

Physique/Surfaces, interfaces, films

Forme de la distribution des masses molaires pour supprimer le défaut de peau de requin

Ahmed Allal^{a,*}, Bruno Vergnes^b, Gérard Marin^a

^a LPCP – UMR 5067, université de Pau et des pays de l'Adour, avenue de l'université, BP 1155, 64013 Pau cedex, France

^b CEMEF – UMR CNRS 7537, École des mines de Paris, BP 207, 06904 Sophia Antipolis cedex, France

Reçu le 13 juin 2005 ; accepté après révision le 21 décembre 2006

Disponible sur Internet le 24 janvier 2007

Présenté par Jacques Villain

Résumé

Dans cette Note, nous nous sommes focalisés sur le défaut de peau de requin, que l'on rencontre fréquemment lors de l'extrusion de polymères linéaires. Notre objectif est de relier l'apparition du défaut de peau de requin aux propriétés rhéologiques du polymère et plus particulièrement à la forme de la distribution des masses molaires. Ainsi, en nous appuyant sur le modèle de Brochard–de Gennes, nous montrons qu'il est possible de supprimer le défaut de peau de requin si $M_n \approx 10M_e$. *Pour citer cet article : A. Allal et al., C. R. Physique 8 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Shape of the MWD to remove the sharkskin. In this Note, we focused on the sharkskin defect, classically observed in linear polymer extrusion. The aim of this work is to link the sharkskin onset to the rheological properties of polymer melt and more particularly to the shape of the molecular weight distribution. Using the model of Brochard–de Gennes, we show that it is possible to eliminate the sharkskin if $M_n \approx 10M_e$. *To cite this article: A. Allal et al., C. R. Physique 8 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Polymère ; Défaut d'extrusion ; Peau de requin ; Modélisation

Keywords : Polymer; Low instability; Sharkskin; Modelling

1. Introduction et position du problème

Dans l'industrie de la plasturgie, le procédé d'obtention de produits finis ou semi-finis le plus utilisé est l'extrusion. Ce procédé consiste à faire passer un matériau polymère fondu à travers une filière pour obtenir des films, des plaques, des tubes, des profilés, ... Durant l'extrusion de polymères linéaires, tels que le polyéthylène haute densité (PEHD), apparaît à faible taux de cisaillement, alors que l'écoulement est encore stable (pas de variation périodique ou chaotique de la pression dans le temps), une rugosité de la surface appelée peau de requin [1,2]. Ce phénomène

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : ahmed.allal@univ-pau.fr (A. Allal).

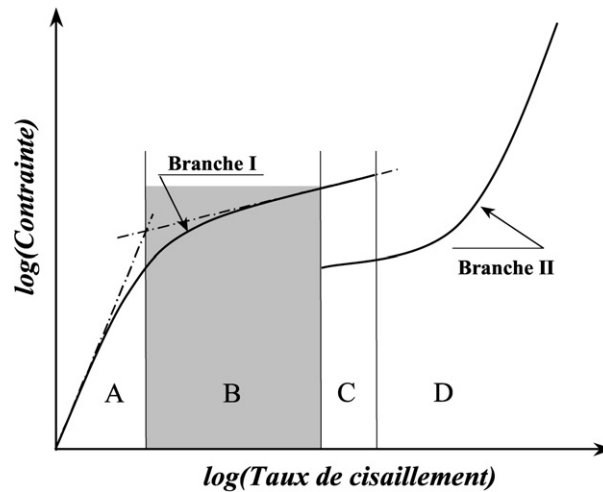


Fig. 1. Courbe schématique de la variation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour un polymère linéaire.

est un problème pour l'industrie de la transformation car il limite la cadence de production ainsi que la qualité des produits extrudés. Par son importance économique, ce problème a fait, depuis ces cinquante dernières années, l'objet de nombreuses études qui tentent de relier les propriétés du polymère à l'état fondu aux conditions d'apparition de ces instabilités d'extrusion.

Notre travail s'inscrit dans cette thématique, avec pour objectif de relier l'apparition du défaut de peau de requin aux propriétés rhéologiques du polymère et, de façon plus fondamentale, à sa distribution des masses molaires.

Pour étudier les instabilités d'extrusion, l'outil de référence est le rhéomètre capillaire. Son principe consiste à mesurer la perte de charge ΔP à travers le capillaire pour un débit volumique Q_v imposé. Pour un polymère linéaire, la variation de la pression en fonction du débit (ou de la contrainte en fonction du taux de cisaillement) se décompose schématiquement en deux branches stables, nommées traditionnellement branche I et branche II, séparées par une zone oscillante instable (Fig. 1) [3]. Pour la branche I, à faible débit, l'extrudat qui sort du capillaire est lisse (A). Lorsque le débit augmente, nous observons, sur l'extrudat, l'apparition du défaut de peau de requin (B), qui se présente sous l'aspect de fines craquelures perpendiculaires à la direction d'extrusion.

Plusieurs auteurs tels que Kurtz [4], Ramamurthy [5], Kalida et Denn [6], El Kissi et al. [7], Wang et al. [8] ont observé que le défaut de peau de requin apparaissait pour un taux de cisaillement correspondant à un changement de pente de la courbe d'écoulement (Fig. 1). Ce résultat pourrait suggérer que le défaut de peau de requin soit dû à un mécanisme de glissement du polymère à la paroi du capillaire.

A ce stade, on peut toutefois émettre deux objections : (i) le changement de pente n'est pas toujours observé. Ceci ne signifie pas qu'il n'y a pas de transition glissement faible/glissement fort, mais tout simplement que la contrainte de transition est trop élevée ou que le niveau de glissement peut, dans certains cas, ne pas être suffisant pour produire un changement de pente ; (ii) il apparaît comme contradictoire que le glissement soit à l'origine du défaut de peau de requin alors qu'il est maintenant bien connu que l'on peut le supprimer complètement en utilisant des surfaces parfaitement glissantes [9–12].

L'idée majeure pour atténuer ou supprimer le défaut de peau de requin est donc de faciliter le glissement à la paroi. Jusqu'ici, cela a principalement été accompli en modifiant la surface de l'outillage, directement ou en rajoutant au polymère des additifs qui vont, au cours du temps, migrer vers cette surface. La solution que nous proposons aujourd'hui est de jouer uniquement sur la distribution des masses molaires du polymère pour arriver à ce résultat.

2. Condition pour supprimer le défaut de peau de requin

Lorsque l'on fait s'écouler un polymère à travers un capillaire, des molécules viennent s'adsorber à la surface (surface de haute énergie). Comme le montrent Gennes [13] et Guiselin [14], la couche de molécules ainsi formée est constituée de boucles, de trains et de queues. Cette couche forme une pseudo-brosse. L'épaisseur L de cette pseudo-brosse est égale au rayon de giration R_g de la même molécule dans le fondu (Fig. 2). Nous supposons que

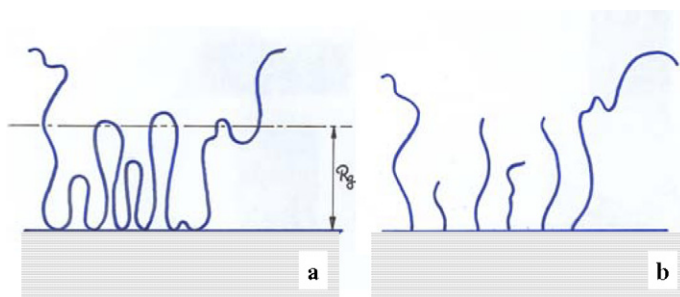


Fig. 2. Molécules à la paroi : (a) molécule adsorbée sur une surface de haute énergie ; (b) molécules greffées équivalentes à la molécule adsorbée [14].

pour les taux de cisaillement auxquels apparaît le défaut de peau de requin, l'écoulement ne modifie pas la structure et la taille de la pseudo-brosse. Elles restent celles définies par Guiselin et de Gennes.

Dans un fondu, une molécule occupe une sphère dont la dimension caractéristique est son rayon de giration R_g . Lorsqu'elle s'adsorbe sur une surface de haute énergie, sous l'action de force de van der Waals, la molécule crée de grandes boucles dont la taille moyenne est R_g ($R_g^2 = N_0 b^2 / 6$, où N_0 est le degré de polymérisation et b la distance moyenne entre extrémités des monomères dont les mouvements sont corrélés).

Pour éliminer le défaut de peau de requin, il faut favoriser le glissement fort. La première idée serait de dire qu'il ne faut pas que les boucles formées par les molécules adsorbées à la paroi de la filière soient enchevêtrées avec les molécules du volume. Dans ce cas, la longueur curviligne des boucles doit être inférieure ou égale à $5a/2$ (a diamètre du tube selon Doi et Edwards). Sachant que l'épaisseur de la couche adsorbée R_g est aussi égale à la distance entre extrémités des boucles, la condition de non-enchevêtrement précédente se traduit par : $R_g \leq \sqrt{2.5}a$. Ceci donne pour le degré de polymérisation la relation suivante : $N_0 \leq 15N_e$ (N_0 est le nombre de monomères par chaîne et N_e le nombre de monomères entre points d'enchevêtrement).

3. Cinétique des courtes chaînes à la paroi

Il nous faut relier maintenant ce critère à la forme de la distribution des masses molaires. Celle-ci est caractérisée par M_n , la masse moyenne en nombre, qui caractérise la queue de basses masses de la distribution, M_w , la masse moyenne en poids, et l'indice de polydispersité I_p .

A priori, il est naturel de penser que la distribution des masses moléculaires en paroi reflète celle du volume. Ceci est vrai en statique. Par contre, les choses changent si le polymère est soumis à un champ de cisaillement. Il apparaît alors une ségrégation au niveau de la surface. En effet, comme le montrent expérimentalement Schreiber et al. [15], des extrudats de polyéthylène haute densité (HDPE) et basse densité linéaire (LLDPE) présentent, à la sortie du capillaire, un gradient radial de masse moléculaire. Par diffusion de lumière et viscosimétrie, ils ont montré que les petites molécules se trouvent à la surface de l'extrudat alors que les grandes molécules sont au centre. Cette migration des petites chaînes vers la surface est également bien connue dans les opérations de coextrusion à travers une filière [16,17]. Il a été observé que le polymère le moins visqueux (donc avec des chaînes plus courtes) tend à enrober le polymère le plus visqueux. Ce phénomène est connu sous le nom d'encapsulation. L'explication physique donnée par les différents auteurs est la suivante : le fluide le moins visqueux enrobe le plus visqueux de manière à minimiser les dissipations d'énergie. Ceci montre clairement que, sous un champ de cisaillement, les petites molécules se trouvent préférentiellement dans les zones cisailées, c'est-à-dire à la surface. Ceci permet de valider l'hypothèse faite précédemment. Enfin, nous pouvons aussi citer les travaux d'Ajji et al. [18] qui montrent expérimentalement que le taux de cisaillement critique d'apparition du défaut de peau de requin est contrôlé par les petites masses de la distribution.

Donc, nous pouvons assumer que, à la surface, ce sont les petites masses qui auront le plus d'importance. La relation pour l'élimination du défaut de peau de requin, $N_0 \leq 15N_e$, peut donc s'écrire :

$$M_n \leq 15M_e$$

où M_e est la masse molaire entre points d'enchevêtrement.

4. Confrontation avec l'expérience

Pour valider cette idée, nous avons relevé dans la littérature les masses molaires moyennes en masse M_w et en nombre M_n de polymères de différentes espèces chimiques, qui ont donné ou pas de défaut de peau de requin. Nous avons construit sur la Fig. 3 un graphique où nous avons présenté la variation du nombre d'enchevêtrement par molécule, M_w/M_e , en fonction de l'indice de polymolécularité I_p . En effet, si $M_w/M_n = I_p$ et si $M_n \leq kM_e$, alors $M_w/M_e \leq kI_p$.

La Fig. 3 montre que la frontière entre la région où il y a défaut de peau de requin (\circ) et celle où il n'y a pas de défaut (\bullet) peut être une droite d'équation : $M_n \approx 12M_e$, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche adsorbée est $R_g \approx a$. Ce résultat est compatible avec le fait que les boucles ne sont pas enchevêtrées aux molécules du volume et est cohérent avec un glissement fort permanent.

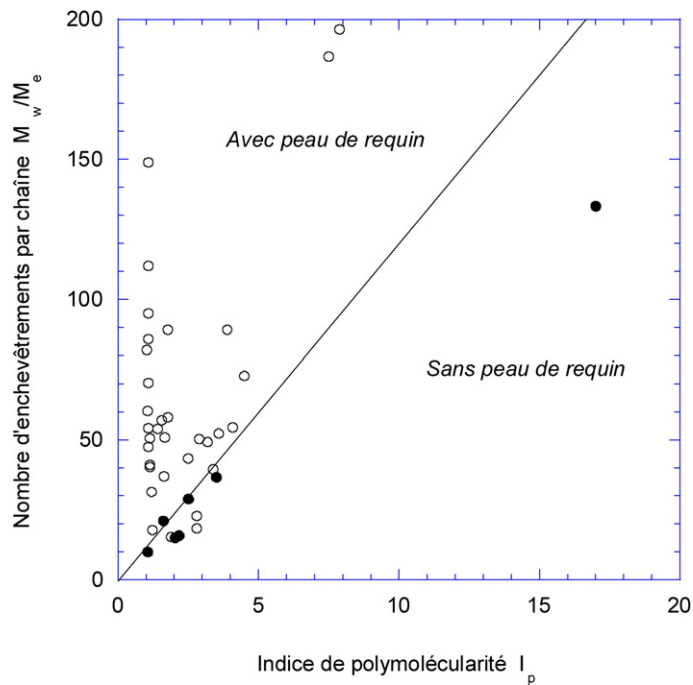


Fig. 3. Domaine du défaut de peau de requin. Variation du nombre d'enchevêtrement par chaîne en fonction de l'indice de polymolécularité (voir Tableau 1).

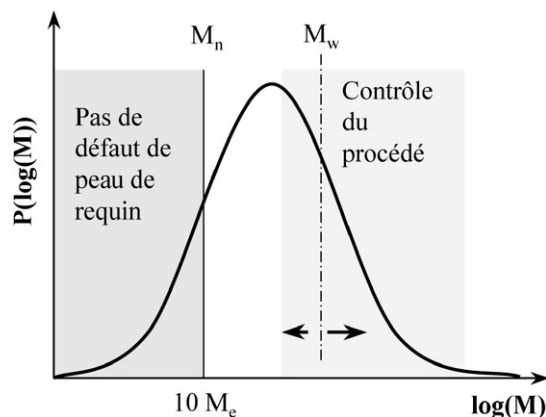


Fig. 4. Forme de distribution des masses molaires pour supprimer le défaut de peau de requin.

Tableau 1
Caractéristiques moléculaires et défaut de peau de requin

Polymère	M_w (g/mol)	I_p	M_e (g/mol)	M_w/M_e	Défaut	Référence
PS	295 620	2,17	18 500	15,98	NS	[20]
PS	186 000	1,07	18 500	10,05	NS	[21]
PS	760 000	1,14	18 500	41,08	SS	[21]
msPP	160 000	4,5	2200	72,73	SS	[22]
msPP	120 000	4,1	2200	54,55	SS	[22]
msPP	115 000	3,6	2200	52,27	SS	[22]
msPP	87 000	3,4	2200	39,55	SS	[22]
miPP	203 000	2,5	7000	29	NS	[22]
miPP	160 000	2,8	7000	22,86	SS	[22]
HDPE	200 000	17	1500	133,33	NS	[3]
HDPE	280 000	7,5	1500	186,67	SS	[23]
LLDPE	65 000	2,5	1500	43,33	SS	[24]
LLDPE	55 000	3,5	1500	36,67	NS	[20]
EPR	100 000	1,43	1859	53,8	SS	[20]
EPR	140 000	1,56	2460	56,9	SS	[20]
EHR	230 000	1,77	2581	89,1	SS	[20]
EHR	230 000	1,77	3959	58,1	SS	[20]
EHR	250 000	1,67	4912	50,9	SS	[20]
EHR	230 000	1,64	6199	37,1	SS	[20]
PDMS	131 000	1,9	8500	15,41	SS	[7]
PDMS	156 000	2,8	8500	18,35	SS	[7]
PDMS	418 000	3,2	8500	49,18	SS	[7]
PDMS	428 000	2,9	8500	50,35	SS	[7]
PDMS	758 000	3,9	8500	89,17	SS	[7]
PDMS	1 670 000	7,9	8500	196,47	SS	[7]
PB	38 000	1,22	2150	17,70	SS	[25]
PB	67 500	1,2	2150	31,40	SS	[25]
PB	102 000	1,1	2150	47,40	SS	[25]
PB	151 000	1,1	2150	70,20	SS	[25]
PB	204 000	1,1	2150	94,90	SS	[25]
PB	240 000	1,1	2150	112,00	SS	[25]
PB	320 000	1,1	2150	149,00	SS	[25]
PB	580 000	1,11	2150	270,00	SS	[25]
PI	106 000	2,03	7000	15,10	NS	[25]
PI	148 000	1,61	7000	21,10	NS	[25]
PI	282 000	1,14	7000	40,30	SS	[25]
PI	355 000	1,14	7000	50,70	SS	[25]
PI	380 000	1,1	7000	54,30	SS	[25]
PI	422 000	1,05	7000	60,30	SS	[25]
PI	575 000	1,02	7000	82,10	SS	[25]
PI	602 000	1,1	7000	86,00	SS	[25]

– NS : pas de défaut de peau de requin, SS : défaut de peau de requin ;

– PS : polystyrène, msPP : polypropylène syndiotactique métallocène, miPP : polypropylène isotactique métallocène, HDPE : polyéthylène haute densité, LLDPE : polyéthylène basse densité linéaire, PDMS : polydiméthylsiloxane, PB : polybutadiène, PI : polyisoprène.

Ce résultat est intéressant car il montre qu'en dessous d'une certaine masse molaire, il y a théoriquement glissement fort et donc plus de défaut de peau de requin. Mais la thermodynamique de l'adsorption est très subtile. Manghi [19] explique que la tension de surface résulte de la compétition entre deux effets : d'une part, l'attraction des bouts de chaîne vers la surface, d'autre part l'entropie des boucles. Cette compétition est gouvernée par un degré de polymérisation caractéristique N_0^* . L'effet des bouts de chaîne domine pour $N_0 < N_0^*$, tandis que l'entropie associée à la polymolécularité en taille des bouts de chaîne domine pour $N_0 > N_0^*$. N_0^* est fonction de l'énergie d'adsorption $ik_B T$ des monomères des extrémités des chaînes (où i est un nombre entier, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue) : $N_0^* = \exp(i8/3)$. Dans le cas qui nous intéresse, i est de l'ordre de l'unité car, d'une part, il n'y a pas de modification chimique des extrémités et, d'autre part, l'énergie d'interaction monomère-surface est de type van der Waals.

Si nous supposons que $N_0^* = 12N_e$, nous obtenons pour toutes les espèces chimiques de polymères $2 < i < 3$. Ce résultat semble acceptable compte tenu des considérations précédentes.

5. Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en place plusieurs résultats importants : (i) d'une part, pour éviter le défaut de peau de requin, il faut favoriser le glissement fort. Pour ce faire, il faut que la longueur des boucles formées par le polymère adsorbé à la surface de la paroi de la filière soit telle que ces boucles ne soient pas enchevêtrées. Cette condition impose que $M_n \leq 12M_e$. Pour ces tailles de molécules, les bouts de chaîne sont attirés par la paroi, ce qui diminue encore les interactions entre les chaînes adsorbées et celles du volume ; (ii) d'autre part, cette condition nous amène à proposer que la distribution des masses moléculaires respecte la forme de la Fig. 4. Ainsi, pour supprimer le défaut de peau de requin, il faut que la masse moyenne en nombre M_n soit voisine de $10M_e$. Pour que le matériau soit transformable, il faut aussi qu'il respecte une certaine viscosité. Celle-ci est contrôlée par la masse moyenne en masse M_w .

Remerciements

Nous remercions pour leur soutien financier la Communauté Européenne dans le cadre du projet 3PI (Post-pone Polymer Processing Instabilities, programme GROWTH, contrat GSRT-CT-2000-00238) et le Conseil Régional d'Aquitaine dans le cadre du CTP sur les instabilités d'extrusion de polymères chargés. Nous remercions aussi Cyprien Gay pour les discussions enrichissantes et fructueuses sur cet article.

Références

- [1] C.J.S. Petrie, M.M. Denn, *AIChE J.* 22 (1976) 209.
- [2] R.G. Larson, *Rheol. Acta* 31 (1992) 213.
- [3] L. Robert, *Instabilité oscillante de polyéthylènes linéaires : observations et interprétations*, Thèse de Doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, 2001.
- [4] S.J. Kurtz, in: B. Mena, A. Garcia Rejon, C. Rangel Naffaille (Eds.), *Advances in Rheology*, vol. 3, UNAM Press, Mexico, 1984, pp. 339–407.
- [5] A.V. Ramamurthy, *J. Rheol.* 30 (1986) 337.
- [6] D.S. Kalika, M.M. Denn, *J. Rheol.* 31 (1987) 815.
- [7] N. El Kissi, J.M. Piau, F. Toussaint, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 68 (1997) 271.
- [8] S.Q. Wang, P.A. Drda, Y.W. Inn, *J. Rheol.* 40 (1996) 875.
- [9] N. El Kissi, L. Léger, J.M. Piau, A. Mezghani, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 52 (1994) 249.
- [10] J.M. Piau, N. El Kissi, F. Toussaint, A. Mezghani, *Rheol. Acta* 34 (1995) 40.
- [11] S.G. Hatzikiriakos, P. Hong, W. Ho, C.W. Stewart, *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (1995) 595.
- [12] K.B. Migler, C. Lavallée, M.P. Dillon, S.S. Woods, C.L. Gettinger, *J. Rheol.* 45 (2001) 565.
- [13] P.G. de Gennes, *Macromolecules* 14 (1981) 1637.
- [14] O. Guiselin, *Europhys. Lett.* 17 (1992) 225.
- [15] H.P. Schreiber, S.H. Storey, E.B. Bagley, *J. Rheol.* 10 (1966) 275.
- [16] A. Karagiannis, H. Mavridis, A.N. Hrymak, J. Vlachopoulos, *Polym. Eng. Sci.* 28 (1988) 982.
- [17] B. Khomami, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 37 (1990) 19.
- [18] A. Ajji, S. Varennes, H.P. Schreiber, *Polym. Eng. Sci.* 33 (1993) 1524.
- [19] M. Manghi, *Contribution théoriques à l'étude des polymères aux interfaces*, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2002.
- [20] A. Lavernhe-Gerbier, *Modèles moléculaires appliqués aux instabilités d'écoulement de polymères fondus*, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2003.
- [21] Y.-H. Lin, *J. Rheol.* 29 (1985) 605.
- [22] P.S. Tapadia, Y.M. Joshi, A.K. Lele, R.A. Mashelkar, *Macromolecules* 33 (2000) 250.
- [23] J.W.H. Kolnaar, A. Keller, *Polymer* 38 (1997) 1817.
- [24] G. Haya, M.E. Mackaya, S.A. McGlashanb, Y. Park, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 92 (2000) 187.
- [25] G.V. Vinogradov, A.Yu. Malkin, Yu.G. Yanovskii, E.K. Borisenkova, B.V. Yarlykov, G.V. Berezhnaya, *J. Polym. Sci.* 10 (1972) 1061.