

Chapitre 2

Polymères fondus: propriétés et mise en oeuvre

Résumé

Nous présentons les principales définitions de la viscoélasticité linéaire ¹, ainsi que les lois de comportement viscoélastique des polymères fondus constitués de molécules linéaires. Nous présentons également quelques procédés de mise en oeuvre, et précisons certains aspects des instabilités rencontrées lors de l'extrusion d'un thermoplastique.

¹On se reportera par exemple à la référence [15] pour plus de précisions.

Abridged English version

2.1 Rheology: definitions and response behaviours

The aim of rheology is the knowledge of the mechanic behaviour of a material, i.e., the relationship between stress $\tau(t)$ (equation 2.1) and deformation $\gamma(t)$ (equation 2.2).

2.1.1 Linear viscoelasticity

Viscoelastic materials, like molten polymers, are intermediate between purely elastic solids (equation 2.3) and purely viscous fluids (equation 2.4). In the limit of small and slow solicitations, the response is linear: Boltzmann's superposition principle applies (figure 2.2).

To describe this linear viscoelasticity regime, simple models can be constructed by combination of elastic and viscous components (figure 2.3). A complete description of the material in the framework of linear viscoelasticity, however, involves such concepts as the time-dependent *relaxation modulus* $G(t)$ (equation 2.6) which can be measured in a relaxation experiment (constant deformation, equation 2.5) or, alternatively, the time-dependent *creep compliance* $J(t)$ (equation 2.10) which can be measured in a creep experiment (constant applied stress, equation 2.9). Each of these two functions is sufficient to predict the response of the material to any sollicitation (equations 2.7 and 2.11). They are linked to one another through equation 2.12.

2.1.2 Behaviour of a melt

Molten linear homopolymers all have similar viscoelastic properties, which indicates that their behaviour is strongly related to their common macromolecular structure.

Common measurement apparatus are capillary and cone-plane rheometers.

Melt compliance

A typical compliance curve is depicted on figure 2.5. A certain time scale τ_{relax} defines the limit between an elastic behaviour (for $t \leq \tau_{\text{relax}}$) and a viscous behaviour (for $t \geq \tau_{\text{relax}}$). The *plateau elastic modulus* G^0 (equation 2.13) is easily extracted from such a curve. It gives an indication on the density of entanglements per unit volume but does not depend on the chain molecular weight (equation 2.14). Viscosity (equation 2.15), plateau modulus and terminal time are related through equation 2.16.

Melt viscosity

The dependence of linear viscosity (at small shear rates) on molecular weight is linear for small molecules (equation 2.17) and is much stronger for longer molecules (equation 2.18).

At higher shear rates, the melt viscosity decreases (figure 2.8, equation 2.20). The critical shear rate is roughly the inverse of the terminal time (equation 2.21).

2.2 Transformation processes for molten polymers

2.2.1 Moulding

The liquid thermoplastic polymer is injected into the mould. Possible industrial difficulties are related to the injection step (high viscosity of the polymer, built-in stresses) and to adhesion (demoulding step), especially in composite processing (for instance, if fibres are present in the mould before the polymer is injected).

2.2.2 Extrusion

A molten polymer is forced into a die. Wires, films and profiled objects of virtually all sections can be extruded. Structured objects can be obtained if the die is feeded with several polymers simultaneously; this process is known as *coextrusion*.

2.2.3 Nanostructured materials

Molten copolymers (especially block and branched copolymers) may cause microphase separation. This structure can be retained in the solid state by lowering the temperature or by cross-linking.

2.3 Extrudate instabilities

At high feeding rates, instabilities appear and lower the extrudate properties.

2.3.1 Description of the instabilities

For a given system and apparatus, distortions of the extrudate surface appear above a critical flow rate. They are collectively known as *melt fracture*. The first stage is a roughly periodic distortion called *shark-skin instability* (figure 2.10b). The next stage is an intermittent *stick-slip* instability (figure 2.10c). At still higher shear rates, the extrudate surface becomes highly irregular (*wavy extrudate*, figure 2.10d). These extrudate regimes correspond to stress-flow regimes (figure 2.11).

2.3.2 Possible origins of the instabilities

Several possible origins have been proposed.

The convergent flow at the die entrance may result in *recirculation flows* and possible oscillatory regimes that may have an influence on the extrudate.

The die exit is a region of strong stress variation; this might cause instabilities.

A slip transition may occur at the die wall when the local stress reaches a critical value. Chapter 5 deals with the local description of such a mechanism at the molecular scale.

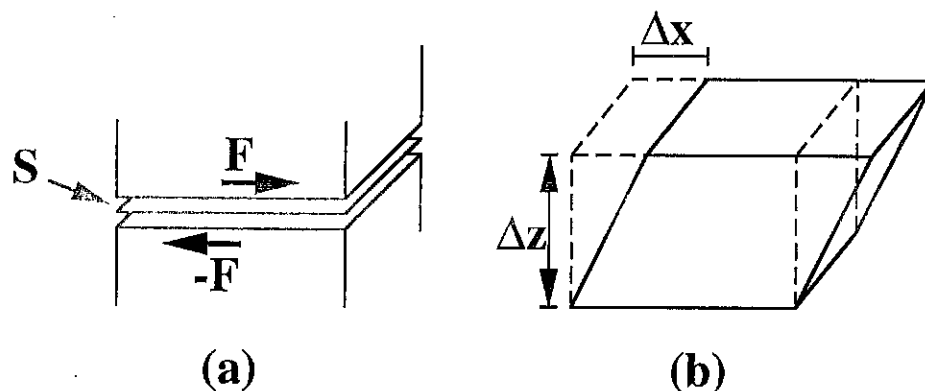


Figure 2.1: Définition de la contrainte et de la déformation. (a) La contrainte (ici tangentielle) est la force F exercée par une partie du matériau sur l'autre, rapportée à l'étendue S de la surface de contact. (b) La déformation (ici de cisaillement) est le rapport du déplacement relatif Δx de deux points et de la distance Δz qui les sépare.

Figure 2.1: Definition of stress and deformation. (a) The stress (here, shear stress) is the force F exerted by one part of the sample on the other, divided by the contact surface area S . (b) The deformation (here, shear deformation) is the ratio between the relative displacement Δx of two points and of the distance Δz between them.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les polymères fondus. Nous nous intéressons d'abord aux principales propriétés rhéologiques des polymères thermoplastiques fondus constitués de molécules linéaires (section 2.1). Nous présentons ensuite très brièvement quelques procédés de mise en oeuvre des polymères fondus (section 2.2). Nous abordons ensuite les instabilités qui apparaissent lors de l'extrusion à haut débit (section 2.3).

2.1 Rhéologie: définitions et lois de comportement

La *rhéologie* est l'étude des lois de comportement mécanique d'un matériau. Son objet est donc le lien entre la contrainte qu'il subit et la déformation qui en résulte.

La *contrainte*, que nous notons

$$\tau(t), \quad (2.1)$$

désigne la force qui s'exerce entre deux parties du matériau, par unité de surface. Ainsi, dans la situation de la figure 2.1a, le matériau est séparé par la pensée en deux parties. La partie supérieure exerce la force F sur la partie inférieure, à travers la surface S ; réciproquement, la partie inférieure exerce sur la partie supérieure la force $-F$. La contrainte s'écrit donc $\tau = F/S$.

Dans la situation présentée ici, la force exercée est dans le plan de la surface: c'est ce qu'on appelle une *contrainte tangentielle*. A l'inverse, on parle de *contrainte normale* lorsque la force exercée est perpendiculaire à la surface.

La présentation ci-dessus est considérablement simplifiée. En effet, la contrainte est tout d'abord une grandeur locale: on considère en réalité des surfaces S d'étendue infinitésimale. De plus, en choisissant pour S les trois orientations principales et en considérant les trois composantes de la force F , on aboutit en fait à une grandeur tensorielle à neuf composantes².

La *déformation* du matériau, que nous notons

$$\gamma(t), \quad (2.2)$$

est également une grandeur tensorielle: chaque composante désigne l'amplitude du déplacement relatif de deux points, rapportée à la distance qui les sépare (toutes ces quantités sont prises infinitésimales). Lorsque le déplacement est perpendiculaire à la ligne joignant les deux points, on parle de *déformation de cisaillement*; lorsqu'il lui est parallèle, on parle de *déformation élongationnelle*. La figure 2.1b représente une déformation de cisaillement; la déformation vaut ici $\gamma = \Delta x / \Delta z$.

Dans ce chapitre, par souci de simplicité et parce qu'une partie des propriétés décrites sera seulement qualitative, nous considérerons une seule composante de la contrainte (contrainte tangentielle) et nous la noterons simplement τ (équation 2.1). De même, nous supposons que les matériaux étudiés sont isotropes (ils n'ont pas de structure ayant une direction privilégiée). Dans ces conditions, leur déformation est également réduite à une seule composante (de cisaillement). Nous notons cette composante simplement γ (équation 2.2), sans indication de directions.

Dans la réalité, sous de fortes sollicitations, un matériau ne se déforme pas toujours de façon homogène: il peut apparaître par exemple des fissures. Dans cette section 2.1, nous n'abordons pas la mécanique de la fracture. Par ailleurs, nous nous restreignons à l'étude des polymères fondus.

2.1.1 Viscoélasticité linéaire

Un matériau parfaitement élastique est caractérisé par la proportionnalité de la déformation qu'il subit et de la contrainte qu'il développe:

$$\tau = G \gamma \quad (2.3)$$

La constante de proportionnalité G est le *module élastique* du matériau.

De même, un fluide parfaitement visqueux ou *newtonien* est caractérisé par le fait que la contrainte de cisaillement est proportionnelle au *taux de déformation* (dérivée temporelle de la déformation):

$$\tau = \eta \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad (2.4)$$

La constante de proportionnalité η est la *viscosité* du fluide.

Du fait des enchevêtrements entre les molécules³, les polymères fondus allient les propriétés des matériaux élastiques et des fluides visqueux; on dit qu'ils sont *viscoélastiques*. Nous en donnerons une justification intuitive au paragraphe 2.1.2.

²Cette grandeur est dite *tensorielle* parce qu'elle a une existence intrinsèque, indépendante du système de coordonnées utilisé pour la décrire.

³Nous traiterons des enchevêtrements dans les polymères fondus au chapitre 3, section 3.4.

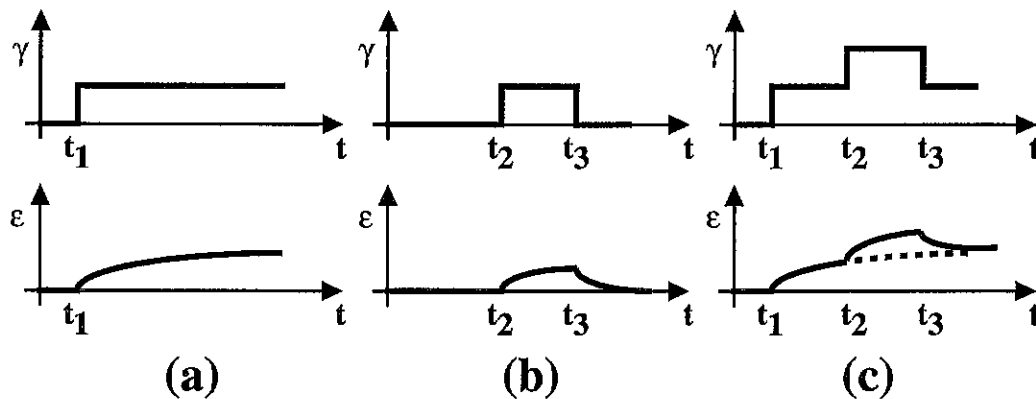


Figure 2.2: Viscoélasticité linéaire: principe de superposition, sollicitations en déformation. (a) Première sollicitation et réponse. (b) Deuxième sollicitation et réponse. (c) La réponse à la sollicitation totale est la somme des réponses précédentes.

Figure 2.2: Linear viscoelasticity: superposition principle, imposed deformation. (a) First solicitation and system response. (b) Second solicitation and response. (c) The response of the system to the overall solicitation is the sum of the previous responses.

Pour un matériau élastique réel soumis à une forte sollicitation, on peut constater un écart par rapport à une proportionnalité stricte entre contrainte et déformation (équation 2.3), écart que l'on peut voir comme une dépendance du module élastique G en fonction de la déformation γ . De même, un fluide visqueux non-newtonien a une viscosité η (équation 2.4) dépendante du taux de cisaillement. Plus généralement, la viscoélasticité d'un matériau réel est rarement linéaire. Dans toute la suite de ce paragraphe 2.1.1, nous nous plaçons dans un régime de faibles sollicitations, dans lequel la viscoélasticité linéaire s'applique. Notamment, le *principe de superposition de Boltzmann* est valable dans ce cadre: si la sollicitation à laquelle est soumis le matériau (déformation ou contrainte par exemple, variant au cours du temps) est décomposée en plusieurs sollicitations, la réponse du matériau à la sollicitation totale (figure 2.2c) est la somme des réponses qu'il présenterait à chacune des sollicitations prise isolément (figure 2.2a et b).

Modèles macroscopiques

Le comportement d'un échantillon élastique (équation 2.3) de taille finie, peut se modéliser par un ressort (figure 2.3a). En effet, la force totale $F = \tau S$ appliquée sur la surface S de l'échantillon est proportionnelle (équation 2.3) au déplacement $\Delta x = \gamma \Delta z$ (figure 2.1) de cette surface.

Similairement, le comportement d'un liquide visqueux (équation 2.4) peut être représenté par un piston (figure 2.3b). Le comportement de ces échantillons sous l'effet d'une contrainte imposée à partir de la date $t = 0$ (fluage), et sous l'effet d'une déformation imposée (relaxation), est présenté sur la figure 2.4a et b.

On peut combiner les objets élémentaires de cette description macroscopique (ressort et piston) pour espérer obtenir un comportement intermédiaire qui soit une bonne description d'un matériau viscoélastique donné. Les modèles les plus simples sont ceux de Maxwell (un

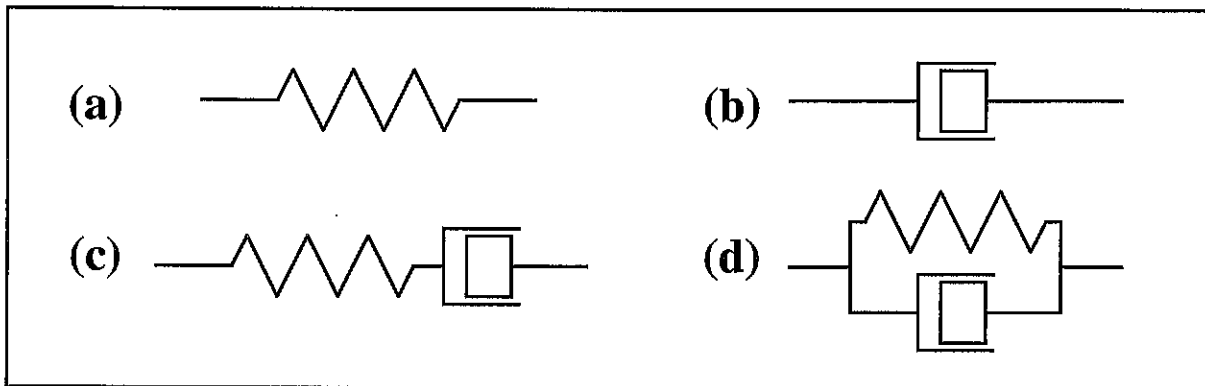


Figure 2.3: Viscoélasticité linéaire, modèles macroscopiques de différents matériaux. (a) Matériau élastique. (b) Liquide visqueux. (c) Matériau viscoélastique: modèle de Maxwell. (d) Matériau viscoélastique: modèle de Voigt.

Figure 2.3: Linear viscoelasticity, macroscopic models for different types of materials. (a) Elastic material. (b) Viscous liquid. (c) Viscoelastic material: Maxwell's model. (d) Viscoelastic material: Voigt's model.

ressort et un piston en série, figure 2.3c) et de Voigt (un ressort et un piston en parallèle, figure 2.3d). Le comportement des matériaux correspondants sous charge constante et sous déformation constante est indiqué sur la figure 2.4c et d.

La réponse de tels matériaux est en fait encore assez éloignée de celle des matériaux viscoélastiques réels (et en particulier de celle des polymères fondus). Bien d'autres modèles ont été construits, associant de multiples façons des ressorts et des pistons, afin d'obtenir des courbes de réponse les plus proches possibles de celles des matériaux réels. Ces modèles sont cependant purement empiriques et ne renseignent pas en soi sur l'origine du comportement viscoélastique des polymères. Ils permettent cependant une appréhension intuitive de ce comportement.

Module et complaisance

Dans le régime des petites sollicitations où le principe de superposition est valable (figure 2.2), la connaissance de la réponse du matériau étudié à une sollicitation unité est suffisante pour prédire sa réponse à toute sollicitation.

Considérons en effet une sollicitation en déformation appliquée à partir du temps $t = 0$:

$$\gamma(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ \gamma_0 & (t > 0) \end{cases} \quad (2.5)$$

Soit $\tau(t)$ la contrainte que développe le matériau en réponse à cette sollicitation. On définit le *module de relaxation* $G(t)$ du matériau comme la réponse, rapportée à l'intensité de la sollicitation:

$$G(t) \equiv \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \quad (2.6)$$

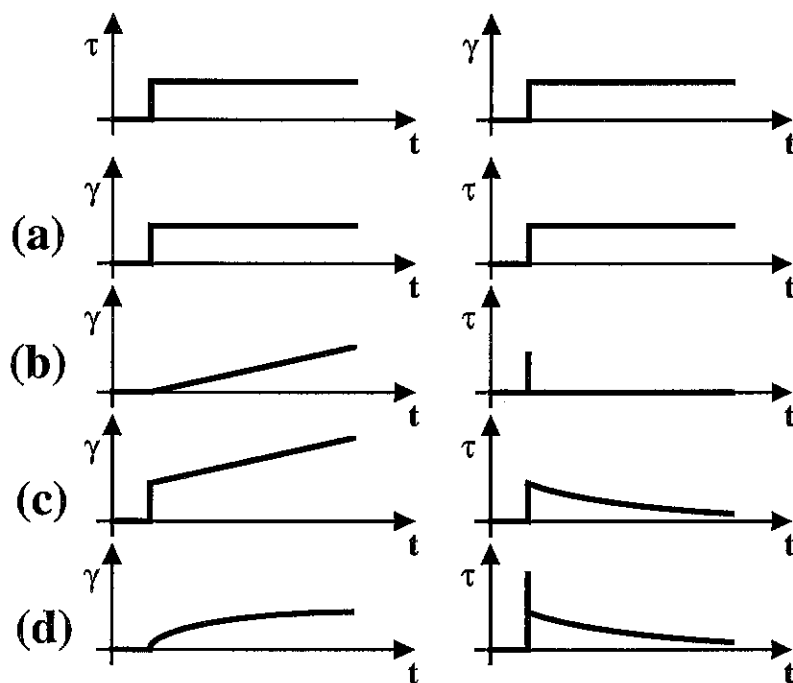


Figure 2.4: Viscoélasticité linéaire, modèles macroscopiques. Comportement sous charge imposée (fluage, à gauche) et à déformation imposée (relaxation, à droite) en fonction du temps. En haut, la sollicitation imposée. (a) Matériau élastique. (b) Liquide visqueux. (c) Matériau viscoélastique: modèle de Maxwell. (d) Matériau viscoélastique: modèle de Voigt.

Figure 2.4: Linear viscoelasticity, macroscopic models. Behaviour under imposed stress. (a) Elastic material. (b) Viscous liquid. (c) Viscoelastic material: Maxwell's model. (d) Viscoelastic material: Voigt's model.

En vertu du principe de superposition, la contrainte développée en réponse à une sollicitation quelconque $\gamma(t)$ en déformation, s'écrit:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' \quad (2.7)$$

Notons que l'équation 2.6 est bien un cas particulier de cette dernière relation 2.7, avec pour déformation $\gamma(t)$ la fonction de Heavyside de l'équation 2.5, dont la dérivée est une distribution de Dirac de poids γ_0 :

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = \gamma_0 \delta(t) \quad (2.8)$$

La contrainte résultant de toute déformation du matériau au cours du temps est donc calculable à l'aide de la convolution 2.7, une fois connu le module élastique de relaxation $G(t)$ du matériau (équation 2.6).

De façon similaire, considérons une sollicitation du matériau en charge:

$$\tau(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ \tau_0 & (t > 0) \end{cases} \quad (2.9)$$

Soit $\gamma(t)$ la déformation résultant de l'application de cette contrainte; on définit la *complaisance* $J(t)$ du matériau par la relation:

$$J(t) \equiv \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (2.10)$$

De même que précédemment, la déformation résultant de l'application d'une contrainte quelconque $\tau(t)$ s'obtient par convolution avec la complaisance:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{d\tau(t')}{dt'} dt' \quad (2.11)$$

Les fonctions $G(t)$ et $J(t)$ sont en fait chacune suffisante pour caractériser le comportement du matériau. Elles sont en effet liées par la relation:

$$t = \int_0^t G(t-t') J(t') dt' \quad (2.12)$$

2.1.2 Comportement d'un polymère fondu

Nous avons présenté, au paragraphe 2.1.1, quelques concepts de viscoélasticité linéaire, sans considérer un matériau en particulier. Les polymères fondus enchevêtrés (constitués de molécules suffisamment longues⁴) ont tous un comportement analogue (ce qui indique incidemment que leurs propriétés sont largement dues aux enchevêtrements). Dans ce paragraphe 2.1.2, nous présentons quelques-unes des caractéristiques du comportement viscoélastique des fondus enchevêtrés. *Nous nous limitons strictement à des fondus de molécules linéaires* (sans points de branchement). Nous indiquons d'abord quels appareillages permettent l'investigation de ces propriétés; nous présentons ensuite les principales lois empiriques concernant la complaisance et la viscosité des fondus.

⁴A propos des enchevêtrements, voir la section 3.4.

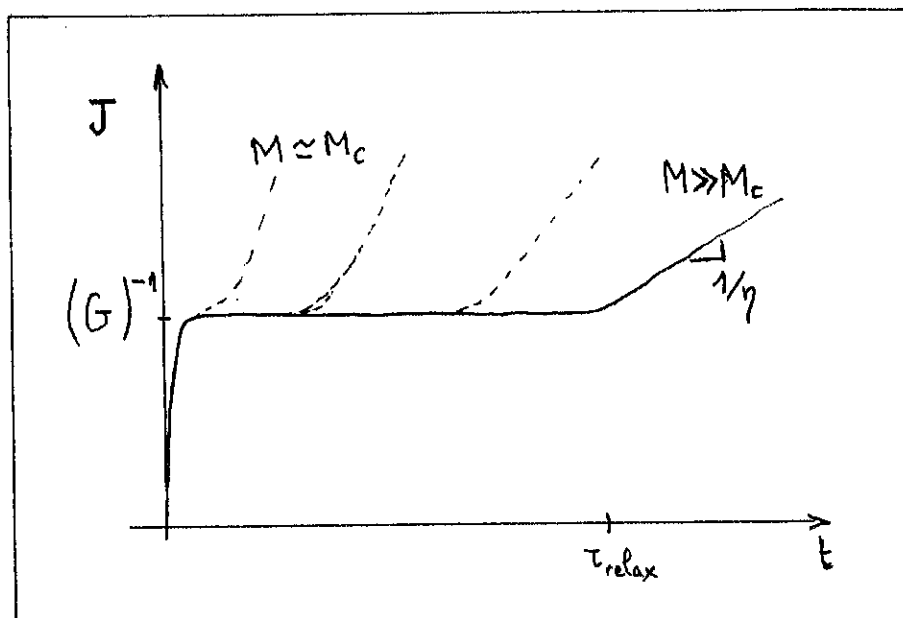


Figure 2.5: Complaisance d'un fondu enchevêtré, en fonction du temps. Le plateau disparaît à mesure que l'on s'approche de la masse d'enchevêtrement.

Figure 2.5: Time-dependent compliance of an entangled melt. The plateau vanishes as the molar mass approaches the entanglement mass.

Méthodes de mesure

Les propriétés viscoélastiques des polymères sont étudiées à l'aide d'appareils appelés *rhéomètres*. Nous n'entrons pas dans le détail de leur fonctionnement; nous indiquons simplement les différentes géométries existantes.

Dans les rhéomètres *capillaires*, le polymère est poussé à travers un tube et l'on mesure la perte de charge (ou la force exercée sur le conduit) en fonction du débit. La sollicitation subie par le fondu n'est pas homogène dans l'espace (taux de cisaillement plus important au voisinage des parois). L'écoulement est continu (régime permanent).

Dans les rhéomètres *cône-plan*, la géométrie permet d'imposer à l'échantillon un taux de cisaillement homogène. La sollicitation est continue, ou plus souvent sinusoïdale. On mesure la vitesse de rotation et le couple exercé.

Complaisance d'un fondu

La courbe $J(t)$ typique de complaisance d'un fondu est représentée sur la figure 2.5. C'est la déformation résultant de l'application d'une contrainte constante à partir de $t = 0$ (équation 2.9 et 2.10). Ainsi, après une déformation rapide, le fondu se comporte comme un solide élastique (déformation constante). Le module élastique correspondant à cette intervalle de temps s'appelle le *module élastique de plateau* du fondu G^0 :

$$G^0 = [J(t)]^{-1} \quad (t \leq \tau_{\text{relax}}) \quad (2.13)$$

Ce comportement élastique peut se comprendre de manière intuitive: les chaînes du fondu sont enchevêtrées et forment une sorte de réseau (figure 2.6). Une sollicitation

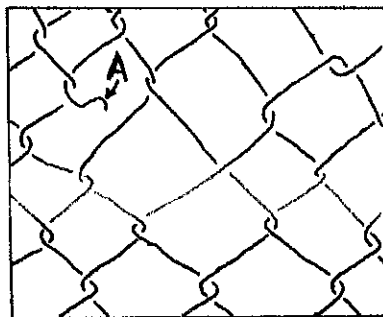


Figure 2.6: Interprétation intuitive du comportement d'un fondu enchevêtré. Les enchevêtrements entre les molécules du fondu constituent une sorte de réseau; les sollicitations aux temps courts $t \leq \tau_{\text{relax}}$ mettent donc en jeu ces enchevêtrements, et le fondu a un comportement élastique. Aux temps longs $t \geq \tau_{\text{relax}}$, les extrémités (telles que A) coulissent et défont peu à peu les enchevêtrements qui développaient la contrainte: le fondu commence à fluer, c'est-à-dire à se déformer comme un fluide purement visqueux.

Figure 2.6: Intuitive interpretation of the behaviour of an entangled melt. The entanglements between melt molecules build a sort of network. Short time sollicitations ($t \leq \tau_{\text{relax}}$) involve these entanglements; hence, the melt displays an elastic behaviour. On long time scales ($t \geq \tau_{\text{relax}}$), the chain ends (like A) slide away and progressively undo the entanglements that initially built up the stress: the melt then yields, i.e., to deform like a viscous fluid.

en contrainte met donc en butée ces enchevêtrements et étire les brins intermédiaires, ce qui donne lieu à une réponse élastique. Le module élastique dépend donc du nombre d'enchevêtrements par unité de volume, mais ne dépend pas de la longueur des chaînes, du moins pour des chaînes suffisamment longues:

$$G^0 \propto (M)^\alpha, \quad (2.14)$$

où l'exposant α est nul: $\alpha = 0$.

Le comportement change au bout d'un temps appelé le *temps de relaxation* τ_{relax} du fondu; la déformation croît alors linéairement en fonction du temps comme dans le cas d'un fluide visqueux (équation 2.4): on dit que le fondu *flue*. D'un point de vue microscopique, cela correspond à l'échappement des extrémités de chaînes (figure 2.6), qui défont les enchevêtrements par leur mouvement spontané de diffusion⁵. La pente de la courbe dans cette région fournit la viscosité:

$$\eta = \left[\frac{\partial J(t)}{\partial t} \right]^{-1} \quad (t \geq \tau_{\text{relax}}) \quad (2.15)$$

On constate que pour un fondu enchevêtré, le temps de relaxation, le module de plateau et la viscosité sont liés par la relation:

$$\eta \simeq G^0 \cdot \tau_{\text{relax}} \quad (2.16)$$

Viscosité d'un fondu

La viscosité typique d'un polymère fondu à faible cisaillement (viscoélasticité linéaire) est représentée sur la figure 2.7 en fonction de la masse molaire des molécules. Un changem-

⁵Ces aspects de dynamique des polymères enchevêtrés en fondu seront étudiés en détail à la section 3.4.

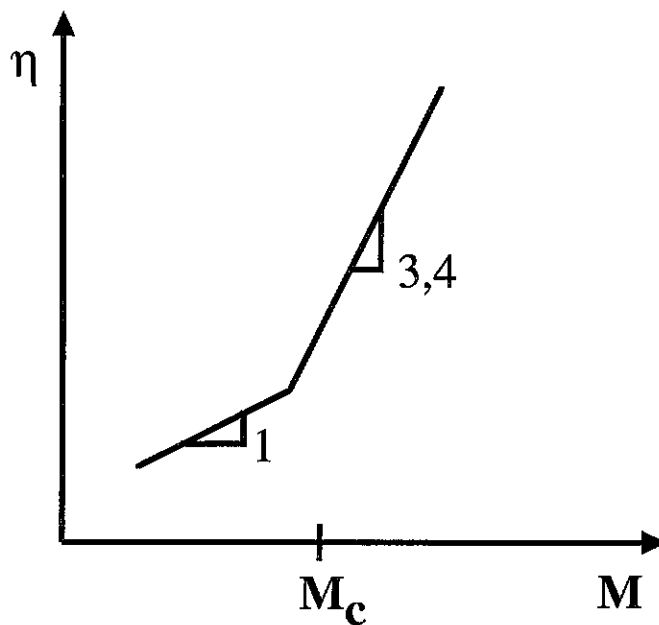


Figure 2.7: Viscosité d'un fondu en fonction de la masse molaire des chaînes. Coordonnées logarithmiques. Les données existantes pour plusieurs polymères fondus vérifient remarquablement les lois de puissance indiquées par les équations 2.17 et 2.18 et schématisées ci-dessus. La transition a lieu pour une masse molaire M_c , tabulée pour les différents polymères.

Figure 2.7: Melt viscosity as a function of the chain molecular weight. Logarithmic scales. Available data concerning several molten polymers fit remarkably well the scaling laws indicated by equations 2.17 et 2.18 and sketched here. The transition occurs for a molar mass M_c which is available for a great number of polymers.

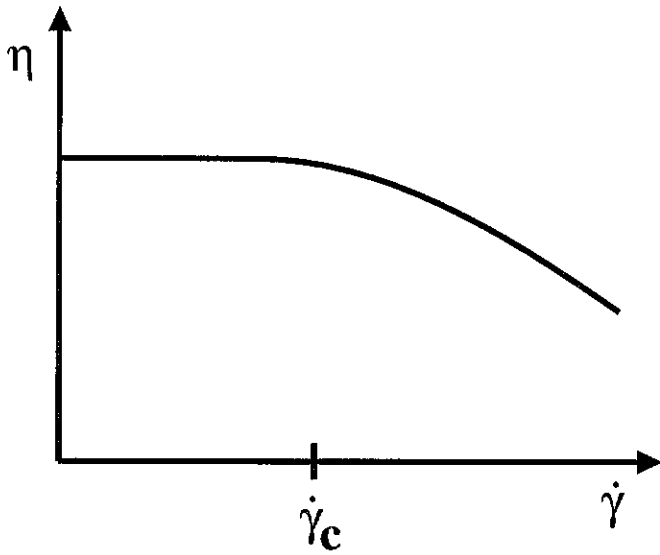


Figure 2.8: Un écart à la viscoélasticité linéaire: la viscosité d'un polymère fondu enchevêtré décroît en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, au-delà d'un taux de cisaillement seuil $\dot{\gamma}_c$. Coordonnées logarithmiques.

Figure 2.8: Departure from linear viscoelasticity: the viscosity of an entangled polymer melt is a decreasing function of shear rate $\dot{\gamma}$ beyond a threshold shear rate $\dot{\gamma}_c$. Scales are logarithmic.

ment de comportement apparaît pour une certaine masse moléculaire M_c , qui est connue pour chaque polymère. Pour les petites molécules, la viscosité est proportionnelle à la masse molaire:

$$\eta \propto M \quad (M < M_c) \quad (2.17)$$

Au-delà de M_c , les molécules sont suffisamment longues pour qu'interviennent des effets d'enchevêtrement (que nous détaillerons à la section 3.4). La viscosité augmente alors beaucoup plus vite en fonction de la masse molaire:

$$\eta \propto M^{3,4} \quad (M > M_c) \quad (2.18)$$

Notons que le temps de relaxation du fondu enchevêtré présente la même variation en fonction de la masse moléculaire (équation 2.14 et 2.16):

$$\tau_{\text{relax}} \propto M^{3,4} \quad (M > M_c) \quad (2.19)$$

Une autre caractéristique des polymères fondus est la rhéofluidité: sous cisaillement fort, leur viscosité diminue. Ce comportement (non-linéaire) est représenté sur la figure 2.8. La décroissance de la viscosité peut être caractérisée par une loi de puissance:

$$\eta \propto \dot{\gamma}^{-0,83} \quad (\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c) \quad (2.20)$$

La valeur de l'exposant présentée ici est approximative: elle est difficile à déterminer parce que les mesures à fort taux de cisaillement sont délicates et que l'effet de toute polydispersité résiduelle est important.

La valeur du taux de cisaillement critique est de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation:

$$\dot{\gamma}_c \simeq \tau_{\text{relax}}^{-1} \quad (2.21)$$

2.2 Procédés de mise en oeuvre des polymères fondus

L'utilisation de thermoplastiques pour des applications industrielles nécessite de pouvoir mettre en forme ces matériaux. Nous présentons ici très brièvement quelques procédés et certaines des difficultés rencontrées lors de l'élaboration des objets.

2.2.1 Moulage

Le moulage consiste à couler le polymère thermoplastique à l'état liquide (haute température) dans un moule qui reproduit en creux la forme de l'objet final. Après solidification, le retrait du moule laisse apparaître le matériau polymère mis en forme. Ce procédé, très répandu dans d'autres domaines, pose quelques problèmes spécifiques dans le cas des polymères.

Problèmes liés à l'adhésion

Il est crucial, pour un démoulage dans de bonnes conditions et pour une réutilisation du moule, que l'adhésion entre le polymère et le moule soit limitée. Une adaptation de la composition du polymère ou un traitement de la surface intérieure du moule peuvent être nécessaires.

Problèmes liés au remplissage

Les polymères fondus sont parfois très visqueux (paragraphe 2.1.2, équation 2.18), ce qui donne lieu à certaines difficultés de remplissage.

Tout d'abord, la viscosité, et parfois même la réticulation du polymère issu de la synthèse, ralentissent fortement le remplissage, voire l'interdisent. On réalise alors la synthèse *in situ*, quand cela est possible, ou tout au moins on l'achève *in situ*, afin que les produits introduits dans le moule soient moins visqueux. Cette méthode comporte cependant aussi des inconvénients: changement éventuel de volume, nécessité d'évacuer la chaleur de réaction.

Le fondu, puisqu'il est viscoélastique, conserve quelque temps une mémoire des sollicitations dont il a été l'objet (paragraphe 2.1.2, équation 2.19). Lors du remplissage, selon la forme du moule, les écoulements peuvent mettre en jeu des cisaillements importants du polymère. Si la trempe intervient trop tôt, des contraintes résiduelles internes peuvent donc demeurer présentes au sein du matériau, ce qui peut compromettre ses qualités mécaniques. Cette limitation peut influencer sur la cadence d'utilisation du moule.

Elaboration de composites

Pour fabriquer des composites, tirant parti des propriétés de plusieurs matériaux, il arrive qu'avant le remplissage, on ait disposé dans le moule un autre matériau, par exemple des tiges ou des fibres, qui améliorent les propriétés mécaniques de l'objet final, en tenant compte, par exemple, de l'anisotropie éventuelles des sollicitations auxquelles il sera soumis.

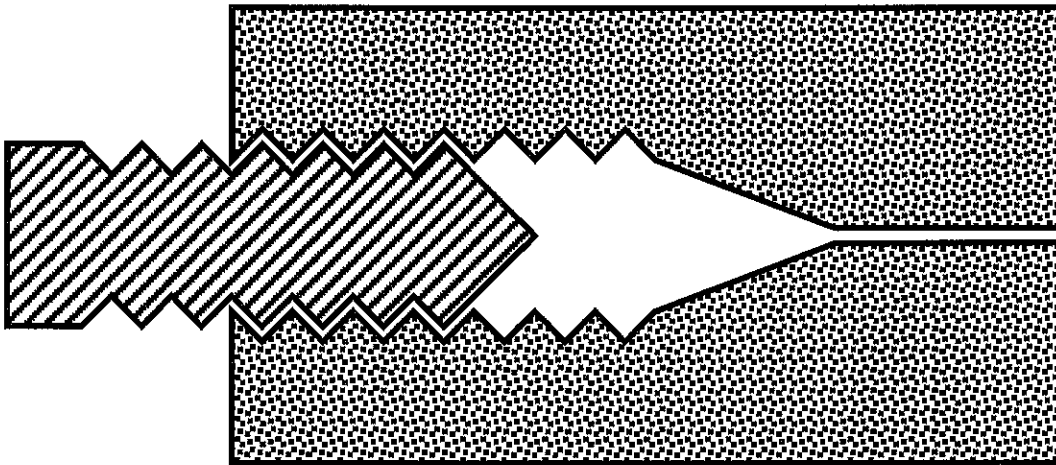


Figure 2.9: Principe de l'extrusion. Un polymère liquide est comprimé à l'aide d'une vis ou d'un piston. On le pousse à travers une filière.

Figure 2.9: Principle of the extrusion process. A liquid polymer is compressed using a screw or a piston. It is then forced into a die.

Le remplissage de l'espace restant par le polymère fondu nécessite alors de prendre en compte plusieurs effets. D'une part, la géométrie particulière du volume à remplir impose une étude précise des écoulements pour assurer un remplissage complet; l'effet des contraintes dues au cisaillement (paragraphe précédent) est amplifié. D'autre part, l'interface entre le polymère et les fibres doit présenter de bonnes propriétés: mouillage (pour assurer un remplissage complet), adhésion après solidification (pour de bonnes propriétés mécaniques). Ces propriétés de mouillage et d'adhésion peuvent être modifiées notamment à l'aide de tensioactifs ou de copolymères.

Cette technique est appelée R.I.M. (*Reaction Injection Moulding*) lorsqu'elle fait intervenir des fibres de verre. La synthèse de la résine, le plus souvent un polyuréthane, s'achève *in situ* [13].

2.2.2 Extrusion

L'*extrusion*, technique de transformation la plus utilisée pour les résines thermoplastiques (plus de 50% du volume traité), consiste à mettre le polymère sous pression à l'aide d'une vis, et à le pousser à travers une filière (figure 2.9). Selon la géométrie de la filière, on peut extruder des fils, des films ou des plaques, des tuyaux, des profilés de toute section.

Pour obtenir des objets structurés (sandwichs de plusieurs polymères), il est possible d'alimenter la filière avec plusieurs extrudeuses contenant des polymères différents. C'est ce qu'on appelle la *coextrusion*. La coextrusion fait intervenir des problèmes spécifiques: instabilités hydrodynamiques à l'interface entre les liquides, du fait du gradient de vitesse ou de la différence de viscosité; réglage de la pression et du débit relatifs; qualité de l'interface entre les polymères (mouillage, interpénétration et couplage mécanique résultant, copolymères).

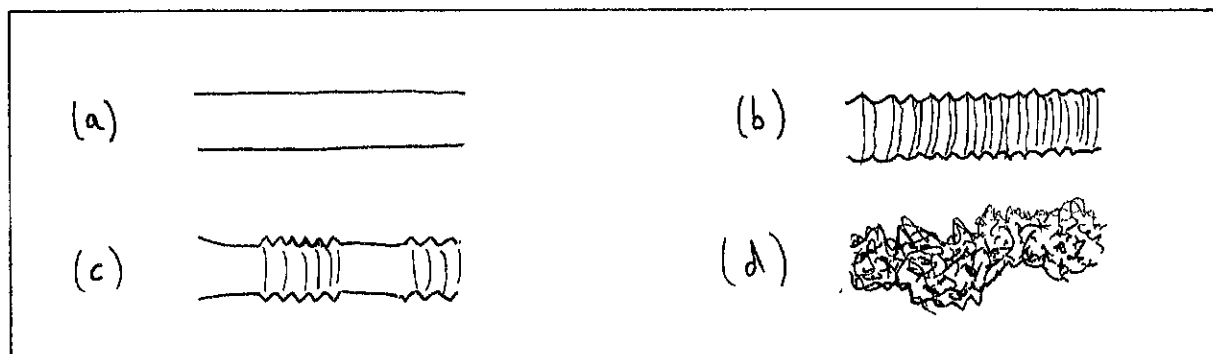


Figure 2.10: Aspect d'un extrudat de polyéthylène (LLDPE) à débit imposé croissant. D'après Denn [16]. (a) Extrudat lisse. (b) Peau de requin. (c) Stick-slip. (d) Régime très irrégulier.

Figure 2.10: Appearance of a polyethylene extrudate (LLDPE) at constant flow rate. From Denn [16]. (a) Smooth extrudate. (b) Shark-skin. (c) Stick-slip. (d) Wavy extrudate regime.

L'extrusion permet des cadences très rapides; le débit est cependant limité par l'apparition d'irrégularités dans l'extrudat, qui seront décrites à la section 2.3.

2.2.3 Matériaux nanostructurés

Les copolymères à l'état fondu (notamment les copolymères blocs et branchés) forment des microphases dans certaines conditions. Cette structure peut parfois être conservée à l'état solide par abaissement de la température (si les polymères considérés sont solides à la température ambiante) ou par réticulation (paragraphe 1.1.3).

La mise en forme de tels matériaux est cependant souvent délicate: il peut par exemple être nécessaire d'orienter les microphases dans l'objet final. Or, cette orientation est le plus souvent modifiée par les sollicitations subies par l'échantillon, lors de l'injection dans le moule ou lors de l'extrusion. Bien souvent, une seule orientation pourra donc être préparée.

2.3 Instabilités de l'extrudat

À fort débit, l'extrusion fait apparaître des instabilités qui diminuent les qualités de l'extrudat. La réduction ou le retardement de ces effets est un domaine actif de recherches, étant donné l'emploi fréquent de ce procédé (paragraphe 2.2.2).

2.3.1 Description des instabilités

Le polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE) est le polymère qui présente la palette la plus large d'instabilités lors de l'extrusion. C'est pourquoi nous présenterons ici une brève description de son comportement en extrusion [16].

À faible débit, l'extrudat est lisse (figure 2.10a). Au-delà d'un débit seuil, la surface de l'extrudat est modifiée; on parle collectivement de *melt fracture*⁶ pour les différents

⁶La dénomination *melt fracture* est historique et correspond à l'une des interprétations qui ont été

régimes à plus haut débit. A partir du débit critique, il apparaît de petites ondulations régulières à la surface de l'extrudat; c'est ce qu'on appelle l'instabilité en *peau de requin* (*sharkskin*) (figure 2.10b). A plus haut débit, on parle d'instabilité de *stick-slip* (arrêt-glissement): l'extrudat présente des segments lisses et des segments en peau de requin, alternativement de manière assez régulière (figure 2.10c). Enfin, à plus haut débit encore, la surface de l'extrudat devient très irrégulière (figure 2.10d). Ces observations de l'aspect de l'extrudat ont pu être corrélées à des changements dans le comportement rhéologique du polymère: les mesures effectuées au cours d'une extrusion portent sur le débit volumique Q et sur la chute de pression Δp entre les deux extrémités du capillaire, ou parfois sur la force totale f subie par le capillaire. L'extrusion dans le capillaire de rayon R est ensuite décrite à l'aide des variables suivantes: contrainte τ_a et taux de cisaillement $\dot{\gamma}_a$ à la paroi. La contrainte est donnée par le rapport de la force totale et de la surface du capillaire:

$$\tau_a = \frac{f}{L 2\pi R} = \frac{\pi R^2 \Delta p}{L 2\pi R} = \frac{R \Delta p}{2L} \quad (2.22)$$

Quant au cisaillement apparent, il est calculé à partir du débit Q en supposant une condition de non-glissement à la paroi:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.23)$$

Sur la figure 2.11, le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$ est porté en fonction de la contrainte interfaciale τ_a . Les infléchissements de la courbe correspondent aux changements d'aspect de l'extrudat, qui ont été décrits plus haut (figure 2.10). Ainsi, l'apparition de l'instabilité en peau de requin coïncide avec un changement de dépendance du taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$ en fonction de la contrainte τ_a , et le comportement de stick-slip a lieu à contrainte τ_a constante.

2.3.2 Origines possibles des instabilités

Plusieurs hypothèses ont été présentées quant à l'origine des instabilités qui apparaissent au cours de l'extrusion. Nous les indiquons brièvement.

Recirculation en amont

En amont du capillaire, l'écoulement est convergent et le fondu subit des sollicitations complexes, principalement un cisaillement longitudinal. Des mouvements de recirculation ont parfois été observés. Le fondu a des temps de relaxation longs, d'autant plus que la masse molaire est élevée (équation 2.19). Certains auteurs ont donc suggéré qu'une partie des contraintes subies en amont pouvait demeurer présente au sein du polymère et donner lieu aux oscillations observées en sortie de filière.

données de ces instabilités: une fracture cohésive (en volume) du matériau polymère. La discussion de cet argument dépasserait le cadre de ce travail.

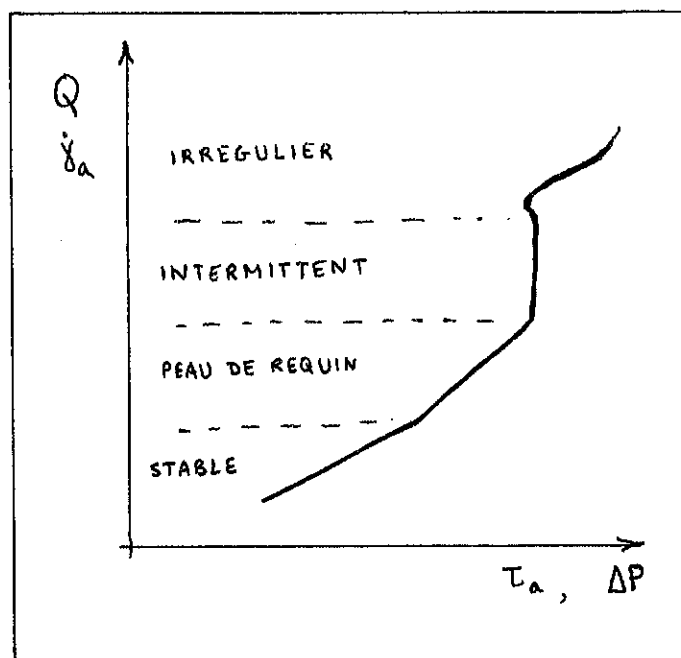


Figure 2.11: Extrusion du PE. Le taux de cisaillement apparent, proportionnel au débit, est représenté en fonction de la contrainte à la paroi, proportionnelle à la chute de pression dans le capillaire. Coordonnées logarithmiques. Les différentes gammes de débit correspondent aux régimes d'instabilité de l'extrudat (figure 2.10). D'après Denn [16].

Figure 2.11: PE extrusion. The apparent shear rate, proportional to flow, is pictured as a function of shear stress at the wall, which is proportional to the pressure loss along the capillary. Scales are logarithmic. The various flow ranges correspond to different extrudate instabilities (figure 2.10). Taken from Denn [16].

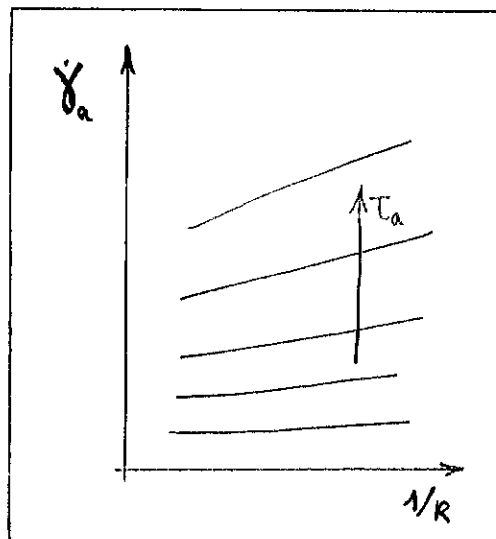


Figure 2.12: Extrusion du PE dans des capillaires de rayon R varié. Le fait que le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$ (équation 2.23) dépende du rayon du capillaire, à contrainte τ_a fixée, démontre la réalité du glissement à la paroi. D'après Ramamurthy [17].

Figure 2.12: Extrusion of PE in capillaries of different radii R . The apparent shear rate $\dot{\gamma}_a$ (équation 2.23) depends on the capillary radius at fixed stress τ_a . This dependence demonstrates the reality of wall slip. Taken from Ramamurthy [17].

Effet de coin

La sortie du capillaire constitue une discontinuité de la contrainte subie par le polymère, puisque la contrainte normale (pression) et la contrainte tangentielle (friction) s'annulent brusquement. L'effet de cette discontinuité est encore mal compris: d'une part, les équations constitutives du fondu elles-mêmes sont encore mal établies; d'autre part, les méthodes de calcul numérique ne parviennent pas à traiter correctement ces équations au voisinage de la singularité.

Glissement à la paroi

Une troisième hypothèse est que les instabilités de l'extrudat proviendraient d'une transition de glissement à la paroi lorsque la contrainte dépasse un certain seuil. Le lien entre ces deux phénomènes n'est pas établi de manière indiscutable (des simulations sont là aussi nécessaires), même si la réalité du glissement et de la transition a été clairement démontrée. Le glissement a notamment été démontré par Ramamurthy [17]; l'essentiel en est présenté sur la figure 2.12: pour une contrainte à la paroi τ_a fixée, le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$ (équation 2.23) est porté en fonction de l'inverse du rayon de différents capillaires utilisés. S'il n'y avait pas de glissement, la quantité $\dot{\gamma}_a$ serait effectivement le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ subi par le fondu au voisinage de la paroi. La contrainte τ_a , liée au véritable taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ par la relation 2.4, ne dépendrait pas de la dimension du capillaire.

Nous présentons au chapitre 5 un historique succinct du concept de glissement d'un polymère fondu sur une surface solide et une discussion détaillée de ce phénomène.