c à partir de laquelle il y a rupture du liquide (Figure 140).

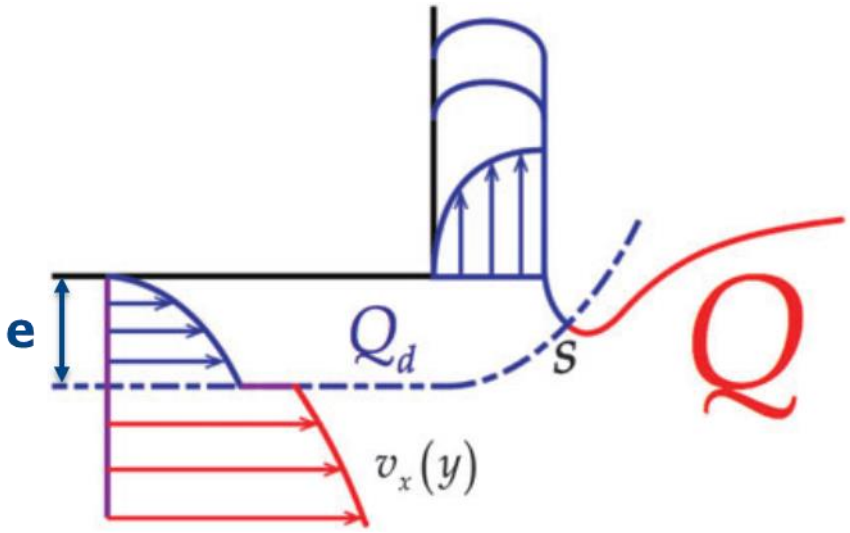


Figure 140 : Mécanisme de "die drool" (Schmalzer and Giacomin 2013)

L'idée consiste à supposer que la couche supérieure qui s'écoule à plus faible vitesse va rester collée à la paroi de la filière et constituer progressivement le dépôt observé dans la Figure 139. Dans cette analyse ni l'épaisseur de cette couche ni la contrainte critique entrainant la rupture à l'état liquide ne sont définies.

6.3.3 Identification de l'épaisseur de la couche supérieure à partir du débit de goutte

Ce mécanisme pourrait s'appliquer à l'écoulement sous la racle et être responsable de la création du dépôt. Pour étayer ce propos, l'expérience du chapitre 4 évoquée au premier paragraphe est reprise. Le débit de goutte mesuré est de 1,03 mm^3/s et il est légitime de considérer que le débit de goutte est égal au débit de constitution du dépôt. Il a été vu au chapitre 4 qu'il était possible d'estimer la vitesse de montée du plastisol dans le dépôt de différentes manières :

- À la Figure 101, le dépôt se constitue sur une hauteur de 3,3 mm en 2 minutes soit une vitesse de montée V=0,028 mm/s.
- À la Figure 105, le colorant monte (entre la photo 4 et la photo 7) de 2 mm en 50 s soit une vitesse de montée V= 0,04 mm/s.
- À la Figure 106, le relargage de la première goutte est observé au bout 15 m linéaires pour une vitesse de 10 m/min soit une vitesse : V= 0,033 mm/s.

Les vitesses ainsi estimées sont du même ordre de grandeur.

Le débit d'alimentation du dépôt est de $q = V * L_d * e$, avec e l'épaisseur moyenne de la couche de plastisol qui monte sur la racle pour créer le dépôt supposée équivalente par Schmalzer et Giacomin à la couche supérieure de la Figure 140. Si la vitesse la plus importante est prise compte, l'épaisseur e de la couche qui monte sur la face avant de la racle obtenue est :

$$e = \frac{q}{V * L_d} = 0{,}049\ mm$$

Cette épaisseur de plastisol est d'un ordre de grandeur raisonnable par rapport à l'entrefer entre la racle et le cylindre (environ 150 µm) et par rapport à la taille des charges minérales dans la formulation FWW (environ 40 µm). Ceci permet de proposer le schéma suivant qui prolonge l'analyse de Schmalzer et Giacomin.

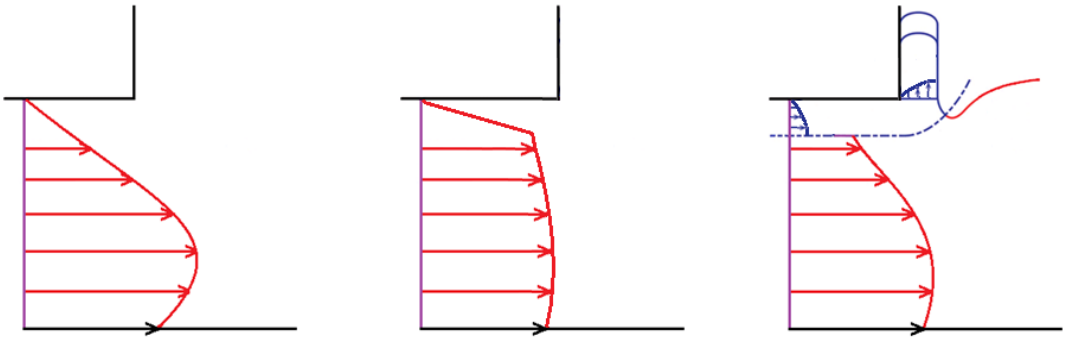


Figure 141 : Passage d'un écoulement d'un écoulement de coextrusion à la création d'un dépôt

Compte tenu de l'imprécision sur la vitesse de montée du dépôt, ce calcul est très spéculatif. Par ailleurs, appliqué à d'autres densités de gouttes à plus fortes vitesses, il donne des valeurs de cette épaisseur e peu compatibles avec la valeur de l'entrefer entre la racle et le cylindre.

6.3.4 Les limites du modèle de « die drool »

Pour que le mécanisme de Schmalzer et Giacomin devienne prédictif, il faudrait pouvoir déterminer la valeur de la contrainte critique τ_c. Or il a été observé au chapitre 4 que des formulations de plastisol donnant lieu ou non à du dépôt avaient des niveaux de viscosité équivalents à des taux de cisaillement usuels sous la racle donc à des contraintes de cisaillement équivalentes, Figure 142.

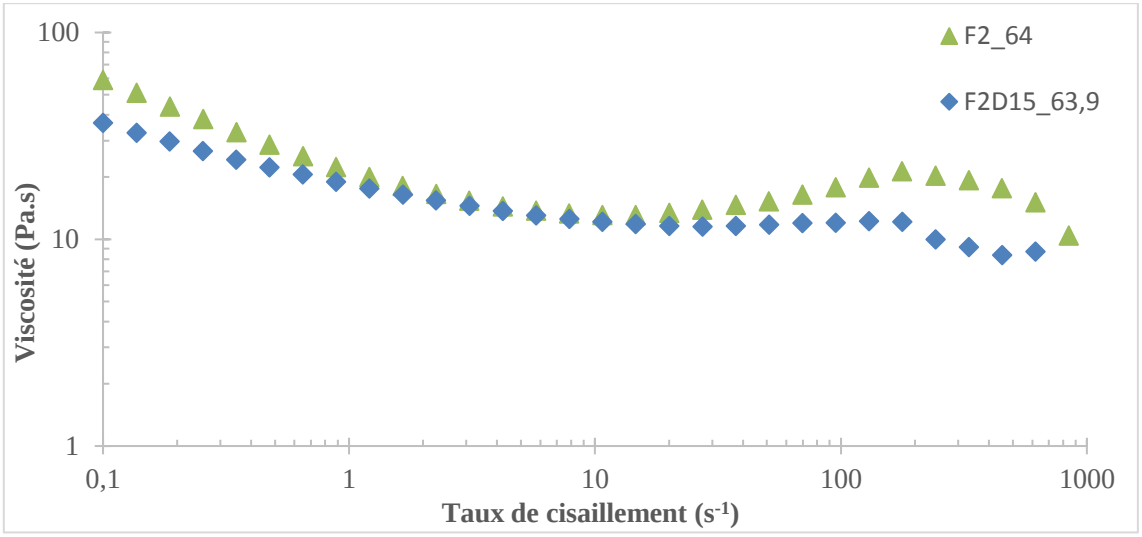


Figure 142 : Courbes de viscosité de différents plastisols donnant du dépôt (♦), ne donnant pas de dépôt (▲)

Par ailleurs cette approche n'intègre pas les phénomènes de ségrégation évoqués par Musil et Zatloukal (2011) pour des polyéthylènes haute densité et observés sous la racle dans cette étude. La discontinuité de taux de cisaillement entre les couches enrichies en plastifiant et la couche principale pourrait être déduite grâce à la valeur de l'épaisseur de la couche supérieure et les viscosités respectives des deux couches.

6.4 Mécanisme de rupture de la surface libre du plastisol à la sortie de la racle

Dans ce qui suit un mécanisme de rupture de la surface libre à la sortie de la racle est proposé, pouvant expliquer la création du dépôt.

6.4.1 Le mécanisme

À la sortie de la racle, il est possible d'imaginer que la couche de plastisol de plus faible viscosité adhère à la face avant de la racle. Il s'agit de comprendre pourquoi, dans certains cas

et pour certaines formulations, ce dépôt croît jusqu'aux dimensions présentées au début du chapitre 4 et pourquoi, dans d'autres cas, il est évacué par le défilement à grande vitesse de l'enduit déposé sur le substrat.

À la sortie de la racle, la surface libre du plastisol est soumise à des taux d'élongation considérable. Elle passe en effet d'une vitesse nulle au point A (Figure 143) à une vitesse égale à la vitesse du cylindre au point B sur une distance inférieure au millimètre engendrant des taux d'élongation extrêmement élevés ($\dot{\alpha} = 10^4 s^{-1}$, Annexe 3).

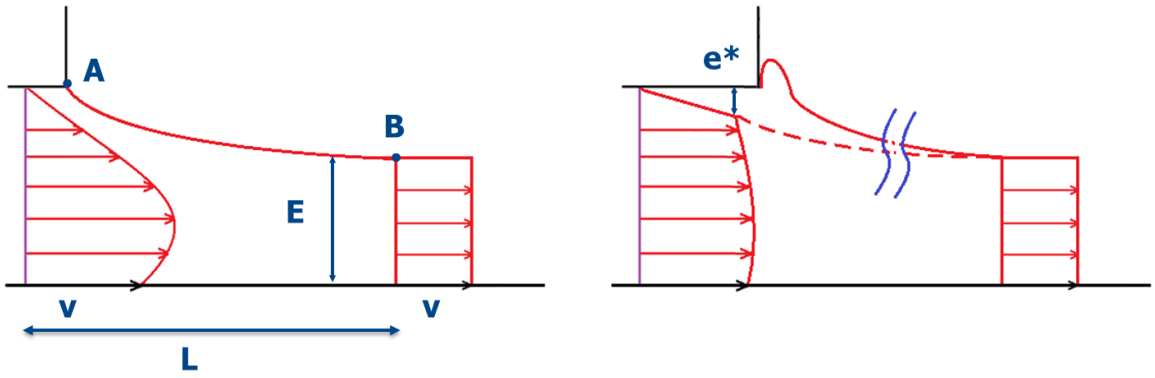


Figure 143 : Rupture de la surface libre du plastisol en sortie de racle

Il n'existe pas à ce jour de techniques de mesures de la rhéologie élongationnelle à de tels taux d'élongation. Au chapitre 0, des viscosités élongationnelles considérables ont été mesurées pour le plastisol (de l'ordre de 10^3 Pa.s), certes dans un domaine de taux d'élongation beaucoup plus faible [1 – 10 s^{-1}] et par une mesure indirecte. Cela indiquerait, en supposant que cette viscosité élongationnelle reste identique à des taux d'élongation beaucoup plus élevés, une contrainte en surface du plastisol :

$$\sigma = \eta\dot{\alpha} \simeq 10^7\ Pa = 10\ MPa$$

qui est à même de provoquer une rupture du liquide en élongation.

6.4.2 Analogie au défaut de peau de requin en extrusion

Cette rupture est confinée sur une épaisseur e^* (Figure 143) sur laquelle le plastisol est en traction. La réorganisation du profil de vitesse en sortie de racle fait en sorte que le plastisol soit en compression pour $0 < y < (h - e^*)$ et qu'il soit en traction pour $(h - e^*) < y < h$.

C'est une approche de ce type qui a été réalisée par Venet et Vergnes (2000) pour expliquer le défaut de peau de requin en extrusion, Figure 144.

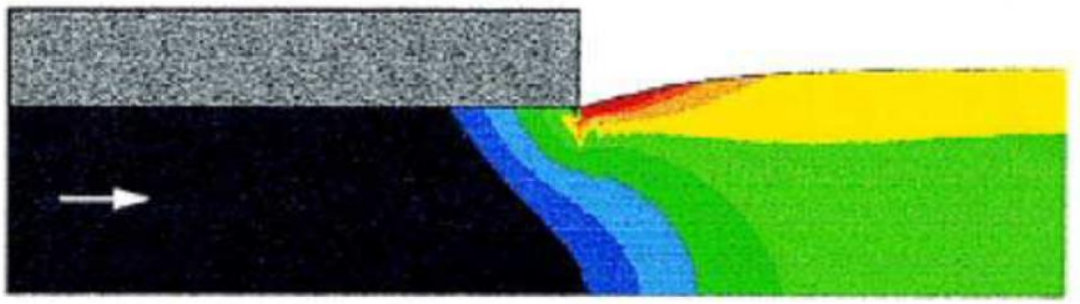


Figure 144 : Carte des contraintes tangentielles en sortie de capillaire :valeurs allant de -0,2 à 0,15 MPa en passant du bleu au rouge, la valeur 0 est entre le vert et le jaune (Venet et Vergnes 2000)

Ce phénomène de rupture à l'état liquide évoqué pour le défaut de « peau de requin » n'est pas tout à fait du même type que le défaut de goutte dans la mesure où il n'y a pas dans ce cas de remontée du polymère sur la face avant de la filière.

6.4.3 Rupture de la surface libre et rhéologie élongationnelle

Il a aussi été observé au chapitre 0 que la viscosité élongationnelle des formules non chargées (Figure 145) était plus importante que celle d'une formulation chargée. Ceci pourrait expliquer qu'elles aient une moindre résistance à l'élongation et donc engendrer une rupture en sortie de racle et la création d'un dépôt macroscopique dans des conditions où le phénomène n'est pas observé pour les produits non-chargés (Figure 143).

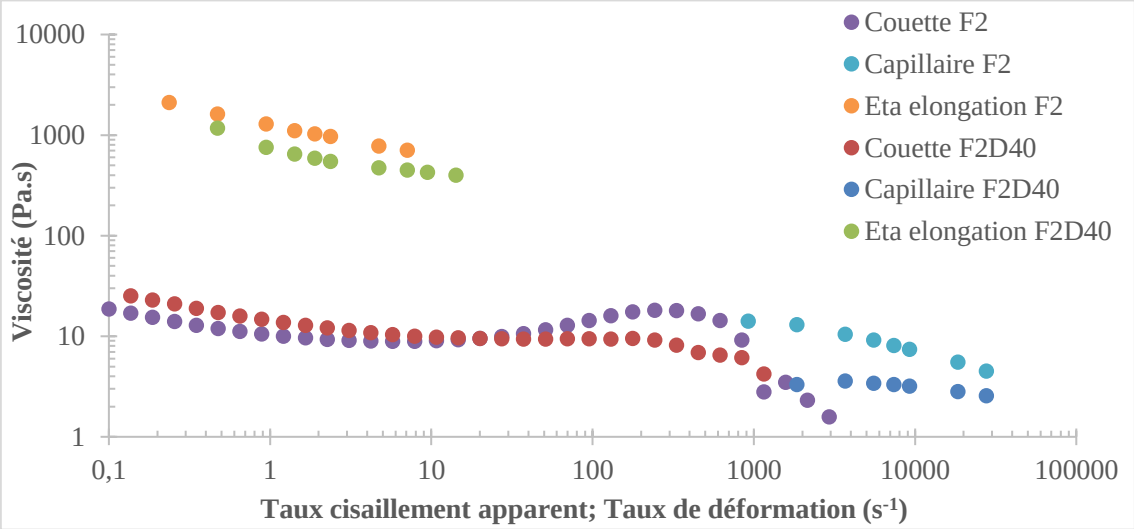


Figure 145 : Comparaison rhéologie élongationnelle et rhéologie en cisaillement, produit non chargé (F2 à ϕ=63,5%) et produit chargé (F2D40 à ϕ=63,9%)

Bien entendu cette interprétation est très spéculative dans la mesure où il n'existe pas de mesure de rhéologie élongationnelle dans cette gamme de taux d'élongation et dans la mesure où la méthode indirecte d'acquisition de ces mesures de viscosité élongationnelle est sujette à caution.

6.4.4 Analogie avec l'expérience du cercle de Du Noüy

Ceci est toutefois corroboré par des mesures effectuées par la méthode du cercle de Du Noüy (1925).

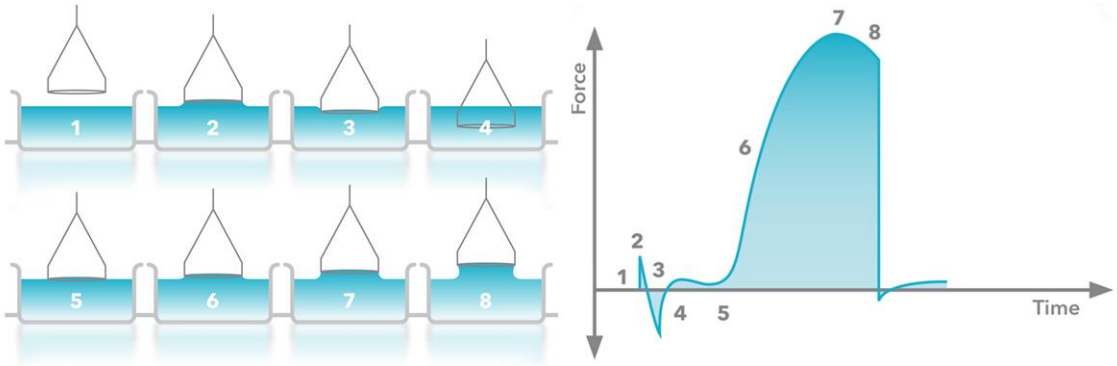


Figure 146 : Dispositif d'extraction d'une lamelle de plastisol à vitesse contrôlée

Il s'agit de l'extraction d'une lamelle de plastisol à une vitesse contrôlée avec une mesure simultanée de la force d'extraction et de la longueur de la lamelle de plastisol à la rupture (Figure 146).

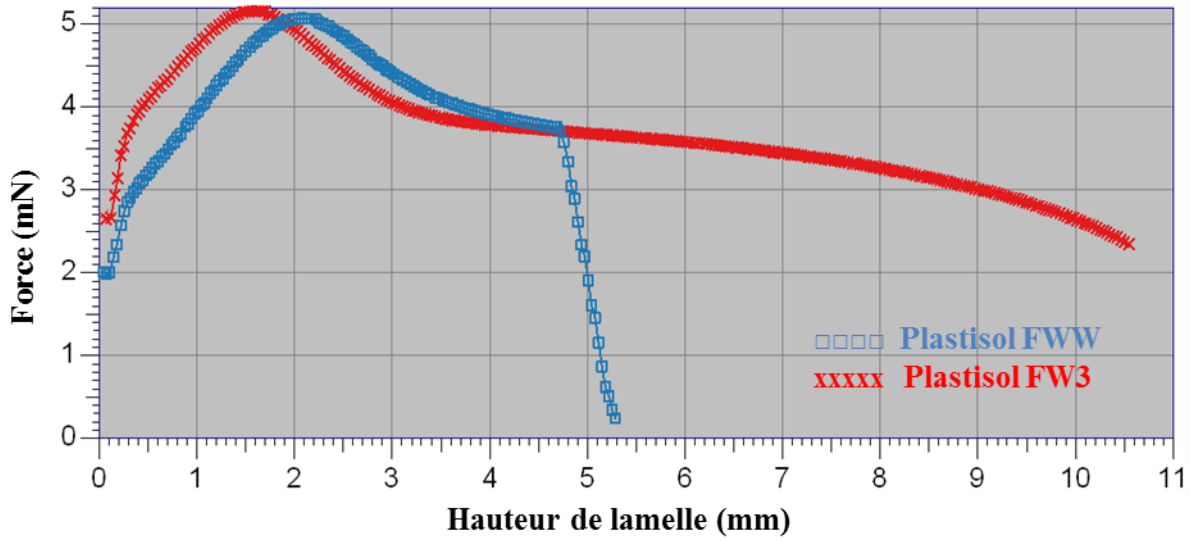


Figure 147 : Test d'extraction de lamelle pour la formulation avec charge FWW ou sans charge FW3

La Figure 147 montre la force exercée sur la lamelle lors de son extraction des formulations FWW et FW3. Le décrochage de la courbe correspond à la rupture entre la pâte et la lamelle. Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 16 pour deux familles de formulation différentes : industrielles et modèles.

Formulations	**Industrielles**	**Modèles**
Avec charge	FWW : 4,9 mm	F2D40 : 4,6 mm
Sans charge	FW3 : 10,7 mm	F2 : 10,1 mm

Tableau 16 : Comparaison des longueurs de lamelle pour une formulation chargée et non chargée

Il est observé que la longueur des lamelles est plus importante pour des formules non chargées que pour des formules chargées. Ceci est cohérent avec la Figure 145 qui montre une viscosité élongationnelle plus importante pour une formulation non chargée.

6.5 Mécanisme de glissement adhésion entre la racle et le cylindre

Les modèles précédents ne prennent pas en compte la possibilité d'un glissement d'une part, entre le plastisol et la racle et, d'autre part entre le plastisol et le substrat entraîné par le cylindre sur lequel il est déposé. C'est en introduisant un glissement qu'il a été possible d'expliquer les mesures de viscosité capillaire différentes selon le diamètre du capillaire, qui vont dans le même sens que les résultats de Fall *et al.* (2012). Ce glissement est supposé d'autant plus important que la dimension de l'écoulement est faible. Dans les mesures au rhéomètre capillaire, les comportements observés pour des diamètres de 1,39 et 0,93 mm ne sont pas différents. C'est pour un diamètre de 0,50 mm que des écarts importants ont pu être interprétés par l'existence d'un glissement. On peut s'attendre à ce que le phénomène soit exacerbé pour les entrefers rencontrés entre la racle et le cylindre (0,15 mm).

Dans le modèle précédent, un contact collant est supposé entre le plastisol et la racle avec, du fait de la migration des particules de charge vers le centre de l'écoulement, une fine couche enrichie en plastifiant de plus faible viscosité. Cette fine couche de viscosité plus faible engendre un cisaillement local très élevé. En réalité un cisaillement très élevé au voisinage du cylindre (Figure 138) peut être interprété comme un glissement.

Dans le cas du dispositif cylindre/racle le phénomène de glissement peut être beaucoup plus compliqué que dans un écoulement capillaire :

- Le glissement dépend des deux matériaux en présence, le plastisol et la racle métallique pour la partie supérieure, le plastisol et le substrat (souvent un plastisol prégélifié) déposé sur le cylindre pour la partie inférieure.
- L'écoulement entre la racle et le cylindre est complexe (Figure 85) avec des recirculations de matière au voisinage de la racle et des taux de cisaillement qui peuvent changer de signe et donc entrainer par endroit un changement de direction de la vitesse de glissement.
- Par ailleurs, L'écoulement présent ici est un écoulement convergent susceptible de bloquer un glissement qui surviendrait.

Le mécanisme imaginable pour la création du dépôt serait le suivant (Figure 148).

- Le plastisol glisse sous la racle avec une vitesse de glissement inconnue, mais d'autant plus élevée que les phénomènes de ségrégation sont importants. Le glissement n'a aucune raison d'être identique sur la racle et le cylindre puisque, à la fois les taux de cisaillement et le matériau antagoniste ne sont pas les mêmes.

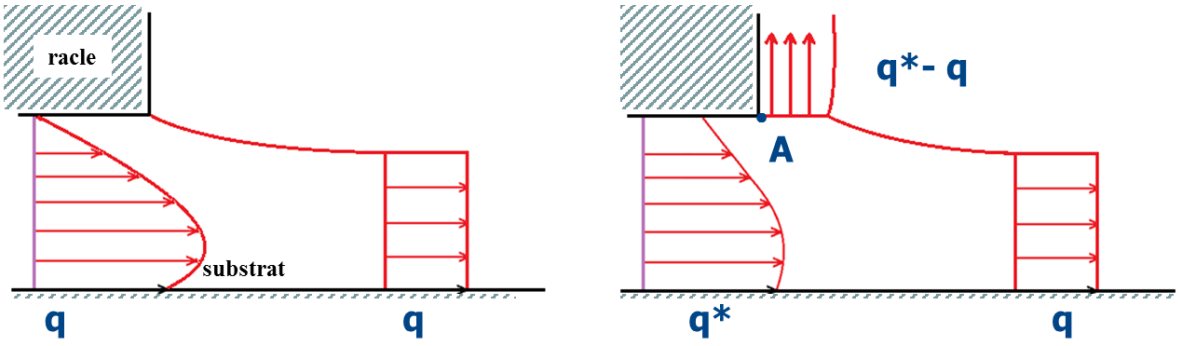


Figure 148 : Mécanisme de glissement-adhésion

- À la sortie du contact, les taux de cisaillement s'annulent et le plastisol se déplace à la vitesse du cylindre.
- Au point A, on passe subitement d'un contact glissant à un contact collant sur une distance extrêmement faible (Annexe 3) et le surdébit $(q^* - q)$ va s'évacuer sur la face avant de la racle engendrant ainsi le dépôt.

La question qui se pose alors est de savoir pourquoi, à taux de charge équivalent, le phénomène se produit quand il y a à la fois des charges PVC et des charges minérales ($CaCO_3$) et pas quand il y a uniquement des charges de PVC alors que des vitesses de glissement dans l'un et l'autre cas ont été identifiées. Néanmoins il a été observé (Figure 80) que la vitesse de glissement était plus importante pour la formulation chargée ce qui pourrait expliquer que le dépôt se forme plus volontiers dans ce cas.

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

7 Conclusions et perspectives

7.1 Conclusions

L'objectif de ce travail de thèse était de maîtriser le procédé d'enduction du plastisol par un dispositif dit « à la racle » et de comprendre le phénomène de défaut de goutte rencontré pour certaines formulations, défaut qui nuit à la qualité des revêtements de sol réalisés avec ce procédé.

Pour atteindre cet objectif le comportement rhéologique des formulations industrielles de plastisol a été étudié. Compte tenu de leur complexité, la société Tarkett partenaire de cette thèse a élaboré des formulations simplifiées, tout d'abord en éliminant les adjuvants, et ensuite en sélectionnant des résines de PVC et des charges de $CaCO_3$ de taille et de distribution de taille variable.

Il a ainsi été montré que le comportement de ces formulations de plastisol était représentatif du comportement des formulations industrielles et qu'il était cohérent sur de nombreux points avec le comportement des suspensions pour lequel existe une abondante littérature : existence de seuils de contrainte pour les formulations polydisperses, d'un palier Newtonien aux taux de cisaillement intermédiaires suivi d'un pic de dilatance d'autant plus marqué que les distributions de taille de particules sont étroites.

En revanche ces formulations simplifiées restent complexes par rapport aux suspensions habituellement étudiées dans la littérature (coexistence de particules de PVC de forme sphérique mais souvent agglomérées et de particules de carbonate de calcium de forme plus irrégulières) ce qui peut être à l'origine de phénomènes peu étudiés à ce jour comme le comportement pseudoplastique à très haut taux de cisaillement, au-delà du pic de dilatance, les effets de confinement et les pertes de charge très élevées dans des écoulements convergents qui peuvent correspondre à des niveaux très élevés de viscosité élongationnelle.

Le comportement dans le domaine des très hauts taux de cisaillement est d'une importance capitale pour la compréhension du procédé de couchage à la racle car c'est à ces taux de cisaillement que le plastisol est sollicité à l'extrémité de la racle. Une modélisation de l'écoulement entre la racle et le cylindre a été développée, basée sur les approximations de la lubrification hydrodynamique. Le caractère fortement non linéaire de la loi de comportement a amené à résoudre l'équation de Reynolds obtenue par une méthode numérique.

Cette modélisation contribue à une compréhension améliorée du procédé de couchage à la racle : prédiction de l'épaisseur de plastisol déposé en fonction de la géométrie de la racle, des efforts exercés sur la racle en fonction de la vitesse de ligne et de l'entrefer entre la racle et le cylindre. Ce modèle est également un outil efficace pour l'optimisation des formulations de plastisol : une alimentation correcte de l'écoulement amont requiert l'absence de seuil de contrainte, une faible viscosité et donc une formulation de faible polydispersité avec des charges

minérales de taille importante ; la maîtrise de l'effort exercé sur la racle requiert de limiter autant que possible le pic de dilatance donc également de recourir à des charges minérales.

Pourtant ce modèle, même utilisé avec une loi de comportement pertinente, ne livre pas en l'état l'explication sur le mécanisme à l'origine du défaut de goutte. Cependant il a été mis en évidence plusieurs phénomènes qui éclairent son apparition. Tout d'abord, et cela n'était pas connu à l'initiation de ce travail de thèse même si cela semble évident à postériori, le défaut de goutte est lié à l'existence d'un dépôt sur la face avant de la racle et donc l'explication de l'origine du défaut de goutte passe par l'explication de la création du dépôt. Par ailleurs des expériences délicates ont permis de prélever la matière du dépôt et de mettre en évidence que sa composition était différente de celle de la formulation de plastisol déposée sur le substrat, avec un taux de plastifiant augmenté et donc une viscosité significativement plus faible. Enfin des mesures en rhéologie capillaire sur des filières de diamètres différents ont mis en évidence une singularité de comportement pour les filières de plus petits diamètres qui peut être interprétée par un glissement à la paroi du capillaire.

Grace à un dispositif pilote développé par la société Tarkett dans son centre de recherche de Wiltz au Luxembourg, l'influence des paramètres du procédé et de la formulation du plastisol sur l'existence du dépôt et sur les défauts de goutte qui lui sont associés a pu être étudiée : il a ainsi été montré que les formulations sans charge minérale ne présentaient pas de défaut aux vitesses habituelles d'enduction contrairement à des formulations chargées, de rhéologies pourtant très proches. L'augmentation du taux de charge contribue à exacerber le défaut. Une quantification précise du défaut a été développée permettant de mettre en évidence, pour une formulation donnée, le rôle déterminant du taux de cisaillement sur le développement du dépôt et du défaut : plus le taux de cisaillement est important et plus la densité de gouttes déposée sur le revêtement sera importante.

Un dispositif en extrusion filière plate a été conçu qui permet, avec des quantités de plastisol beaucoup plus réduites, d'étudier les conditions dans lesquelles se développe un dépôt en sortie de filière. Les taux de cisaillement correspondant à l'apparition du dépôt sont du même ordre de grandeur que les taux de cisaillement calculés sous la racle ce qui fait de ce dispositif de laboratoire un outil efficace pour identifier les potentialités d'une nouvelle formulation de plastisol.

L'ensemble des expériences et des modèles développés amène à proposer un mécanisme de création du dépôt qui combine une ségrégation des charges sous la racle, suivie de l'adhésion du plastisol moins visqueux sur la face avant de la racle. Ce petit dépôt sera arraché en continu ou au contraire s'accumulera selon le niveau de viscosité élongationnelle de la formulation de plastisol. Ce mécanisme reste évidemment spéculatif et des études complémentaires sont nécessaires pour l'avérer ou, au contraire, le contester.

7.2 Perspectives

Les perspectives de ce travail se situent à plusieurs niveaux :

Les premiers instants de la constitution du dépôt restent mystérieux : il est observé (Figure 101) la création de petits dépôts localisés (sans que cela soit justifié par un état de surface local de la racle) qui se rejoignent au cours du temps pour constituer au bout de plusieurs minutes un dépôt de taille très homogène.

Le prélèvement de la matière du dépôt est un exercice délicat : dès l'arrêt de la ligne, le dépôt « s'effondre » sur le plastisol enduit sans qu'il soit possible de le récupérer. La réalisation de géométries de racle spécifiques pourrait permettre une récupération plus facile et autoriser ainsi une analyse fine de l'influence des conditions d'enduction sur les phénomènes de ségrégation observés.

Dans cette étude, seul le comportement visqueux des suspensions a été étudié. Une analyse de leur comportement viscoélastique permettrait d'affiner la compréhension des phénomènes en sortie de filière ou en sortie de racle.

La modélisation de l'écoulement entre la racle et le cylindre pourrait être améliorée sur plusieurs points : l'utilisation des approximations de la lubrification hydrodynamique est critiquable dans la partie amont de la racle ; l'utilisation d'une méthode d'éléments finis 2D pourrait comporter quelques difficultés compte tenu du caractère non monotone de la loi de comportement. Les essais en rhéométrie capillaire de petit diamètre ont été interprétés par l'existence d'un glissement en paroi et une loi de glissement en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi a été identifiée (Figure 80). Cette loi de glissement pourrait être implémentée dans le modèle mais on observe (Figure 87) que le taux de cisaillement donc la contrainte de cisaillement change de signe au voisinage de la racle ce qui fait que, selon la zone de l'écoulement le plastisol peut glisser vers l'aval, mais aussi vers l'amont. Par ailleurs un phénomène de ségrégation lors de l'écoulement du plastisol a été mis en évidence. La ségrégation est un phénomène cumulatif, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas de la contrainte ou du taux de cisaillement à l'endroit de l'écoulement considéré, mais de toute l'histoire de taux de cisaillement et de contrainte au voisinage des deux surfaces en présence, ce que l'on résume habituellement par l'intégrale de la puissance dissipée $\dot{W} = \int_{\Gamma} \tau\dot{\gamma} ds$ le long de la surface.

Enfin l'outil de laboratoire mis au point mériterait d'être utilisé avec des filières plates d'épaisseurs variables pour étudier les effets de confinement et avec des géométries convergentes qui sont mieux représentatives de l'écoulement entre la racle et le cylindre.

Références

Agassant, J.-F., D.R. Arda, C. Combeaud, A. Merten, H. Münstedt, M.R. Mackley, L. Robert, and B. Vergnes. 2006. Polymer Processing Extrusion Instabilities and Methods for Their Elimination or Minimisation. *International Polymer Processing* 21: 239–255.

Agassant, J.-F., P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, and M. Vincent. 1996. *La mise en forme des matières plastiques*. Technique & Documentation - Lavoisier. https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00510532.

Agassant, J.-F., P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, P.J. Carreau, and P.-G. de Gennes. 2014. *Mise en forme des polymères approche thermomécanique de la plasturgie*. Paris: Lavoisier : Tec & Doc.

Alince, B., and P. Lepoutre. 1983. Flow Behavior of Pigment Blends. *Tappi Journal* 66, no. 11: 57–60.

Bagley, E.B. 1957. End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene. *J. Appl. Phys.* 28: 193–209.

Barnes, H.A. 1989. Shear-Thickening ("Dilatancy") in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids. *Journal of Rheology (1978-Present)* 33, no. 2: 329–366.

Barroso, E.G., F.M. Duarte, M. Couto, and J.M. Maia. 2010. High Strain Rate Rheological Characterization of Low Viscosity Fluids. *Polymer Testing* 29, no. 4 (June): 419–424.

Batchelor, G.K., and J.T. Green. 1972. The Hydrodynamic Interaction of Two Small Freely-Moving Spheres in a Linear Flow Field. *Journal of Fluid Mechanics* 56, no. 02: 375–400.

Bender, J., and N.J. Wagner. 1996. Reversible Shear Thickening in Monodisperse and Bidisperse Colloidal Dispersions. *Journal of Rheology (1978-Present)* 40, no. 5: 899–916.

Binding, D.M. 1988. An Approximate Analysis for Contraction and Converging Flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 27: 173–189.

Boudhani, H., R. Fulchiron, and P. Cassagnau. 2009. Rheology of Physically Evolving Suspensions. *Rheologica Acta* 48, no. 2 (March): 135–149.

Boudhani, H., C. Lainé, R. Fulchiron, and P. Cassagnau. 2007. Rheology and Gelation Kinetics of PVC Plastisols. *Rheologica Acta* 46, no. 6 (June 15): 825–838.

Brown, E., N.A. Forman, C.S. Orellana, H. Zhang, B.W. Maynor, D.E. Betts, J.M. DeSimone, and H.M. Jaeger. 2010. Generality of Shear Thickening in Dense Suspensions. *Nature Materials* (January 31). http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat2627.

Brown, E., and H.M. Jaeger. 2011. Through Thick and Thin. *Science* 333, no. 6047 (September 2): 1230–1231.

Brown, E., and H.M. Jaeger. 2014. Shear Thickening in Concentrated Suspensions: Phenomenology, Mechanisms and Relations to Jamming. *Reports on Progress in Physics* 77, no. 4 (April 1): 046602.

Cates, M.E., M.D. Haw, and C.B. Holmes. 2005. Dilatancy, Jamming, and the Physics of Granulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, no. 24: S2517.

Chaffey, C.E. 1977. Mechanisms and Equations for Shear Thinning and Thickening in Dispersions. *Colloid and Polymer Science* 255, no. 7: 691–698.

Cogswell, F.N. 1972. Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies. *Polymer Engineering & Science* 12, no. 1: 64–73.

Coussot, P., and C. Ancey. 1999. Rheophysical Classification of Concentrated Suspensions and Granular Pastes. *Physical Review E* 59, no. 4: 4445.

Einstein, A. 1906. Eine Neue Bestimmung Der Molekul-Dimensionen. *Ann. Phys.* 19: 289–306.

Fall, A., F. Bertrand, D. Hautemayou, C. Mezière, P. Moucheront, A. Lemaître, and G. Ovarlez. 2015. Macroscopic Discontinuous Shear Thickening versus Local Shear Jamming in Cornstarch. *Physical Review Letters* 114, no. 9 (March 3). http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.098301.

Fall, A., F. Bertrand, G. Ovarlez, and D. Bonn. 2012. Shear Thickening of Cornstarch Suspensions. *Journal of Rheology (1978-Present)* 56, no. 3: 575–591.

Farris, R.J. 1968. Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data. *Transactions of the Society of Rheology (1957-1977)* 12, no. 2: 281–301.

Genovese, D.B. 2012. Shear Rheology of Hard-Sphere, Dispersed, and Aggregated Suspensions, and Filler-Matrix Composites. *Advances in Colloid and Interface Science* 171-172 (March): 1–16.

Georget, Y. 1996. Mise En Oeuvre Des Plastisols. *Tech. Ing. Plast. Compos.* A3665.

Hess, O., and S. Hess. 1994. Nonlinear Fluid Behavior: From Shear Thinning to Shear Thickening. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications* 207, no. 4: 517–540.

Hoffmann, D.J., and L.G. Garcia. 1981. Rheology of PVC Plastisols. II: Effect of Time and Temperature. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 20, no. 3: 335–348. Scopus.

Hoffman, R.L. 1998. Explanations for the Cause of Shear Thickening in Concentrated Colloidal Suspensions. *Journal of Rheology (1978-Present)* 42, no. 1: 111–123.

Krieger, I.M., and T.J. Dougherty. 1959. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)* 3, no. 1: 137–152.

Laun, H.M., and H. Münstedt. 1978. Elongational Behavior of a Low-Density Polyethylene Melt. I. Strain Rate and Stress Dependence of Viscosity and Recoverable Strain in the Steady-State. Comparison with Shear Data. Influence of Interfacial Tension. *Rheologica Acta* 17: 415–425.

Lee, Y.S., and N.J. Wagner. 2003. Dynamic Properties of Shear Thickening Colloidal Suspensions. *Rheologica Acta* 42, no. 3: 199–208.

Leighton, D., and A. Acrivos. 1987. The Shear-Induced Migration of Particles in Concentrated Suspensions. *J. Fluid. Mech* 181: 415–439.

Luckham, P.F., and M.A. Ukeje. 1999. Effect of Particle Size Distribution on the Rheology of Dispersed Systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 220, no. 2: 347–356.

Maia, J.M., J.A. Covas, J.M. Nobrega, T.F. Dias, and F.E. Alves. 1999. Measuring Uniaxal Extensional Viscosity Using a Modified Rotational Rheometer. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 80: 183–197.

Maranzano, B.J., and N.J. Wagner. 2001. The Effects of Interparticle Interactions and Particle Size on Reversible Shear Thickening: Hard-Sphere Colloidal Dispersions. *Journal of Rheology* 45, no. 5: 1205.

Marcilla, A., J.C. Garcia, and M. Beltran. 1997a. Study of Flow Properties and the Aging Process in PVC Plastisols. *Eur.Polym. J.* 33, no. 5: 753–759.

Marcilla, A., J.C. Garcia, and M. Beltran. 1997b. Study of Flow Properties and the Aging Process in PVC Plastisols. *Eur.Polym. J.* 33, no. 5: 753–759.

Meissner, J., and J. Hostettler. 1994. A New Elongational Rheometer for Polymer Melts and Other Highly Viscoelastic Liquids. *Rheologica Acta* 33: 1–21.

Münstedt, H. 1979. New Universal Extensional Rheometer for Polymer Melts. Measurements on a Polystyrene Sample. *Journal of Rheology* 23: 421–436.

Musil, J., and M. Zatloukal. 2011. Experimental Investigation of Flow Induced Molecular Weight Fractionation during Extrusion of HDPE Polymer Melts. *Chemical Engineering Science* 66, no. 20 (October): 4814–4823.

Nakajima, N., and E.R. Harrell. 2010. Rheology of Poly(vinyl Chloride) Plastisol for Superhigh Shear-Rate Processing. I. *Journal of Applied Polymer Science* 115, no. 6 (March 15): 3605–3609.

du Noüy, P.L. 1925. An Interfacial Tensiometer for Universal Use. *The Journal of General Physiology* 7, no. 5: 625–631.

Padmanabhan, M., L.J. Kasehagen, and C. Macosko. 1996. Transient Extensional Viscosity from a Rotational Shear Rheometer Using Fiber-Windup Technique. *Journal of Rheology* 40: 473–481.

Phillips, R.J., R.C. Armstrong, R.A. Brown, A.L. Graham, and J.R. Abbott. 1992. A Constitutive Equation for Concentrated Suspensions That Accounts for Shear-induced Particle Migration. *Phys. Fluids* A, no. 4: 30.

Pozrikidis, C. 2005. Orientation Statistics and Effective Viscosity of Suspensions of Elongated Particles in Simple Shear Flow. *Eur. J. Mech. - BFluids* 24, no. 2 (March): 125–136.

Quemada, D. 1978. Rheology of Concentrated Disperse Systems II. A Model for Non-Newtonian Shear Viscosity in Steady Flows. *Rheologica Acta* 17, no. 6: 632–642.

Rabinowitsch, B. 1929. Über Die Viskosität Und Elastizität von Solen. *Z Phys Chem* 145: 1–26.

Schmalzer, A.M., and A.J. Giacomin. 2013. Die Drool Theory. *Journal of Polymer Engineering* 33, no. 1 (January 1): 1–18.

Servais, C., R. Jones, and I. Roberts. 2002. The Influence of Particle Size Distribution on the Processing of Food. *Journal of Food Engineering* 51, no. 3: 201–208.

Trouton, F.T. 1906. On the Coefficient of Viscous Traction and Its Relation to that of Viscosity. *Proc. Roy. Soc.* A77: 426–440.

Venet, C., and B. Vergnes. 2000. Stress Distribution around Capillary Die Exit: An Interpretation of the Onset of Sharkskin Defect. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 93, no. 1: 117–132.

Wagner, N.J., and J.F. Brady. 2009. Shear Thickening in Colloidal Dispersions. *Physics Today* 62, no. 10 (October 1): 27–32.

Yasuda, H. 1981. Glow Discharge Polymerization. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* 16, no. 1: 199–293.

Annexe 1

Détermination de la rhéologie élongationnelle à partir des corrections de Bagley.

Préambule

Cogswell (1972) propose d'utiliser la correction de pression d'entrée en rhéométrie capillaire (dénommée correction de Bagley (1957)) pour obtenir un ordre de grandeur de la rhéologie élongationnelle. La géométrie de l'écoulement est la suivante (Figure A. 1).

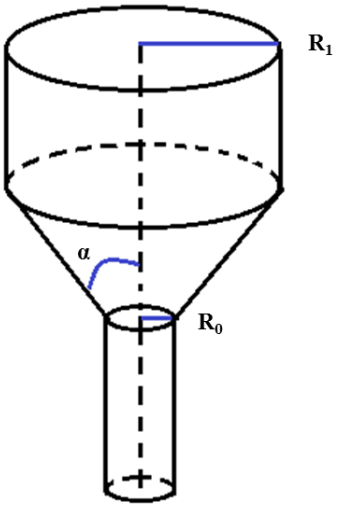


Figure A. 1 : Géométrie du convergent entre le réservoir du rhéomètre capillaire et la filière

R_1 est le rayon du réservoir (et donc le rayon d'entrée du cône), R_0 est le rayon du capillaire (et donc le rayon de sortie du cône), L est la longueur du convergent et α l'angle du convergent tel que :

$$\tan\alpha = \frac{R_1 - R_0}{L} \qquad \text{(A.1)}$$

La perte de charge dans le convergent Δp_{bag} correspond à la superposition de plusieurs mécanismes :

- Une perte de charge due aux effets visqueux (identifiés dans la filière capillaire aval) Δp_{vis}
- Une perte de charge due aux effets élongationnels Δp_{el}
- Une perte de charge due à la viscoélasticité (qui est à l'origine, entre autres, de la viscosité élongationnelle, mais d'autres phénomènes également)
- Une perte de charge due à des effets de confinement ou de ségrégation dans le cas de systèmes chargés.

Cogswell ne considère que les deux premiers mécanismes :

$$\Delta p_{bag} = \Delta p_{vis} + \Delta p_{el} \qquad \text{(A.2)}$$

- Il calcule Δp_{vis} en utilisant les approximations de la lubrification hydrodynamique et en prenant pour valeur constante de viscosité égale à celle déterminée à la paroi du capillaire aval :

$$\Delta p_{vis} = \Delta p_{vis}^{alh} = \frac{8\eta Q(R_1^{\,3} - R_0^{\,3})}{3\pi R_1^{\,3} R_0^{\,3} \tan^4 \alpha} \qquad \text{(A.3)}$$

- Il calcule également le taux d'élongation $\dot{\varepsilon}$ dans le convergent à partir des approximations de la lubrification hydrodynamique :

$$\dot{\varepsilon}_{alh} = \dot{\bar{\varepsilon}}_{cogs} = \frac{2Q \tan \alpha}{\pi \bar{R}^3} = \text{avec } \bar{R} = \frac{R_0 + R_1}{2} \qquad \text{(A.4)}$$

L'utilisation des approximations de la lubrification hydrodynamique est très critiquable pour les convergents de demi angle 45° que nous utilisons sur notre rhéomètre capillaire. Nous reprenons donc les calculs de Cogswell mais en utilisant les équations de l'écoulement convergent conique (Agassant *et.al.* (2006)). Nous conservons en revanche une viscosité constante et égale à la viscosité déterminée à la paroi de l'écoulement capillaire aval.

Calcul de la perte de charge due au comportement visqueux

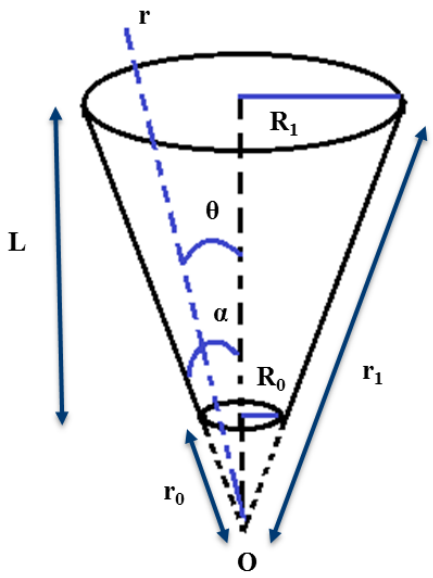


Figure A. 2 : Géométrie conique et repère utilisé

Le champ de vitesse s'écrit :

$$u = \frac{A}{r^2}\left(\cos 2\alpha - \cos 2\theta\right) \tag{A.5}$$

Avec

$$A = \frac{3\Delta p}{4\eta}\frac{1}{5-3\cos 2\alpha}\frac{r_0^3 r_1^3}{r_0^3 - r_1^3} \tag{A.6}$$

La pression est une fonction du rayon (dans le système de coordonnées de la Figure A. 2) et de l'angle θ. On utilise les conditions aux limites sur l'axe de l'écoulement (θ =0) : $\sigma_{rr}(r_1, 0) = \Delta p$ et $\sigma_{rr}(r_0, 0) = 0$. On obtient :

$$p(r,\theta) = \Delta p \frac{r_1^3}{r_0^3 - r_1^3}\left[1 - \frac{r_0^3}{r^3}\frac{3\cos^2\theta - 1}{5-3\cos 2\alpha}\right] \tag{A.7}$$

Connaissant le champ de vitesse on calcule le débit ce qui nous donne une relation entre le débit et la perte de charge :

$$Q = \pi\frac{2\Delta p}{\eta}\frac{-2\cos^3\alpha + 3\cos^2\alpha - 1}{5-3\cos 2\alpha}\frac{r_0^3 r_1^3}{r_0^3 - r_1^3} \tag{A.8}$$

Si on revient aux coordonnées de la Figure A. 1, en écrivant $R_0 = r_0 \sin\alpha$ et $R_1 = r_1 \sin\alpha$ on obtient :

$$\Delta p_{vis}^{conv} = \frac{\eta Q}{2\pi}\frac{\sin^3\alpha(5-3\cos 2\alpha)}{2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha + 1}\frac{R_0^3 - R_1^3}{R_0^3 R_1^3} \tag{A.9}$$

Remarque : Cela revient à assimiler la calotte sphérique à l'intersection avec un plan ce qui est d'autant plus discutable que l'angle α est important.

Et par conséquent :

$$\Delta p_{et} = \Delta p_{bag} - \Delta p_{vis}^{conv} \tag{A.10}$$

Calcul du taux d'élongation dans le convergent

En introduisant les équations (A.6) et (A.8) dans l'équation (A.5) on obtient l'expression suivante du champ de vitesse :

$$u = \frac{3Q}{8\eta r^2} \frac{1}{-2\cos^3\alpha + 3\cos^2\alpha - 1}(\cos 2\alpha - \cos 2\theta) \tag{A.11}$$

Le taux d'élongation s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}(r,\theta) = \frac{du}{dr} = -\frac{3Q}{4\pi r^3} \frac{1}{-2\cos^3\alpha + 3\cos^2\alpha - 1}(\cos 2\alpha - \cos 2\theta) \tag{A.12}$$

On considère la valeur moyenne de ce taux d'élongation dans le cône :

$$\dot{\bar{\varepsilon}} = \frac{1}{V}\int_0^{\alpha}\int_{r_0}^{r_1} \dot{\varepsilon}(r,\theta) 2\pi r \sin\theta dr d\theta \tag{A.13}$$

V est le volume du cône :

$$V = \int_0^{\alpha}\int_{r_0}^{r_1} 2\pi r \sin\theta dr d\theta = \frac{2\pi}{3}(r_1^3 - r_0^3)(1-\cos\alpha) \tag{A.14}$$

Et par conséquent $\dot{\bar{\varepsilon}}$ a l'expression relativement simple suivante :

$$\dot{\bar{\varepsilon}} = -\frac{3Q}{2\pi} \frac{\log\frac{r_1}{r_0}}{r_1^3 - r_0^3} \frac{1}{1-\cos\alpha} \tag{A.15}$$

Soit, en revenant aux coordonnées cylindriques de la figure 1 :

$$\dot{\bar{\varepsilon}} = -\frac{3Q}{2\pi} \frac{\log\frac{R_1}{R_0}}{R_1^3 - R_0^3} \frac{\sin^3\alpha}{1-\cos\alpha} = \dot{\bar{\varepsilon}}_{conv} \tag{A.16}$$

Sur une calotte sphérique de rayon r et d'angle α (surface $4\alpha r^2$) le taux d'élongation s'écrit :

$$\dot{\bar{\varepsilon}}(r) = \frac{1}{4\alpha r^2}\int_o^{\alpha} \dot{\varepsilon}(r,\theta) 2\pi r \sin\theta dr d\theta \tag{A.17}$$

Soit en tenant compte de l'équation (A.12) :

$$\dot{\bar{\varepsilon}}(r) = \frac{Q}{2\alpha r^3} \qquad \text{(A.18)}$$

Deux façons d'évaluer la contrainte élongationnelle dans le convergent

La contrainte élongationnelle $\bar{\sigma}_e(r)$ sur une calotte de rayon *r* est reliée à $\dot{\bar{\varepsilon}}(r)$ par la viscosité élongationnelle η_e que l'on cherche à déterminer soit : $\bar{\sigma}_e(r) = \eta_e \dot{\bar{\varepsilon}}(r)$ soit, en tenant compte de (A.18) :

$$\bar{\sigma}_e(r) = \frac{\eta_e Q}{2\alpha r^3} \qquad \text{(A.19)}$$

Dans la géométrie de la Figure A. 1 cela s'écrit :

$$\bar{\sigma}_e(R) = \frac{\eta_e Q \sin^3 \alpha}{2\alpha R^3} \qquad \text{(A.20)}$$

On fait l'hypothèse d'une contrainte élongationnelle moyenne $\bar{\sigma}_e(R)$ dans la tranche de longueur δl aux extrémités de laquelle la pression varie de $p(R)$ à $p(R+\delta R)$ (Figure 3).

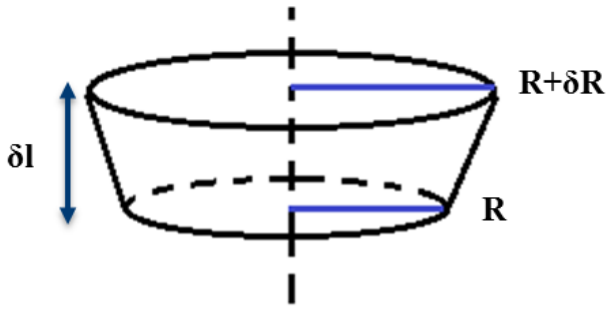


Figure A. 3 : Bilan des contraintes exercées sur une tranche du cône

Le bilan des forces s'écrit :

$$\pi(p+\delta p)(R+\delta R)^2 - \pi p R^2 = \bar{\sigma}_e((R+\delta R)^2 - R^2) \qquad \text{(A.21)}$$

Un développement au premier ordre en δR donne :

$$\delta p = 2\bar{\sigma}_e \frac{\delta R}{R} \tag{A.22}$$

La perte de charge dans le convergent s'écrit par intégration de l'équation (A.22) :

$$\Delta p_{el} = \int_{R_0}^{R_1} 2\bar{\sigma}_e(R) \frac{dR}{R} \tag{A.23}$$

Soit, en remplaçant $\bar{\sigma}_e(R)$ par sa valeur tirée de (A.20) :

$$\Delta p_{el} = \frac{\eta_e Q \sin^3 \alpha}{3\alpha} \frac{R_1^3 - R_0^3}{R_1^3 R_0^3} \tag{A.24}$$

D'où la viscosité élongationnelle :

$$\eta_e = \frac{3\alpha \Delta p_{el}}{Q \sin^3 \alpha} \frac{R_1^3 R_0^3}{R_1^3 - R_0^3} \tag{A.25}$$

Dans la mesure où le rayon du capillaire est très petit devant le rayon du réservoir, la viscosité élongationnelle s'écrit finalement :

$$\eta_e = \frac{3\alpha \Delta p_{el} R_0^3}{Q \sin^3 \alpha} \tag{A.26}$$

Au taux d'élongation $\dot{\bar{\varepsilon}}_{conv} = -\frac{3Q}{2\pi} \frac{\log \frac{R_1}{R_0}}{R_1^3 - R_0^3} \frac{\sin^3 \alpha}{1 - \cos \alpha}$ soit, quand le rayon du capillaire est petit devant le rayon du réservoir :

$$\dot{\bar{\varepsilon}}_{conv} = -\frac{3Q}{2\pi} \frac{\log \frac{R_1}{R_0}}{R_1^3} \frac{\sin^3 \alpha}{1 - \cos \alpha} \tag{A.27}$$

Comparaison avec l'approche de Cogswell (1972)

La perte de charge dans le convergent due au cisaillement visqueux est différente (Équation (A.5) :

Le taux d'élongation moyen est différent :

$\dot{\bar{\varepsilon}}_{cogs} = \frac{2Q\tan\alpha}{\pi \bar{R}^3}$ avec $\bar{R} = \frac{R_0 + R_1}{2}$

Le rapport entre les deux taux d'élongation s'écrit :

$$\frac{\dot{\bar{\varepsilon}}_{conv}}{\dot{\bar{\varepsilon}}_{cogs}} = \frac{3}{32} Log \frac{R_1}{R_0} (\frac{R_0}{R_1} + 1)^3 \frac{\sin^3\alpha}{\tan\alpha(1-\cos\alpha)}$$

Application numérique : $\alpha = \pi / 4; R_1 = 5mm; R_2 = 0.5mm$ on obtient $\frac{\dot{\bar{\varepsilon}}_{conv}}{\dot{\bar{\varepsilon}}_{cogs}} = 0.461$

La viscosité élongationnelle est différente

$$\eta_e^{cogs} = \frac{3\pi(\Delta p_{bag} - \Delta p_{vis}^{alh})R_0^3}{4Q\tan\alpha}$$

$$\eta_e^{conv} = \frac{3\alpha(\Delta p_{bag} - \Delta p_{vis}^{conv})R_0^3}{Q\sin^3\alpha}$$

Soit, en négligeant Δp_{vis}^{alh} et Δp_{vis}^{conv} devant Δp_{bag} :

$$\frac{\eta_e^{conv}}{\eta_e^{cogs}} = \frac{4\alpha\tan\alpha}{\pi\sin^3\alpha}$$

Avec les mêmes applications numériques on obtient : $\frac{\eta_e^{conv}}{\eta_e^{cogs}} = 2.82$

Conclusion :

L'approche de Cogswell sous-estime la valeur du taux d'élongation et de la viscosité élongationnelle mais, compte tenu des hypothèses sur lesquelles sont basés les deux calculs on peut estimer que les résultats sont du même ordre de grandeur.

Annexe 2

Corrections de Bagley pour les 3 diamètres de capillaire

Les corrections de Bagley (1957) sont effectuées à partir des mesures de pressions sur le rhéomètre capillaire. Trois diamètres de filière ont été utilisés : 0,50 ; 0,93 et 1,39 mm.

Ces mesures de pressions permettent d'abord de calculer la contrainte à la paroi :

$$\tau_p = \frac{D}{L}\frac{\Delta P}{4} \tag{A.28}$$

Et un taux de cisaillement apparent :

$$\dot{\gamma}_a = 4V\frac{R_p^2}{R_c^3} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \tag{A.29}$$

Qui permet ensuite d'en déduire la viscosité apparente :

$$\eta = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_a} \tag{A.30}$$

Les résultats de ces tests pour les trois diamètres sont présentés pour les formulations F2 et F2D40.

Formulation F2 à 63,5% de fraction volumique solide

Mesures de pression :

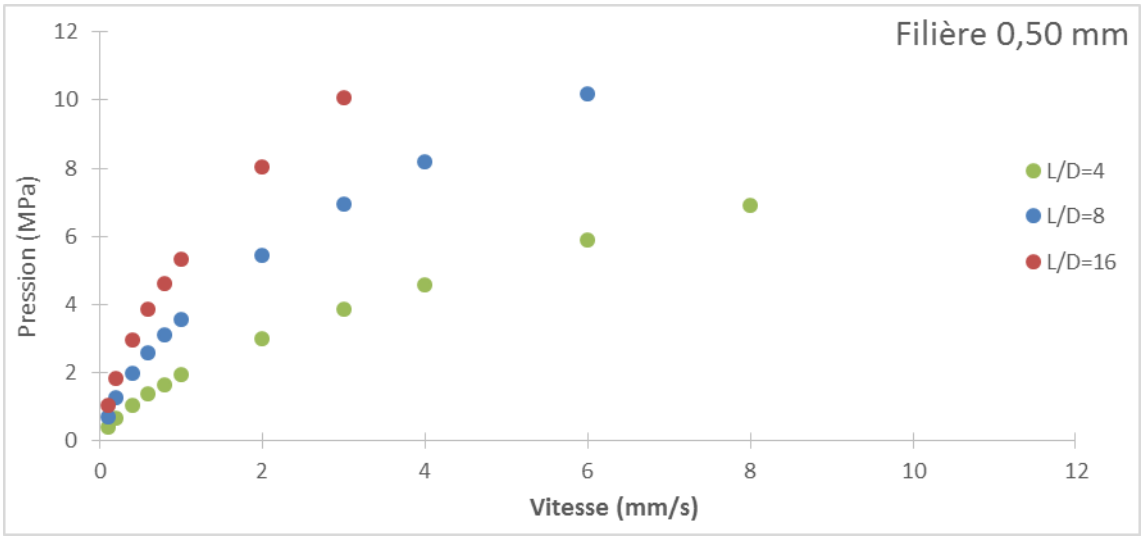


Figure A. 4 : Mesures de pressions à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 0,50 mm à différents ratio L/D pour F2

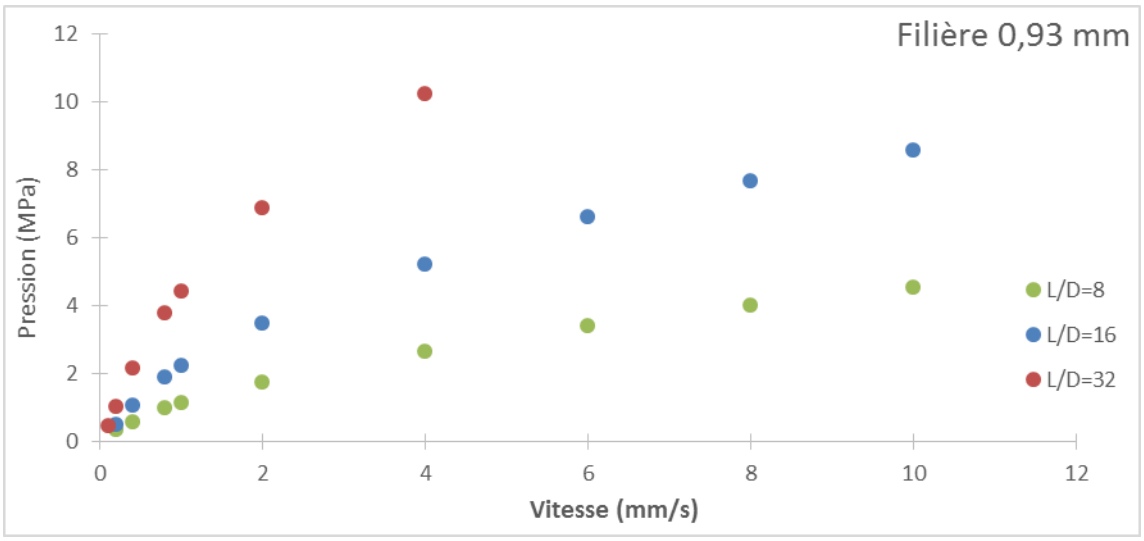


Figure A. 5 : Mesures de pressions à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 0,93 mm à différents ratio L/D pour F2

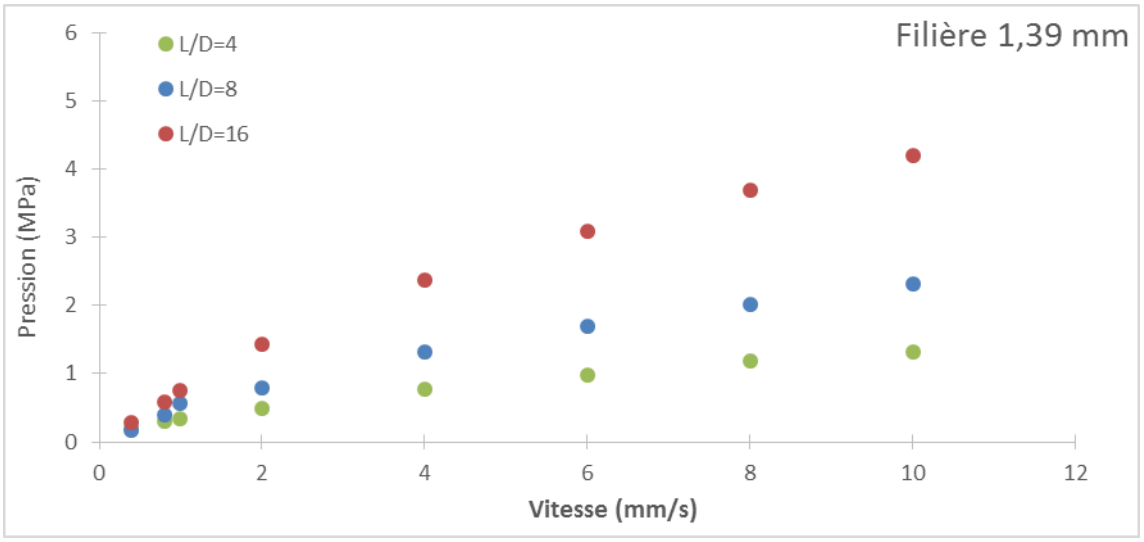


Figure A. 6 : Mesures de pressions à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 1,39 mm à différents ratio L/D pour F2

Contrainte à la paroi :

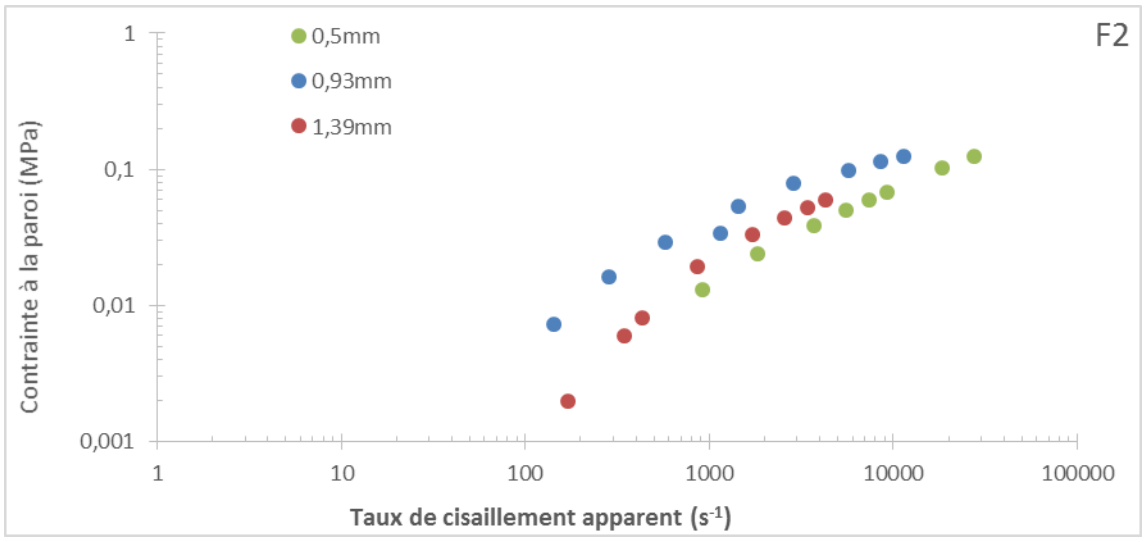


Figure A. 7 : Contrainte à la paroi en fonction du taux de cisaillement apparent pour F2

La viscosité déduite :

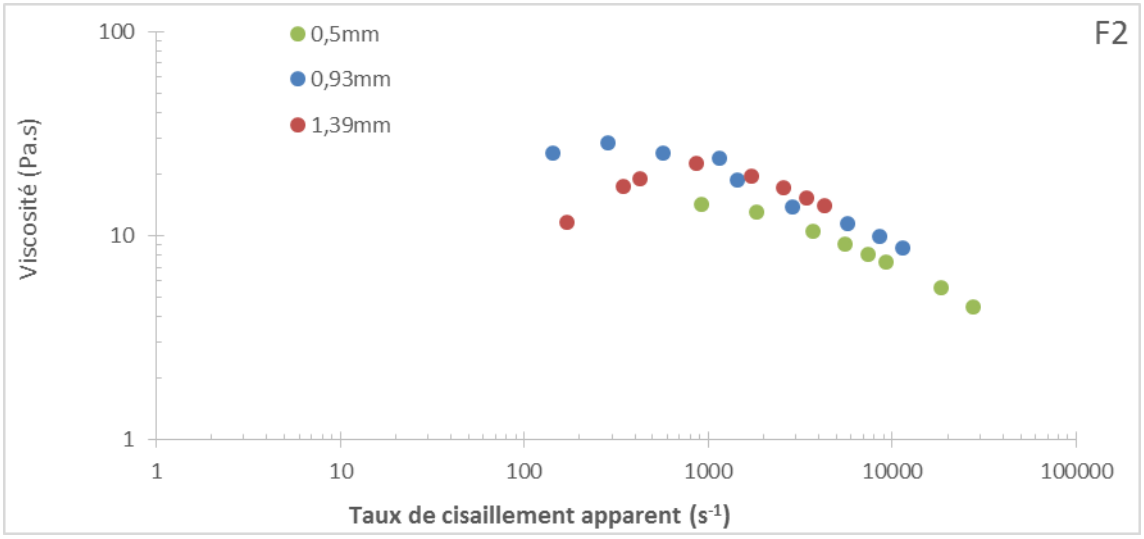


Figure A. 8 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour F2

Formulation F2D40 à 63,9% de fraction volumique solide

Mesures de pression :

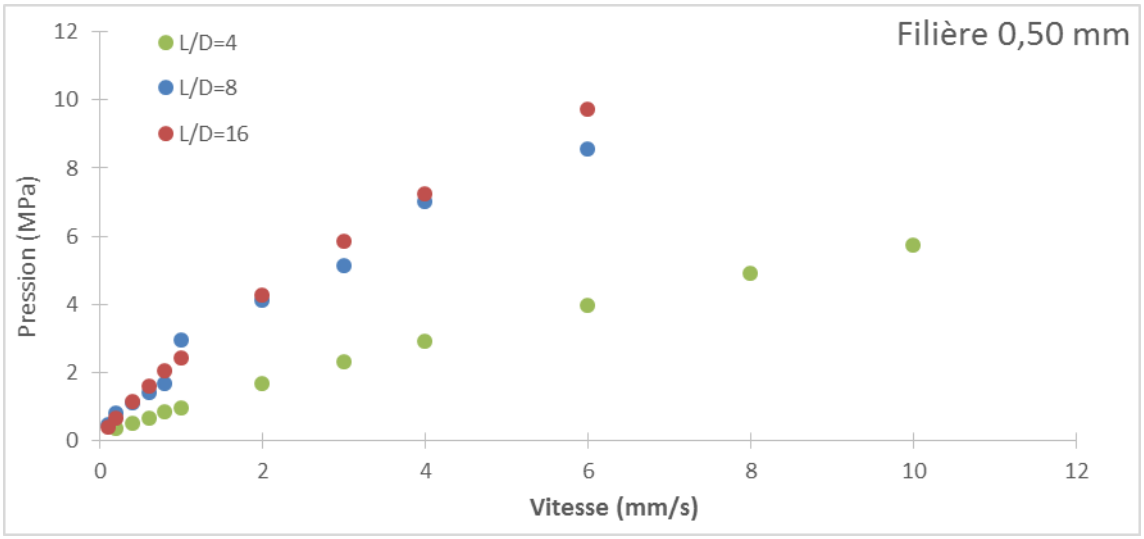


Figure A. 9 : Mesures de pressions à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 0,50 mm à différents ratio L/D pour F2D40

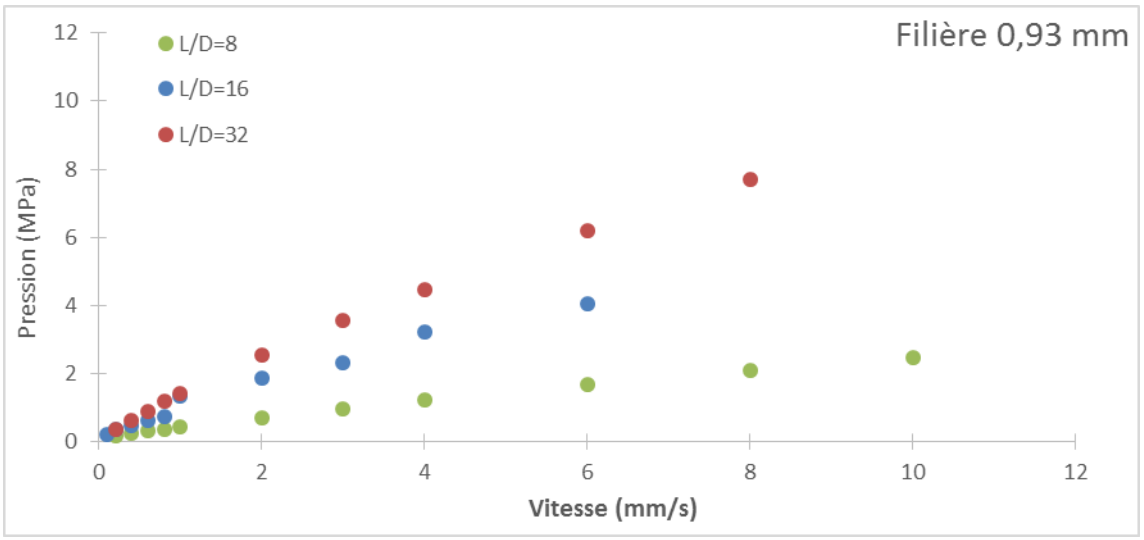


Figure A. 10 : Mesures de pressions à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 0,93 mm à différents ratio L/D pour F2D40

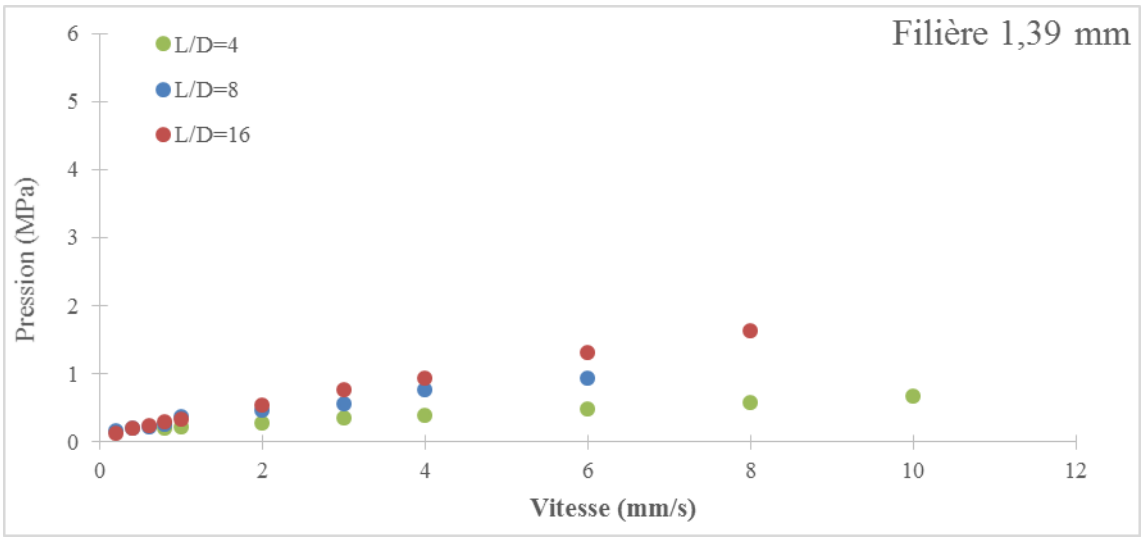


Figure A. 11 : Mesures de pressions à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 1,39 mm à différents ratio L/D pour F2D40

Contrainte à la paroi :

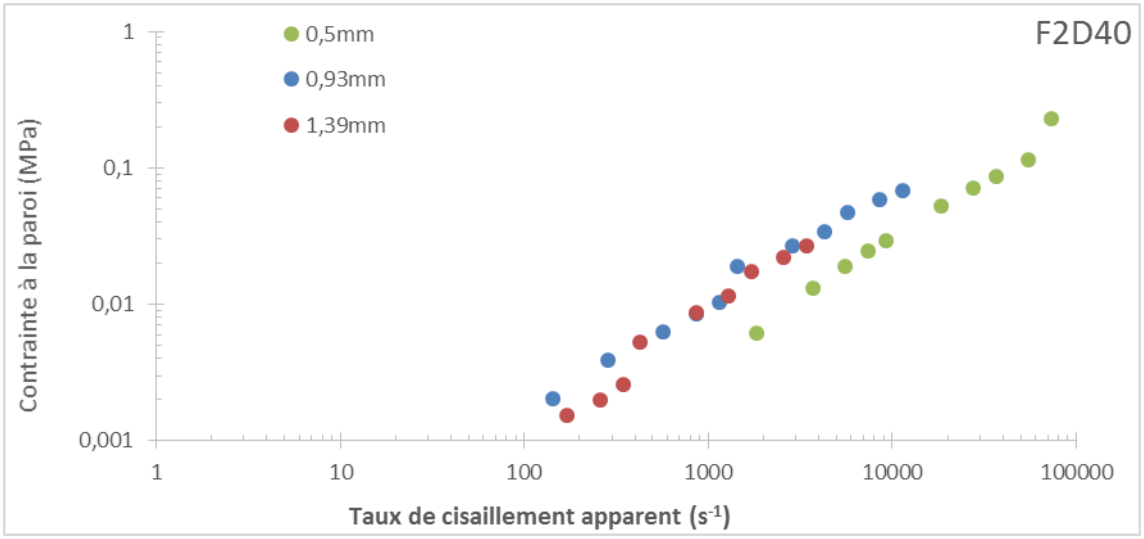


Figure A. 12 : Contrainte à la paroi en fonction du taux de cisaillement apparent pour F2D40

La viscosité déduite :

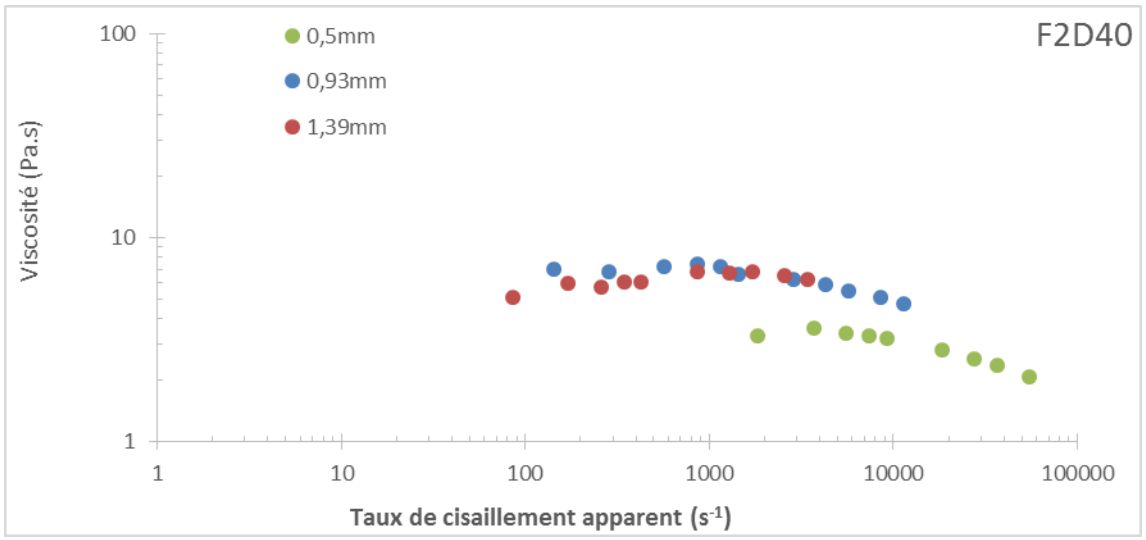


Figure A. 13 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour F2D40

Annexe 3

Temps d'établissement de la vitesse dans une couche de plastisol

Le profil de vitesse dans le plastisol en sortie de racle est donné à la Figure 85. En sortie de racle le plastisol n'est plus soumis à un gradient de pression et on cherche à estimer le temps au bout duquel sa vitesse sera uniforme et égale à la vitesse du substrat. Ce temps peut être calculé en fonction de l'épaisseur en résolvant l'équation (A.31) :

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \qquad \text{(A.31)}$$

ρ est la masse volumique du plastisol et η sa viscosité

Dont la solution est :

$$u = V\left[1 - erf\left(\frac{y}{2\sqrt{\nu t}}\right)\right] \qquad \text{(A.32)}$$

Avec $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ la viscosité cinématique.

Le temps au bout duquel $u = 0{,}99V$ est tel que :

$$erf\left(\frac{y}{2\sqrt{\nu t}}\right) = 0{,}01 \;\; soit \;\; \frac{y}{2\sqrt{\nu t}} = 0{,}01 \qquad \text{(A.33)}$$

Pour $y = E \;\; ; \;\; t = \frac{50E^2\rho}{\eta}$

Pour une épaisseur E de 150 µm, une masse volumique de 1200 kg/m^3 et une viscosité de 10 Pa.s, le temps d'établissement d'un profil de vitesse uniforme est de 10^{-4} s soit une distance L pour une vitesse V de 20 m/min de l'ordre de 30 µm.

On peut aussi estimer un taux d'élongation $\dot{\alpha} = \frac{V}{L} \simeq 10^4 s^{-1}$.

Table des Figures

Figure 1 : Composition des revêtements vinyle hétérogène et homogène 2

Figure 2 : Composition des revêtements bois et stratifié 2

Figure 3 : Composition des revêtements piste d'athlétisme, linoléum, gazon synthétique et moquette 3

Figure 4 : Description d'un revêtement vinyle hétérogène 4

Figure 5 : Image MEB d'une résine PVC et d'une charge craie 7

Figure 6 : Procédé d'enduction à la racle 8

Figure 7 : Schéma de différentes géométries de racle : simple, à bec et à talon 9

Figure 8 : Procédé d'enduction calandrage 9

Figure 9 : Procédé d'enduction en « semi reverse roll » 10

Figure 10 : Procédé d'enduction en « reverse roll » 11

Figure 11 : Prégélification et gélification d'un plastisol (d'après Georget (1996)) 12

Figure 12 : Défaut de gouttes sur un produit fini 13

Figure 13 : Carte des taux de cisaillement présents sous la racle (approche Newtonienne) 13

Figure 14 : Classification des régimes rhéophysiques d'une suspension (Coussot et Ancey 1999) 18

Figure 15 : Viscosité relative en fonction de la fraction volumique de charge ; comparaison de la loi d'Einstein et de la loi de Krieger Dougherty. La fraction volumique maximale est ϕ_m=0,63 21

Figure 16 : Viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour différentes tailles de particules, (Farris 1968) 22

Figure 17 : Évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour distributions monodisperse et polydisperses, (Genovese 2012) 23

Figure 18 : Évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour des charges sphériques, des charges rugueuses et des fibres (Genovese 2012) 24

Figure 19 : Évolution de la viscosité relative de latex de polystyrène pour des distributions de tailles étroites (a) ou larges (b) à différentes fractions volumiques solides (Luckham et Ukeje 1999) 25

Figure 20 : Viscosité de mélanges de 2 charges monomodales de tailles différentes : A (9µm) et B (0,7µm), (Barnes 1989; Alince and Lepoutre 1983) 25

Figure 21 : Viscosité d'une solution de silice (60%) dans l'eau en fonction du taux de cisaillement 26

Figure 22 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de fécule de maïs dans l'eau à fraction volumique croissante (Fall *et al.* 2015) 26

Figure 23 : Approche synthétique du comportement des suspensions, (a) : d'après Brown et Jaeger (2011) et (b) : retranscription exprimant la viscosité en fonction du taux de cisaillement..... 27

Figure 24 : (a) : Distribution de taille de particules des différentes résines PVC utilisées et (b) : Courbes d'écoulement de plastisols avec. Marcilla *et al.* (1997b)..... 28

Figure 25 : Viscosité de plastisol en fonction du taux de cisaillement, (Nakajima et Harrell 2010)..... 28

Figure 26 : Comparaison d'un plastisol contenant 30% (♦) et 10%(■) de grosses particules, (Barroso et al. 2010)..... 29

Figure 27 : Micrographies MEB à deux échelles différentes des 3 résines de PVC utilisées.. 30

Figure 28 : Distribution volumique de taille des particules et des agglomérats de PVC..... 31

Figure 29: Micrographies MEB des trois charges $CaCO_3$ utilisées 32

Figure 30 : Mélangeur Dispermat et type d'hélice utilisés dans cette étude..... 33

Figure 31 : Balayage en déformation à 10 rad/s de F2 à ϕ=63% 35

Figure 32 : Balayage en fréquence à une déformation de 1% de F2 à ϕ=63% 36

Figure 33 : Viscosité mesurée à taux de cisaillement imposé (palier de 500 s) pour F2 à 63% 36

Figure 34 : Viscosité mesurée en accélération pour F2 à ϕ=63%..... 37

Figure 35 : Viscosité et viscosité dynamique (à 1% de déformation) en fonction du taux de cisaillement et de la fréquence angulaire pour F2 à ϕ=63% 37

Figure 36 : Mesures rhéologiques d'une suspension de fécule de maïs dans de l'eau à différents entrefers (0,65 à 1,35 mm) dans un rhéomètre plan-plan (Bohlin C-VOR 200) de rayon R=20 mm..... 38

Figure 37 : Mesures de pressions à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 0,93 mm à différents ratio L/D pour F2 à ϕ=63%. 39

Figure 38 : Mesures de pressions en fonction de L/D à différentes vitesses pour le capillaire de diamètre 0,93 mm pour F2 à ϕ=63%. 40

Figure 39: Contrainte à la paroi en fonction du taux de cisaillement apparent pour le diamètre 0,93 mm pour F2 à ϕ=63%..... 40

Figure 40 : Viscosité capillaire avec et sans corrections de Rabinowitsch en fonction du taux de cisaillement pour le diamètre 0,93 mm pour F2 à ϕ=63% 41

Figure 41 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les diamètres de capillaires 0,50 ; 0,93 et 1,39 mm pour F2 à ϕ=63,5%..... 41

Figure 42 : Comparaison entre les mesures en rhéométrie de Couette et les mesures en rhéométrie capillaire pour un diamètre 0,93 mm pour F2 à ϕ=63% 42

Figure 43 : Corrections de pression d'entrée en fonction du taux de cisaillement aval, avec le capillaire D=0,50 mm pour F2 à ϕ=63,5%..... 43

Figure 44 :Viscosité élongationnelle du plastisol F2 à ϕ=63,5%. Comparaison de la méthode de Cogswell et de la méthode convergent pour le capillaire D=0,50 mm 45

Figure 45 : Comparaison entre la viscosité élongationnelle de la Figure 44 et la viscosité en cisaillement (Couette et capillaire D=0,50 mm) pour F2 à ϕ=63,5% 46

Figure 46 : Mesures de viscosité des trois formulations de plastisol avec des distributions de taille de particules différentes (ϕ=57,3% ; rhéomètre de Couette)..... 47

Figure 47 : Mesures de viscosité de F1, F2 et F3 à ϕ=57,3% 48

Figure 48 : Mesures de viscosité pour les formulations multimodales (F1) à taux de particules de PVC variable 49

Figure 49 : Viscosité de la formulation F1 en fonction de la contrainte de cisaillement pour différents taux de particules PVC..... 49

Figure 50 : Évolution de la rhéologie des formulations bimodales F2 en fonction du taux de particules 50

Figure 51 : Comportement rhéologique de formulations monomodales (F3) à différents taux de charge 50

Figure 52 : Évolution de la viscosité au palier Newtonien en fonction de la fraction volumique solide pour les formulations F2 et F3 mesurées à 4,2 s^{-1}. Comparaison au modèle de Quemada pour deux valeurs de ϕ_{max} 51

Figure 53 : Formulation avec charge (F2D10) et sans charge (F2) : Influence de la substitution de particules de PVC par des particules de $CaCO_3$ sur la viscosité pour deux taux de charge global différents ϕ=60 et 65% (rhéologie Couette) 52

Figure 54 : Mesures rhéologiques pour les formulations F2, F2D10, F2D15 et F2D40 pour un taux de charge global $\phi\approx$64% (rhéologie Couette)..... 53

Figure 55 : Mesures rhéologiques au rhéomètre capillaire D=0,93 mm pour les formulations F2, F2D10, F2D15 et F2D40 pour un taux de charge global $\phi\approx$64% 53

Figure 56 : Mesures rhéologiques au rhéomètre de Couette (symboles pleins) et au rhéomètre capillaire D=0,93 mm (symboles vides) pour la formulation de plastisol F2 et les formulations avec substitution de particules de PVC par des particules de $CaCO_3$ de taille variable 54

Figure 57 : Influence de la fraction volumique globale sur la viscosité de formulations F2D10 54

Figure 58 : Évolution comparée de la viscosité des formulations F2 et F2D10 à 20 s^{-1}..... 55

Figure 59 : Écart de viscosité entre le pic de dilatance et le plateau Newtonien pour les formulations F2 et F2D10 55

Figure 60 : Influence du ratio PVC/charge pour la formulation F2D40 à ϕ=64%..... 56

Figure 61 : Évolution du pic de dilatance en fonction du ratio entre les particules PVC et les charges minérales pour la formulation F2D40 à ϕ=64% 56

Figure 62 : Évolution de la viscosité au plateau Newtonien en fonction de la distribution de particules de PVC et de charges minérales pour la formulation F2D40 à ϕ=64%..... 57

Figure 63 : Image de la rhéologie optique de F2 à ϕ=63% à 188s^{-1}..... 57

Figure 64 : Corrections de pression d'entrée en fonction du taux de cisaillement aval, avec le capillaire D=0,50 mm pour F2D40 à ϕ=64%..... 58

Figure 65 : Mesures rhéologiques au rhéomètre de Couette et au rhéomètre capillaire D=0,50 mm et la viscosité élongationnelle déduite des mesures capillaire pour F2D40 à ϕ=64% 59

Figure 66 : Mesures rhéologiques au rhéomètre de Couette et capillaire D=0,93 mm pour la formulation industrielle de plastisol FWW à ϕ=63,6%..... 60

Figure 67 : Comparaison des mesures rhéologiques de la formulation industrielle FWW à ϕ=63,6% et des formulations modèles sans charge (F2 à ϕ=64%) et avec charge (F2D10, F2D15 et F2D40 à ϕ=63,9%)..... 60

Figure 68 : Courbe de contrainte en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire (D=0,93mm) en fonction du taux de cisaillement pour la formulation F2 à ϕ=63,5%.... 64

Figure 69 : Courbe de viscosité en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour 3 diamètres (D=0,5 ; 0,93 et 1,39 mm) en fonction du taux de cisaillement pour la formulation F2 à ϕ=63,5% 67

Figure 70 : Courbe de contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la formulation F2 à ϕ=63,5%en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour 3 diamètres (D=0,5 ; 0,93 et 1,39mm) 68

Figure 71 : Débit en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi pour F2 à ϕ=63,5%, (—) : courbes expérimentales capillaires pour les 3 diamètres ; (— · —) : débits capillaires recalculés pour chaque diamètre à partir des données Couette ; débits recalculés pour un diamètre de (□) : 0,50 mm, (×) : 0,93 mm et (○) : 1,39 mm à partir des données rhéologiques capillaires de la Figure 69..... 68

Figure 72 : Courbe d'écoulement expérimentale obtenue en capillaire pour un diamètre 0,93 mm comparée à la courbe des débits calculés à partir de la rhéologie capillaire pour un diamètre 0,93 mm et 1,39 mm, pour F2 à ϕ=63,5%,..... 69

Figure 73 : Courbe d'écoulement expérimentale obtenue en capillaire pour un diamètre 0,50 mm comparée à la courbe des débits calculés à partir de la rhéologie capillaire pour un diamètre 0,50 mm et 0,93 mm, pour F2 à ϕ=63,5%,..... 70

Figure 74 : Vitesse de glissement en fonction de la contrainte de cisaillement au diamètre 0,50 mm pour F2 à ϕ=63,5%..... 71

Figure 75 : Ratio de la vitesse de glissement (diamètre 0,50 mm) sur la vitesse moyenne en fonction de la contrainte de cisaillement pour F2 à ϕ=63,5%..... 71

Figure 76 : Courbe de viscosité en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour 3 diamètres (D=0,5 ; 0,93 et 1,39 mm) en fonction du taux de cisaillement pour la formulation F2D40 à ϕ=63,9% 72

Figure 77 : Débit en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi pour F2D40 à ϕ=63,9%, (—) : courbes expérimentales capillaires pour les 3 diamètres ; (— · —) : débits capillaires recalculés pour chaque diamètre à partir des données Couette ; débits recalculés pour un diamètre de (□) : 0,50 mm, (×) : 0,93 mm et (○) : 1,39 mm à partir des données rhéologiques capillaires de la Figure 76..... 73

Figure 78 : Courbe d'écoulement expérimentale obtenue en capillaire pour un diamètre 0,93 mm comparée à la courbe des débits calculés à partir de la rhéologie capillaire pour un diamètre 0,93 mm et 1,39 mm, pour F2D40 à ϕ=63,9%..... 73

Figure 79 : Courbe d'écoulement expérimentale obtenue en capillaire pour un diamètre 0,50 mm comparée à la courbe des débits calculés à partir de la rhéologie capillaire pour un diamètre 0,50 mm et 0,93 mm, pour F2D40 à ϕ=63,9%..... 74

Figure 80 : Vitesse de glissement en fonction de la contrainte à la paroi pour F2 à ϕ=63,5% et F2D40 à ϕ=63,9% 74

Figure 81 : Ratio de la vitesse de glissement sur la vitesse moyenne en fonction de la contrainte de cisaillement pour F2 à ϕ=63,5% et F2D40 à ϕ=63,9% 75

Figure 82 : (a) : Géométrie de la racle ; (b) : Géométrie équivalente dans un repère (x,y) 76

Figure 83 : Profil de vitesse sous la seconde partie de la racle. 80

Figure 84 : Description de la position de la racle par rapport au cylindre 80

Figure 85 : (a) Champ de vitesse entre la racle et le cylindre et (b) Profil de vitesse en sortie dans le cas Newtonien, pour un angle de 15°, un entrefer de 0,15 mm à une vitesse de ligne de 20 m/min..... 81

Figure 86 : Variation de la pression sous la racle pour les 3 cas (angle 15, 11 et 19°) à 20 m/min 83

Figure 87 : Variation du taux de cisaillement au contact du cylindre (noir) et de la racle (rouge), et taux de cisaillement moyen pour les 3 cas (angle 15, 11 et 19°) à 20 m/min 84

Figure 88 : Variation du taux de cisaillement à l'entrefer final H_3=0,15 mm en sortie de racle 85

Figure 89 : Taux d'élongation sous la racle pour les 3 cas à 20 m/min..... 86

Figure 90 : Champ de vitesse en sortie de racle, comparaison entre le cas Newtonien et le cas réel (F2 à ϕ=63,5%) : vitesse 20 m/min, entrefer final 0,15 mm, angle de la racle 15° .. 87

Figure 91 : Pic de pression pour F2 à ϕ=63,5%, vitesse 20 m/min, angle 15°, entrefer final 0,15 mm 87

Figure 92 : Comparaison des taux de cisaillement au niveau de la racle et du cylindre des cas Newtonien (ligne) et à rhéologie réelle (F2 à ϕ=63,5% ; pointillés), vitesse 20 m/min, angle 15°, entrefer final 0,15 mm 88

Figure 93 : Force sous la racle en fonction de la vitesse de ligne pour F2 à ϕ=63,5% pour un entrefer final de 0,15 mm et an angle de 15° 89

Figure 94 : Force exercée sous la racle, taux de cisaillement maximal le long de la racle et pression maximale induite sous la racle en fonction de l'entrefer final pour F2 à ϕ=63,5% 90

Figure 95 : Épaisseur déposée calculée pour la rhéologie réelle (F2 à ϕ=63,5%) en fonction de l'entrefer final 91

Figure 96 : Épaisseur déposée en fonction de l'angle de la racle pour F2 à ϕ=63,5% 92

Figure 97 : Ratio épaisseur déposée/entrefer en fonction de l'angle de la racle pour F2 à ϕ=63,5% 92

Figure 98 : Courbe de viscosité en rhéométrie Couette et en rhéométrie capillaire pour le diamètre D=0,93 mm en fonction du taux de cisaillement pour les formulations F2 à ϕ=64%, F2D10 et F2D40 à ϕ=63,9% 93

Figure 99 : Photo de l'enduiseuse racle pilote de Wiltz 98

Figure 100 : Racle du pilote à Wiltz 99

Figure 101 : Création du dépôt et de gouttes en aval de la racle pour la formulation FWW à ϕ=63,6% pour une vitesse de 10 m/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm 100

Figure 102 : Apparition de gouttes en aval de la racle, relarguées sur le substrat 100

Figure 103 : Mesure au rugosimètre optique d'une goutte prégélifiée 101

Figure 104 : Coupe du substrat, du plastisol déposé et d'une goutte pour la formulation FWW 101

Figure 105 : Observation de la vitesse de montée du dépôt en aval de la racle pour la formulation FWW à ϕ=63,6% pour une vitesse de 10 m/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm 102

Figure 106 : Nombre de gouttes par mètre linéaire à 10 m/min pour FWW à ϕ=63,6% 103

Figure 107 : Viscosité de F2D10 à ϕ=60 et 64% 104

Figure 108 : Influence de la vitesse de ligne sur F2D10 à ϕ=63% pour une épaisseur déposée de 0,10 mm 107

Figure 109 : Influence de l'épaisseur déposée sur F2D10 à ϕ=63% pour une vitesse de ligne de 10 m/min 107

Figure 110 : Montée du dépôt de F2D10 à ϕ=63% à deux positions horizontales de la racle par rapport à la verticale de l'axe de rotation du cylindre après 10 min d'enduction 108

Figure 111 : Influence de l'angle de la racle sur F2D10 à ϕ=63% pour une épaisseur déposée de 0,10 mm et une vitesse de ligne de 10 m/min 109

Figure 112 : Géométrie de la racle 109

Figure 113 : Densité de gouttes en fonction du taux de cisaillement moyen pour F2D10 à ϕ=63% 110

Figure 114 : Influence de la fraction volumique solide de F2D10 pour 2 vitesses d'enduction et une épaisseur déposée de 0,10 mm 112

Figure 115 : Influence de la fraction volumique solide de F2D10 sur le temps d'apparition de la première goutte pour une épaisseur déposée de 0,10 mm et une vitesse de 10 m/min 112

Figure 116 : Influence du taux de cisaillement sur la densité de gouttes pour F2D10 à ϕ=62, 63 et 64% pour une épaisseur déposée à 0,10 mm 113

Figure 117 : Effet de la taille moyenne des particules de charge sur le défaut pour F2 avec charges minérales à ϕ=64% à 10 m/min 113

Figure 118 : Influence du diamètre médian (d_{50}) de la charge sur le temps d'apparition de la première goutte pour F2 avec charges minérales à ϕ=64% pour une vitesse de 20 m/min et une épaisseur déposée de 0,10 mm 114

Figure 119 : Défaut de gouttes des formulations F2D40 et F2D10 à ϕ=63% 115

Figure 120 : Influence de la vitesse de ligne sur le défaut de goutte pour FWW à ϕ=63,6% pour une épaisseur déposée de 0,10 mm 116

Figure 121 : Influence de l'épaisseur déposée sur le défaut de goutte pour FWW à ϕ=63,6% à 5, 10 et 20 m/min 117

Figure 122 : Influence de l'angle de la racle sur FWW à ϕ=63,6% à 5, 10 et 20/min pour une épaisseur déposée de 0,10 mm 118

Figure 123 : Densité de gouttes en fonction du taux de cisaillement moyen pour FWW à ϕ=63,6% 119

Figure 124 : Viscosité mesurée en rhéométrie Couette de FWW et ses dérivées 120

Figure 125 : Comparaison de la densité de gouttes d'une formulation avec (FWW) et sans (FW2) adjuvant en fonction de la vitesse de ligne pour une épaisseur déposée de 0,10 mm 121

Figure 126 : Densité de gouttes en fonction de la vitesse de ligne pour FW2 à ϕ=63,7% et FW4 à ϕ=60,6% pour une épaisseur déposée de 0,10 mm 122

Figure 127 : Comparaison de taille de gouttes des formulations FWW, FW2 et FW4 122

Figure 128 : Comparaison des rhéologies Couette des formulations modèles et de la formulation industrielle FWW 125

Figure 129 : Outil model : réservoir avec piston et filière plate 128

Figure 130 : Géométrie de la filière plate 130

Figure 131 : Sortie de filière plate : sans et avec dépôt sur les bords 131

Figure 132 : Images d'extrudât de la formulation F2 à ϕ=63% prises toutes les 5 secondes pour 5 vitesses différentes 132

Figure 133 : Taux de cisaillement à partir duquel le dépôt apparait pour F2 et F2D10 à différentes fraction volumique 134

Figure 134 : Viscosité déduite des tests à la filière plate et en rhéométrie capillaire pour les formulations F2 et F2D10 à ϕ=64% 135

Figure 135 : Création du dépôt et relargage de gouttes 138

Figure 136 : Dépôt en sortie de filière plate pour les formulations F2 et F2D10 à ϕ=63% à 3000 s^{-1} 139

Figure 137 : Évolution de la viscosité en fonction du taux de PVC et du taux de plastifiant pour la formulation F2 140

Figure 138 : Passage d'un écoulement pour un plastisol homogène à un écoulement de coextrusion 141

Figure 139 : Exemple de dépôt en sortie de filière d'extrusion (Musil and Zatloukal 2011) 142

Figure 140 : Mécanisme de "die drool" (Schmalzer and Giacomin 2013) 142

Figure 141 : Passage d'un écoulement d'un écoulement de coextrusion à la création d'un dépôt 143

Figure 142 : Courbes de viscosité de différents plastisols donnant du dépôt (♦), ne donnant pas de dépôt (▲) 144

Figure 143 : Rupture de la surface libre du plastisol en sortie de racle 145

Figure 144 : Carte des contraintes tangentielles en sortie de capillaire :valeurs allant de -0,2 à 0,15 MPa en passant du bleu au rouge, la valeur 0 est entre le vert et le jaune (Venet et Vergnes 2000) 146

Figure 145 : Comparaison rhéologie élongationnelle et rhéologie en cisaillement, produit non chargé (F2 à ϕ=63,5%) et produit chargé (F2D40 à ϕ=63,9%) 146

Figure 146 : Dispositif d'extraction d'une lamelle de plastisol à vitesse contrôlée 147

Figure 147 : Test d'extraction de lamelle pour la formulation avec charge FWW ou sans charge FW3 147

Figure 148 : Mécanisme de glissement-adhésion 149

Résumé

L'enduction à la racle est l'un des procédés utilisés pour la fabrication des revêtements de sol. Ce procédé consiste à enduire un substrat de plastisol - une suspension de particules de PVC et de charges minérales dans une phase liquide composée de plastifiant - à l'aide d'une racle fixée au-dessus d'un cylindre entraineur. Les sols type vinyle sont fabriqués par étapes successives d'enduction. Lors de l'enduction à la racle de certains plastisols, un défaut de goutte apparait.

L'apparition de ces défauts et fortement dépendante de la nature du plastisol, de la géométrie de la racle et des paramètres procédés tels que la vitesse de ligne, l'entrefer entre la racle et le cylindre etc.

Cette étude a tout d'abord pour but de déterminer la rhéologie de différentes formulations de plastisol, modèles et industrielles. L'influence de la taille et la distribution des particules de PVC ainsi que l'adjonction et la taille de charges minérales sur le comportement rhéologique est étudiée.

Dans un second temps, une modélisation de l'écoulement est développée afin de calculer les taux de cisaillement rencontrés sous la racle, ainsi que le champ de vitesse et les forces exercées. Ce modèle rend possible l'étude de l'influence des paramètres procédés sur les conditions d'enduction.

Une étude de l'influence de ces paramètres procédés sur l'apparition du défaut est alors entreprise, en utilisant une racle pilote, pour des formulations modèles et industrielles.

Enfin, des corrélations sont établies, pour ces différentes formulations, entre les conditions d'apparition du défaut, la rhéologie du plastisol et les paramètres thermomécaniques de l'écoulement sous la racle. Différents mécanismes d'apparition des défauts sont proposés.

Mots Clés

PVC, Plastisol, Rhéologie, Procédé d'enduction

Abstract

Spread coating is one of the processes used for the manufacturing of resilient floor coverings. It consists in shearing a plastisol, a suspension of PVC particles and mineral fillers in a liquid phase composed of plasticizer and adjuvants, between a fixed knife and a rotating roll supporting a substrate. Cushion floors are made through successive coating steps. Sometimes defects in the form of droplets appear on some of the successive layers.

Defect appearance is strongly dependent on the plastisol nature, on the knife geometry and on the processing parameters such as roll velocity, gap between knife and roll, etc.

The study first aims at determining the rheology of several plastisol formulations, model or industrial. The influence of PVC particle size and distribution and the addition and particle size of calcium carbonate filler on the rheological behaviour is studied.

In a second step, a model of the flow behaviour is developed to highlight the range of shear rates encountered between the knife and the roll, as well as the velocity field and the coating force. This model then allows the investigation of the coater process parameters influence.

Then, in a third step, an investigation of the processing parameters influence on the defect appearance is done using a pilot knife-over-roll coater, with both model and industrial pastes.

Finally, correlations are established between defect appearance conditions, plastisol rheology and thermomechanical parameters of the flow between knife and roll for these different plastisol formulations. Different mechanisms of this defect development are proposed.

Keywords

PVC, Plastisol, Rheology, Coating process