

gen 20-2119
N° d'ordre :

50396
1998
303

THESE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

en

CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Spécialité Polymères à l'Etat Solide

par

Laurence DUFRANCATEL - VEILLER

Etude du gonflement des polymères et de son incidence sur la précision dimensionnelle des profilés extrudés. Application aux polyuréthannes thermoplastiques.

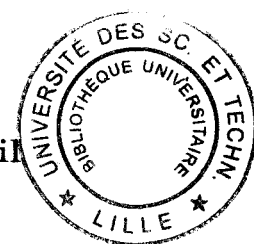
Soutenue le 8 décembre 1998 devant le jury :

Rapporteurs : M. J. GRENET
M. G. VILLOUTREIX
Examineurs : M. J.M. LEFEBVRE
M. X. COCQUERET
M. P. ROY
Melle. M.F. LACRAMPE
M. J. PABIOT

Laboratoire d'accueil : Département Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai

Directeur de thèse :

J. PABIOT, Professeur et Responsable du laboratoire d'accueil



SOMMAIRE

Situation du problème et objectifs	1
---	----------

Chapitre I

Contextes industriel et scientifique

I.1. Manifestations et modélisations du comportement viscoélastique des polymères	6
I.2. Description et mécanismes générateurs du phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion	10
I.3. Méthodes de quantification et procédures associées	15
I.3.1. Méthodes de mesure du gonflement	16
I.3.2. Procédures expérimentales	19
I.3.3. Conclusion	24
I.4. Paramètres d'influence.....	25
I.4.1. Paramètres liés aux matériaux.....	25
I.4.2. Paramètres technologiques	33
I.4.3. Paramètres géométriques.....	37
I.4.4. Conclusion.....	41
I.5. Modèles analytiques de prévision.....	42
I.6. Conclusion et programme de recherche	51

Chapitre II

Matériaux, nature et caractérisation

II. 1. Description et propriétés spécifiques.....	54
II.1.1. Les polyéthylènes	54
II.1.2. Les polyuréthanes thermoplastiques	55
II.1.2.1. Généralités.....	55
II.1.2.2. Polyuréthanes de l'étude	58
II.2. Moyens de caractérisation physico-chimique	60
II.3. Moyens de caractérisation rhéologique	60
II.4. Résultats relatifs aux polyéthylènes.....	61
II.5. Résultats relatifs aux polyuréthanes	62
II.6. Conclusion.....	71

Chapitre III

Travaux et résultats expérimentaux

III.1. Mise en œuvre par extrusion	72
III.2. Choix et mise au point des méthodes de mesure	73
III.2.1. Méthode de la caméra	74
III.2.2. La photographie	75
III.2.3. Méthode du "pinch-off"	75
III.2.4. Micrométrie laser à balayage	76
III.2.5. Méthode du bain d'huile.....	79
III.3. Résultats relatifs aux polyéthylènes	86
III.3.1. Choix des paramètres de l'étude et de leur plage de variation optimale.....	86
III.3.2. Résultats et discussion	89
III.3.3. Conclusion	96
III.4. Résultats relatifs aux polyuréthanes	97
III.4.1. Choix des paramètres de l'étude et de leur plage de variation optimale.....	97
III.4.2. Gonflement diamétral instantané à l'air	97
III.4.3. Gonflement diamétral isotherme d'équilibre	104
III.4.4. Conclusion	112
III.5. Conclusion	115

Chapitre IV

Discussion et interprétation du comportement singulier des polyuréthanes thermoplastiques

IV.1. Modification structurale des polyuréthanes thermoplastiques dans le procédé	116
IV.2. Incidence sur les caractéristiques structurales macroscopiques	121
IV.3. Incidence sur les caractéristiques rhéologiques macroscopiques	127
IV.4. Incidence sur le phénomène de gonflement isotherme d'équilibre	131
IV.5. Validation expérimentale de divers modèles analytiques	139
IV.5.1. Modèles uniquement fonctions de la déformation récupérable S_r	139
IV.5.2. Modèle de Seriai	144
IV.5.3. Conclusion.....	148
IV.6. Conclusion	149

Chapitre V

Relation gonflement - stabilité dimensionnelle des profilés industriels

V.1. Définitions et mécanismes mis en jeu.....	152
V.2. Moyens, méthodes et procédures expérimentales.....	152
V.3. Résultats et discussion.....	155
V.4. Conclusion.....	166

Conclusion et perspectives.....	167
--	------------

Annexes.....	171
---------------------	------------

Références bibliographiques.....	196
---	------------

***SITUATION DU PROBLEME ET
OBJECTIFS***

La qualité des objets extrudés est fortement conditionnée par les propriétés spécifiques des polymères utilisés, ainsi que par l'histoire thermomécanique complexe qu'ils subissent à tous les stades de leur transformation industrielle. Ainsi, en extrusion, la précision et la stabilité dimensionnelles constituent un problème industriel primordial puisque les tolérances sont très sévères alors que la forme et les dimensions des produits sont directement liées à celles, encore mal maîtrisées de la paraison ou de l'extrudat, qui résultent de trois effets dépendants : le gonflement en sortie de filière, l'étirage du profilé et le post-retrait.

Le gonflement reste le paramètre le plus important et le plus difficile à maîtriser, car les phénomènes thermomécaniques mis en jeu lors de l'écoulement en filière et de la sortie à l'air sont nombreux, complexes et interdépendants. L'étirage, généré par la traction imposée pour entraîner le profilé au travers du système de refroidissement, limite la déformation induite par la gravité. En milieu industriel, c'est le seul paramètre d'action permettant d'atteindre les dimensions finales souhaitées. Son intensité doit cependant être limitée, car il génère des contraintes résiduelles qui dégradent la stabilité dimensionnelle de l'objet fabriqué. Le post-retrait résulte de la relaxation des contraintes internes de toute nature, générées et partiellement figées lors des différents stades de la transformation.

L'objectif général de l'étude présentée ici est de contribuer à une maîtrise rationnelle des phénomènes précédemment décrits avec, comme finalité, l'établissement d'une relation entre le gonflement et la stabilité dimensionnelle. On traitera du cas particulier de l'extrusion des polyuréthanes thermoplastiques qui connaissent actuellement un développement très important. Leurs applications industrielles couvrent des domaines à fortes technicité et valeur ajoutée, notamment dans le secteur médical. Ils ont par ailleurs été encore peu étudiés alors que leur comportement en milieu industriel est particulièrement complexe.

L'intérêt industriel que suscitent ces matériaux est justifié par leur combinaison unique de propriétés physiques, mécaniques et chimiques exceptionnelles. Il s'agit de polymères linéaires dont les propriétés sont liées aux importantes forces attractives intermoléculaires (liaisons secondaires Van der Waals et hydrogène, forte concentration de groupements polaires). Pour ces raisons, les polyuréthanes thermoplastiques sont également qualifiés "d'élastomères virtuellement réticulés". Ils sont naturellement, sans addition d'adjuvant

spécifique, plastiques et souples. Leur pureté explique leur atoxicité et leur biocompatibilité. A ces qualités fondamentales pour l'usage médical, s'ajoutent des propriétés mécaniques exceptionnelles de résistance et d'élasticité, de même qu'une inertie chimique remarquable vis-à-vis des produits pharmaceutiques divers. Leur domaine d'application de prédilection, le biomédical, impose cependant des tolérances dimensionnelles très faibles et très strictes. Par ailleurs, si leur comportement en transformation pose des problèmes industriels certains, leur étude n'a fait l'objet que de très peu de publications scientifiques. Ces polymères sont donc particulièrement appropriés à l'étude du gonflement en sortie de filière d'extrusion en vue de la maîtrise de la précision et de la stabilité dimensionnelles de profilés.

Le travail débutera par une analyse approfondie de la littérature scientifique qui permettra de préciser le contexte de l'étude, d'identifier les mécanismes générateurs du gonflement en sortie de filière d'extrusion, de répertorier les diverses méthodes de quantification et de mettre en évidence les principaux paramètres d'influence du phénomène. Ces points feront l'objet du premier chapitre qui conclura sur le programme de recherche détaillé mis en oeuvre pour résoudre le problème posé.

Ensuite, dans un second chapitre, compte tenu du fait que la littérature scientifique concernant les polyuréthanes thermoplastiques est réduite et que le comportement de ces polymères lors de leur transformation industrielle est mal maîtrisé, les matériaux choisis feront l'objet d'une caractérisation physico-chimique et rhéologique détaillée. Des produits issus d'une autre famille de polymères, beaucoup plus simples et largement analysés par ailleurs, seront également présentés et serviront de référence pour le reste de l'étude : il s'agit des polyéthylènes haute et basse densité.

Puis, sachant que les méthodes de quantification du gonflement en sortie de filière d'extrusion sont nombreuses et ne permettent cependant pas toutes d'accéder aux mêmes grandeurs physiques ni d'intégrer les mêmes phénomènes thermomécaniques, plusieurs d'entre elles seront testées au chapitre 3, l'objectif étant d'en choisir deux complémentaires afin de quantifier d'une part le gonflement instantané à l'air (intégrant notamment les effets de gravité) et d'autre part le gonflement isotherme d'équilibre (après relaxation de toutes les contraintes internes). Les méthodes retenues seront adaptées, validées sur les polyéthylènes de référence et/ou leurs procédures expérimentales associées seront établies et optimisées.

Le chapitre 4 sera alors consacré à la présentation et à l'analyse détaillée des résultats obtenus en termes de gonflement (instantané à l'air et isotherme d'équilibre) et de paramètres d'influence pour les deux familles de polymères, et mettra clairement en évidence le comportement atypique des polyuréthanes thermoplastiques. Une modélisation analytique

ponctuelle de certains de ces résultats conclura le chapitre 4 et soulignera là aussi, la spécificité de ces matériaux.

Enfin, le chapitre 5 aura pour objet d'analyser quel type de relation existe entre le gonflement en sortie de filière et la stabilité dimensionnelle de profilés extrudés en polyuréthane thermoplastique dans des conditions industrielles.

CHAPITRE I

**CONTEXTES INDUSTRIEL ET
SCIENTIFIQUE**

Depuis toujours, la plasturgie s'est développée non seulement par substitution par des polymères, des matériaux classiques, mais également et surtout, en mettant judicieusement à profit leurs propriétés spécifiques. Ceci explique en partie la croissance ininterrompue depuis 50 ans de ce secteur économique pour lequel la production mondiale est passée de quelques milliers de tonnes à plus de 100 millions de tonnes actuellement, soit une progression annuelle moyenne qui dépasse 10%. C'est pourquoi également les domaines d'application couverts s'étendent progressivement des secteurs traditionnels tels que l'agriculture, l'industrie alimentaire, l'automobile, l'électroménager, le bâtiment et l'emballage, aux secteurs à forte technicité et valeur ajoutée tels que le nucléaire, l'espace, le secteur médico-chirurgical.

Comme pour toute activité économique, le problème essentiel est simple : "comment optimiser la conception de pièces et le réglage des machines et des outillages de façon à fabriquer au moindre coût (c'est-à-dire avec un minimum de déchets et de rebuts pour un débit maximal) un produit satisfaisant aux exigences du client ?". Celles-ci comprennent les problèmes de précision et de stabilité dimensionnelles, d'aspect et de propriétés d'usage, compte tenu des contraintes imposées par le comportement spécifique des matériaux transformés, en l'occurrence des polymères. En revanche, la réponse est loin d'être immédiate et nécessite, entre autres, une parfaite maîtrise des interactions formulation - comportement rhéologique - aptitude à la transformation. La compréhension des phénomènes thermomécaniques mis en jeu lors de la mise en oeuvre et de leur incidence individuelle et/ou couplée sur le comportement des polymères est donc primordiale.

Parmi tous les procédés de transformation utilisés, l'extrusion est la technologie la plus répandue et consomme près de 50% du tonnage produit. La maîtrise imparfaite du phénomène de gonflement en sortie de filière constitue alors un problème industriel majeur dans la mesure où elle ne permet pas la fabrication au meilleur coût de profilés de dimensions précises et/ou stables : la conception des outillages est donc complexe et très onéreuse, sans pour autant être optimale. Il en est de même de la définition des paramètres technologiques à adopter.

En extrusion soufflage par exemple, il est essentiel de contrôler, sur toute sa longueur, la forme et l'épaisseur de la paraison, compte tenu des gonflements, des effets de la gravité et des étirements générés lors du soufflage. Le gonflement massique détermine l'épaisseur des

parois et au-delà, la masse, donc le coût de l'objet moulé. Un fort taux de gonflement conduit donc à un " gaspillage " de matière dont la correction nécessite la réduction de l'entrefer de la filière, rendant ainsi le produit plus sensible aux défauts de surface. Le gonflement diamétral quant à lui détermine la distribution circonférentielle du polymère. Dans le cas particulier du moulage de corps creux fortement asymétriques, un gonflement insuffisant conduit à l'obtention d'un article incomplet, alors qu'un gonflement trop important entraîne une évacuation excessive du polymère dans la poche flash et des problèmes d'ébavurage, voire des plissages de paraison et de toilage [Rosato89, Wissbrun89, Kalyon86, Hunneault90, Orbey83].

Lors de l'extrusion de filets ou de grillages plastiques par tissage direct au moyen de filières oscillantes ou tournantes, un gonflement mal estimé peut entraîner le collage des filaments dès leur sortie de la filière. Son contrôle est d'autant plus délicat que l'écoulement du polymère est perturbé par le système de fabrication, notamment dans les outillages tournants où la mise en forme des noeuds de maillage s'accompagne de variations brusques de sections, à une fréquence directement liée à la longueur de la demi maille (maille losange). Dans le cas de filières oscillantes, la perturbation est liée à une augmentation très importante de la section d'écoulement lors de l'oscillation, dont la fréquence est directement liée à la longueur de la maille (maille carrée).

Lors de la fabrication de tuyauteries pour l'adduction d'eau ou de gaz, les produits sont de dimensions généralement importantes mais les tolérances peuvent être internes et externes, notamment lorsqu'il s'agit d'emboîtements ou de raccords, dont l'étanchéité est directement liée à la précision dimensionnelle, donc au gonflement.

Le problème est accru pour les applications médico-chirurgicales, pour lesquelles les dimensions des produits sont très réduites (le diamètre des cathéters n'est généralement que de quelques millimètres), les tolérances internes et/ou externes très serrées (de l'ordre du centième de millimètre). Elles nécessitent alors des usinages de filières au micron, et rendent l'utilisation de conformateurs internes impossible.

La maîtrise du phénomène de gonflement en sortie de filière est donc bien un problème industriel général, crucial et toujours actuel. A ce titre, il a suscité quantité d'études, industrielles et/ou scientifiques, fondamentales et/ou appliquées, dont la synthèse, nécessairement incomplète compte tenu du volume de la littérature sur le sujet, fait l'objet de ce chapitre. On s'attachera notamment à en préciser l'origine et les mécanismes générateurs, les méthodes de quantification et les paramètres d'influence, ainsi que les modèles analytiques de prévision. On conclura par la définition d'un programme de recherche détaillé, visant à

contribuer à une maîtrise plus complète du phénomène et de son incidence sur la précision et la stabilité dimensionnelles de profilés extrudés avec des polymères particuliers, les polyuréthanes thermoplastiques.

I.1. Manifestations et modélisations du comportement viscoélastique des polymères

Le gonflement en sortie de filière d'extrusion est un phénomène caractéristique des matériaux macromoléculaires, généralement attribué à leur comportement viscoélastique. Il convient donc, dans un premier temps, de rappeler quelques notions de base sur la viscoélasticité, afin notamment de préciser certains points de vocabulaire [Avenas96, Couarraze83].

L'élasticité caractérise l'aptitude d'un matériau à stocker de l'énergie de déformation, ou plus simplement sa capacité à reprendre sa configuration initiale après déformation. La loi de comportement du solide élastique idéal a été établie par Hooke, et traduit la proportionnalité entre contrainte et déformation sous la forme :

$$\sigma = E \varepsilon, \text{ en traction - compression}$$

$$\tau = G \gamma, \text{ en cisaillement};$$

σ et τ étant les contraintes de traction-compression et de cisaillement, ε et γ les déformations correspondantes et E et G , les coefficients de proportionnalités, appelés modules d'Young ou de Coulomb, caractéristiques du matériau à une température donnée.

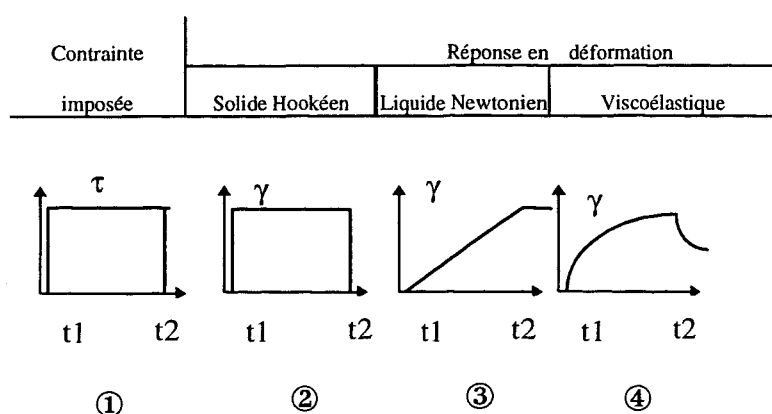
La viscosité d'un fluide permet de juger de son aptitude à s'écouler sous l'action d'une charge extérieure. La loi de comportement du fluide visqueux parfait a été établie en cisaillement par Newton, puis en élongation par Trouton, et traduit la proportionnalité entre contrainte et vitesse de déformation, sous la forme :

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \text{ en cisaillement}$$

$$\sigma = \eta_e \dot{\varepsilon}, \text{ en élongation};$$

τ et σ étant les contraintes de cisaillement et d'élongation, $\dot{\gamma}$ et $\dot{\varepsilon}$ les vitesses de déformation correspondantes, et η et η_e , les coefficients de proportionnalité, appelés viscosités dynamiques de cisaillement et élongationnelle, caractéristiques du matériau à une température donnée. Il est à noter que pour un nombre important de fluides, dits Newtoniens, la viscosité élongationnelle est égale à trois fois la viscosité de cisaillement.

Cependant, tous les matériaux présentent, à des degrés divers, un comportement intermédiaire entre ceux de ces deux modèles idéaux, dépendant à la fois de la déformation (ou de la vitesse de déformation) et du temps : ils sont viscoélastiques. C'est notamment le cas des polymères thermoplastiques. Soumis par exemple à un créneau de contrainte de cisaillement, un tel matériau se déformera de façon continue, mais pas nécessairement linéaire, jusqu'à cessation de la contrainte puis subira, après cessation de la sollicitation, une recouvrance partielle et peu différée de la déformation, alors qu'un solide élastique subirait une déformation réversible instantanée et qu'un liquide newtonien se déformerait linéairement puis conserverait sa configuration (cf. Figure I.1).



- ① Une contrainte constante est imposée au matériau.
- ② Un solide Hookéen soumis à une contrainte constante se déforme immédiatement à une déformation constante, puis récupère sa forme initiale instantanément et complètement lorsque la contrainte cesse.
- ③ Un fluide Newtonien se déforme continuellement lorsqu'une contrainte est appliquée mais ne récupère pas sa forme initiale après cessation de l'état de contrainte.
- ④ Un matériau viscoélastique se déforme progressivement mais ne présente qu'une recouvrance partielle de la déformation après cessation de l'état de contrainte.

Figure I.1 : Comportement de déformation et de recouvrance de matériaux idéaux et non-idéaux soumis à une contrainte constante.

Lorsqu'un polymère est soumis à un créneau de vitesse de déformation, la contrainte correspondante s'établit avec un certain temps de retard, puis se relaxe à vitesse nulle avec un temps de retard du même ordre de grandeur, caractéristique du matériau à la température considérée, appelé **temps de relaxation**. De même, lorsqu'il est soumis à un échelon de déformation, celui-ci génère une contrainte qui diminue au cours du temps, avec un temps de relaxation, caractéristique du matériau et de la température. Le **module de relaxation**, $G(t)$, est alors défini comme le rapport instantané entre contrainte et déformation (cf. Figure I.2).

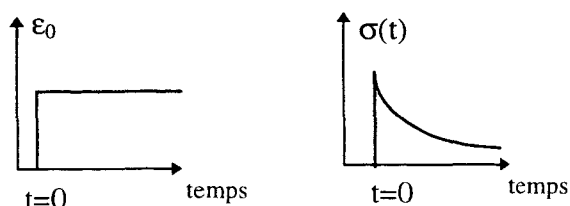


Figure I.2 : Relaxation de la contrainte.

Les temps caractéristiques définis ici sont liés à la masse moléculaire et à sa distribution, ainsi qu'au taux de ramification du polymère. En effet, les chaînes courtes se relaxent plus rapidement que les chaînes longues. De même, à longueur identique, la présence de ramifications tend à bloquer les processus de déformation et de relaxation. Les polymères commerciaux étant polydispersés et plus ou moins branchés, ils ne sont pas caractérisés par un temps de relaxation, mais par un *spectre de temps de relaxation*.

Lorsque le même polymère est soumis à un créneau de contrainte, si son amplitude est suffisamment faible et si les temps sont suffisamment longs, l'évolution de la *complaisance en fluage*, $J(t)$, définie comme le rapport instantané entre déformation et contrainte, atteint un régime stationnaire. L'extrapolation de ce comportement à temps nul permet de définir la *complaisance recouvrable d'équilibre* J_e^0 , caractéristique de l'énergie emmagasinée et sensible à la distribution des masses moléculaires. La suppression brutale de la contrainte appliquée s'accompagne d'une recouvrance partielle et rapide de la déformation, dont l'amplitude est appelée *déformation élastique récupérable* et notée S_r (cf. Figure I.3)

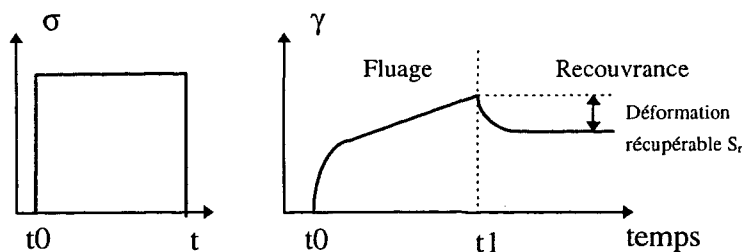


Figure I.3 : Fluage et recouvrance

Soumis à une déformation dynamique sinusoïdale, un solide élastique parfait subira une contrainte, également dynamique et sinusoïdale, en phase avec la déformation imposée. Pour un fluide visqueux parfait, contrainte et déformation seront déphasées de 90° . Pour un polymère, l'angle de déphasage, noté δ , sera compris entre 0 et 90° et appelé *angle de perte*. Une notation complexe permet de définir le *module complexe* G^* du polymère comme le rapport de la contrainte τ^* et de la déformation γ^* complexes, que l'on décompose en parties réelle, G' , caractéristique de l'énergie élastique récupérable, et imaginaire, G'' , caractéristique de l'énergie dissipée par frottements internes. Le rapport de ces deux grandeurs est égal à la tangente de l'angle de perte. De façon analogue, en imposant une vitesse de déformation dynamique sinusoïdale, on peut définir la *viscosité complexe*, η^* , du polymère comme le rapport de la contrainte τ^* et de la vitesse de déformation $\dot{\gamma}^*$ complexes.

Les polymères présentent par ailleurs une particularité de comportement, appelée effet Weissenberg, telle qu'une déformation de cisaillement simple génère, non seulement une contrainte de cisaillement dans le même plan, mais également des contraintes normales. On appelle *première différence de contraintes normales*, notée N_1 , la différence entre la contrainte normale de facette parallèle à la direction du cisaillement et celle de facette

parallèle à la deuxième direction du plan de cisaillement, et **deuxième différence de contraintes normales**, notée N2, la différence entre la contrainte normale de facette parallèle à la deuxième direction du plan de cisaillement et celle de facette perpendiculaire au plan de cisaillement. En général, la première différence de contraintes normales est non nulle et positive, alors que l'amplitude de la deuxième différence de contraintes normale est très nettement inférieure. Pour un polymère et un champ de cisaillement donné, le **nombre de Weissenberg**, We , défini comme le rapport entre la première différence de contraintes normales et deux fois la contrainte de cisaillement, permet de juger de l'importance de l'élasticité du matériau dans le procédé. Si We est très supérieur à 1, l'élasticité sera importante, alors que si We est très nettement inférieur à 1, elle sera négligeable. Le nombre de Weissenberg est aussi égal à la déformation élastique récupérable, S_r , de même qu'au produit entre la contrainte de cisaillement τ et la complaisance élastique d'équilibre J_0^e . De la même façon, le **nombre de Deborah** est un indicateur de l'importance de l'élasticité dans un procédé donné. Il est défini comme le rapport entre le temps de relaxation du polymère et le temps de séjour dans le procédé. S'il est supérieur à 1, l'hypothèse visqueuse n'est plus réaliste.

Un polymère est dit **viscoélastique linéaire**, si la contrainte, pour une température et une fréquence donnée, est proportionnelle à la déformation, ou à la vitesse de déformation. Ce type de comportement est généralement limité aux petites déformations (inférieures à 0,5%) et aux faibles vitesses de déformation, et est donc caractéristique du matériau au repos, ne subissant pas de modification structurale. En cisaillement simple, la forme générale de l'équation constitutive correspondante peut s'écrire:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'$$

où G est une fonction caractéristique du matériau, appelée **module de relaxation**, associée à une histoire mécanique particulière, appelée **expérience de relaxation de contrainte**. Le formalisme mathématique généralement adopté pour expliciter cette fonction s'appuie sur l'analogie entre le comportement viscoélastique linéaire et celui de combinaisons plus ou moins complexes de ressorts (modèles du comportement des solides élastiques parfaits) et d'amortisseurs (modèles du comportement des fluides visqueux idéaux). Ainsi, le **modèle de Maxwell généralisé** est constitué d'une combinaison en parallèle de n ensembles simples (un ressort et un amortisseur en série), et fournit une modélisation réaliste du comportement linéaire des polymères au-dessus de leur température de transition vitreuse. Il peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{cases} \tau = \sum_i \tau_i \\ \tau_i + \frac{\eta_i}{G_i} \frac{d\tau_i}{dt} = \eta_i \dot{\gamma}_i \end{cases}$$

où les η_i sont les viscosités associées à chaque amortisseur, G_i les raideurs associées à chaque ressort, les rapports η_i/G_i , noté θ_i , les temps caractéristiques associés à chaque combinaison élémentaire d'un ressort et d'un amortisseur, appelés temps de relaxation. En augmentant le nombre de paramètres ajustables (en fait le nombre de combinaisons élémentaires), il est possible d'affiner la description du comportement viscoélastique linéaire des polymères fondus. Cependant, en toute généralité, cet objectif ne peut être atteint qu'en intégrant une infinité de motifs élémentaires, donc notamment de temps de relaxation, ce qui peut s'écrire sous la forme:

$$G(t) = \int_0^{\infty} F(\tau) e^{-t/\tau} d\tau$$

où $F(t)$ est la *fonction de distribution des temps de relaxation*. En pratique, on préfère faire intervenir le logarithme du temps, au quel cas, la loi de comportement s'exprime en fonction du *spectre de relaxation du polymère*, défini comme $H(t) = \tau F(t)$, et s'écrit alors sous la forme:

$$G(t) = \int_0^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau)$$

Les modèles viscoélastiques linéaires ne sont plus réalistes dès que les déformations (ou les vitesses de déformation) sont importantes, ce qui est typiquement le cas des écoulements de polymères fondus dans les procédés de mise en oeuvre, car ils ne rendent pas compte de phénomènes caractéristiques tels que la pseudoplasticité par exemple. Il faut alors faire appel à des modèles non linéaires. La littérature en rapporte de nombreux, dont le formalisme mathématique est plus ou moins complexe, mais dont l'utilisation pratique se heurte toujours à l'impossibilité, ou pour le moins à la très grande difficulté, de détermination des paramètres ajustables, et qui n'ont jusqu'ici que prouvé que partiellement leur validité. Ils ne seront pas explicités ici.

I.2. Description et mécanismes générateurs du phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion

Appelé indifféremment "effet Barus" ou "gonflement en sortie de filière", si on se réfère à la littérature anglo-américaine ("die-swell", "post extrusion swelling" ou "puff-up") ou "élargissement de jonc" si on se rapporte à la terminologie allemande "Strangaufweitung"), ce phénomène est propre à l'extrusion des matériaux macromoléculaires et se traduit par l'obtention d'un extrudat dont la section transversale est supérieure à celle de la filière (cf. Figure I.4). En fait, il s'agit d'une manifestation de l'élasticité des polymères fondus [Demay92].

Il peut être caractérisé (cf. Figure I.5) en termes de : gonflement diamétral (augmentation du diamètre extérieur), gonflement massique (augmentation de masse à longueur de paraison ou d'extrudat donnée), gonflement d'épaisseur (augmentation de l'épaisseur de la paraison) [Rosato89] ou gonflement surfacique (augmentation de la section transversale du profilé).

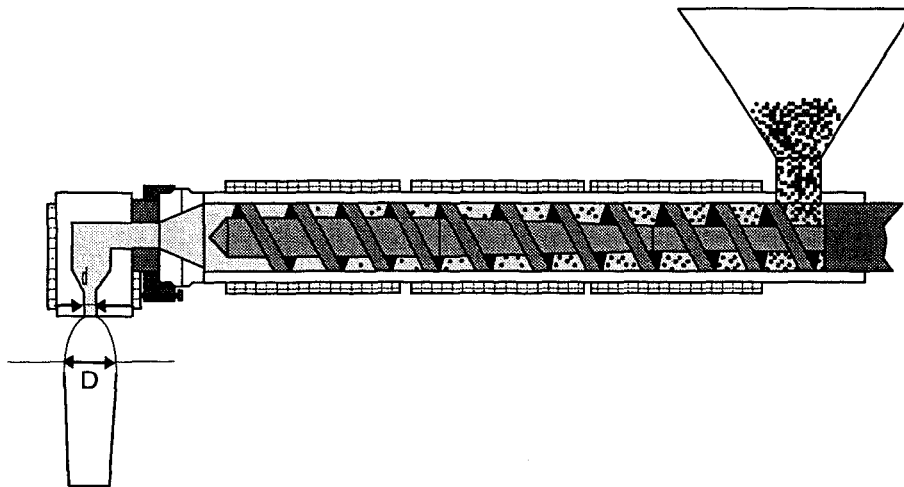


Figure I.4 : Manifestation du gonflement en sortie de filière d'extrusion.

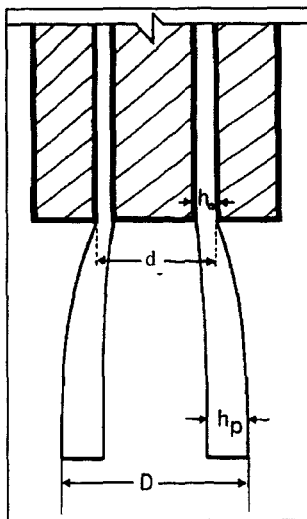


Figure I.5 : Caractérisation du phénomène de gonflement [Avenas96]

Gonflement diamétral	$B_d = D/d$
Gonflement d'épaisseur	$B_{ep} = h_p/h_o$ > h_p : épaisseur de la paraison > h_o : entrefer
Gonflement massique	$B_w = M(L)/\rho_o A_o L$ > M : masse de l'extrudat de longueur L > ρ_o : densité du polymère fondu à température d'extrusion > A_o : section de sortie de la filière
Gonflement surfacique	$B_a = A/A_o$ > A : aire du profilé

Les grandeurs définies précédemment sont différentes mais non indépendantes (cf. Figures I.6 et I.7). Ainsi, en extrusion isotherme de paraisons à parois fines, Orbey [Orbey84] a établi une relation entre gonflements massique (B_w), diamétral (B_d) et d'épaisseur (B_{ep}) sous la forme $B_w = B_d B_{ep}$.

Dans le cas de gonflement isotrope dans le plan perpendiculaire à l'axe de la filière, comme dans les filières droites et convergentes avec un angle d'entrée de 10 degrés, les gonflements diamétral et d'épaisseur sont égaux. L'équation précédente se simplifie en $B_w = B_d^2$ [Orbey84, Henze73, Garcia82].

Kalyon [Kalyon86] quant à lui, a établi une relation entre gonflements diamétral et massique dans le cas de filières droites et convergentes sous la forme $B_w = a B_d$, où a est caractéristique de l'anisotropie des déformations dans les directions radiale et circonférentielle [Orbey84]. En tenant compte de l'hétérogénéité du cisaillement dans l'entrefer de la filière, Gogswell [Gogswell70] a montré que $B_{ep} = B_d^2$, soit que $B_w = B_d^3$.

Dans le cas de filières divergentes ou convergentes d'angle d'entrée de 20 degrés, où l'écoulement est anisotrope, Orbey et Henze [Orbey84] ont montré une bonne concordance des résultats expérimentaux avec la relation $B_w = B_d^4$.

Sur la base d'un calcul de recouvrance élastique correspondant à des capillaires longs et des filières annulaires, Cogswell [Cogswell70] a vérifié la relation $B_{ep} B_d = 0,242 + 0,727 B_S^2$, B_s étant le gonflement surfacique.

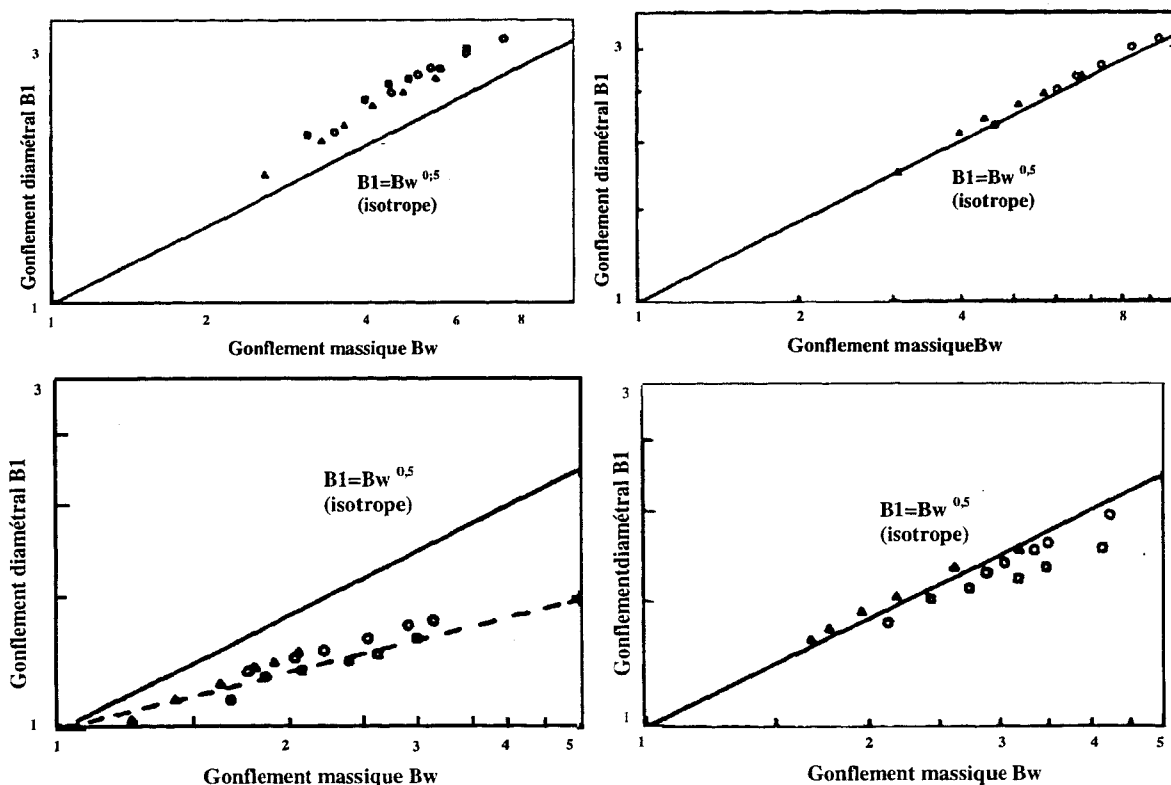


Figure 1.6 : Gonflement massique en fonction du gonflement diamétral sur Pe_{hd} pour diverses géométries de filière en extrusion isotherme. Les caractéristiques des résines 22A (Δ), 27 (\circ) et 29 (\square) figurent tableau 1.3. [Orbey84].

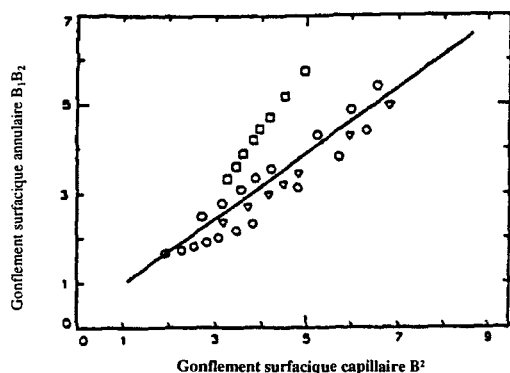


Figure 1.7 : Gonflement surfacique en fonction du gonflement diamétral et d'épaisseur à gradients de vitesse à la paroi identiques pour trois Pehd (▽, ○ et ◇ à 170°C) et un polypropylène (□ à 170°C) en extrusion isotherme NB : La droite correspond à la relation de Cogswell : $B_w = B_1.B_2 = 0,24 + 0,73B_2$ [Cogswell70].

D'un point de vue structural, le gonflement résulte d'une désorientation des macromolécules orientées en amont et dans la filière. D'un point de vue rhéologique, il correspond à une recouvrance partielle des déformations élongationnelles imposées lors de l'écoulement [Han76].

Il s'agit d'un phénomène progressif, qui se révèle en partie instantané et en partie différé. Le gonflement maximal peut ainsi être atteint au bout de temps longs (voisins d'une heure) dans certains cas [Wissbrun89, Colin85]. La distance à laquelle le gonflement maximal est observé dépend de la vitesse de l'écoulement ainsi que du temps de relaxation du polymère. La figure I.8 illustre parfaitement l'évolution du diamètre d'un jonc après extrusion. Le gonflement est en partie instantané, mais varie encore dix secondes après la sortie de la filière (région de recouvrement lent).

Un fluide newtonien gonfle (cf. Figure I.9), mais dans des proportions relativement faibles et stables de l'ordre de 12% [Avenas96]. Pour des nombres de Reynolds élevés (cf. Figure I.9) le gonflement décroît et peut être négatif [Duveau91, Seriai91, Middleman77].

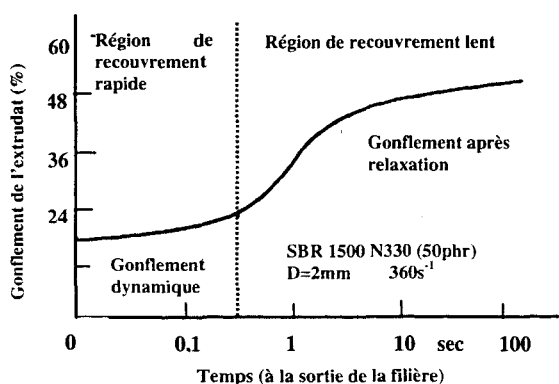


Figure 1.8 : Evolution en fonction du temps du gonflement en sortie de filière après extrusion [Colin85].

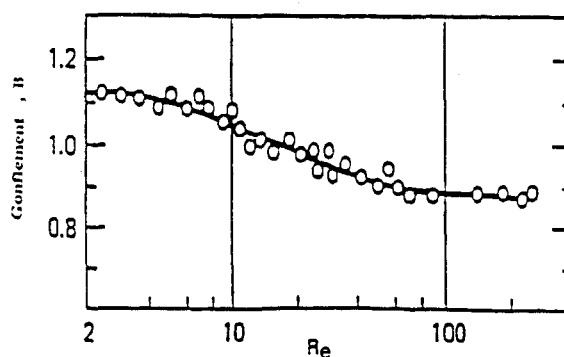


Figure 1.9 : Variation du gonflement en fonction du nombre de Reynolds pour divers fluides Newtoniens [Seriai91].

Pour les liquides polymériques (polymères fondus ou en solution), on observe un gonflement toujours supérieur à un, pouvant atteindre 300%, voire 800% dans le cas de l'extrusion d'alliages de polymères [Leblanc74, Yang87].

Au cours des années, de nombreuses études expérimentales et/ou théoriques ont été entreprises afin de préciser les origines physiques de ce comportement particulier. Aujourd'hui, il est établi qu'il résulte de l'élasticité des polymères associée à trois mécanismes fondamentaux.

- La modification de la dimension de l'écoulement (D/d) peut tout d'abord être associée à une **recombinaison du profil des vitesses** en sortie de filière (cf. Figure I.10) : passage d'une répartition parabolique à un champ de vitesses uniforme [Avenas96], qui impose l'existence d'une composante radiale de la vitesse. Ce mécanisme est la seule origine du gonflement limité des liquides purement visqueux. L'ordre de grandeur de cet effet est de l'ordre de 11%.

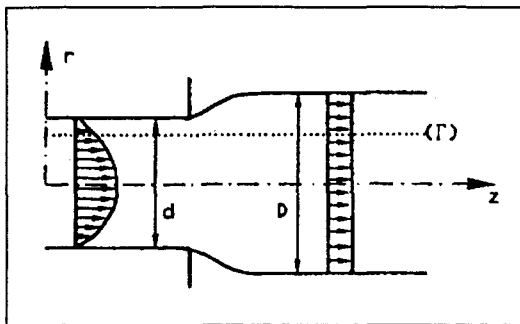


Figure I.10 : Recomposition du profil des vitesses en sortie de filière [Avenas96].

- Le passage d'une section large à une section étroite (du fourreau vers la filière) se traduit par une déformation élongationnelle du polymère, donc par la génération d'une contrainte élongationnelle d'entrée qui, compte tenu de la viscoélasticité du matériau, pourra se relaxer, entièrement, partiellement ou pas du tout, lors de son séjour dans l'outillage. Cette contrainte engendrera, lors de la sortie à l'air (correspondant à la suppression de l'état de déformation) une recouvrance élastique plus ou moins complète entraînant un gonflement (cf. Figure I.11). On parle alors **d'effet mémoire**. Celui-ci ne se manifeste pas dans le cas des liquides Newtoniens dont les temps de relaxation sont extrêmement faibles, voire nuls, et en tout cas inobservables. Les temps caractéristiques des matériaux macromoléculaires sont beaucoup plus longs (de 10^{-4} à 10^2 secondes); le phénomène de gonflement associé à l'effet mémoire devient alors significatif.

On voit là l'intérêt pratique du nombre de Deborah. S'il est très nettement inférieur à un, le temps de relaxation est négligeable par rapport au temps de séjour dans le procédé, la contrainte élongationnelle d'entrée a donc le temps de se relaxer totalement lors du passage dans la filière; la recouvrance de la déformation lors de la sortie à l'air sera nulle ou négligeable, l'élasticité du matériau n'a pas de conséquence en terme de gonflement. A l'inverse, si ce nombre adimensionnel est très supérieur à un, le temps de relaxation du

polymère est nettement plus important que son temps de séjour dans l'outillage, la contrainte élongationnelle d'entrée n'est que partiellement relaxée lors de l'écoulement en filière; lorsqu'elle cesse d'être appliquée (sortie à l'air), la recouvrance élastique de la déformation génère un gonflement significatif.

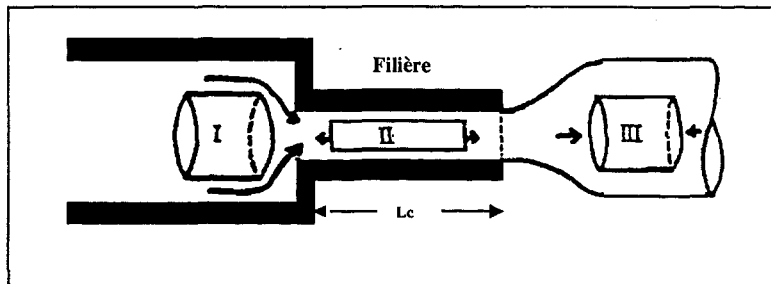


Figure I.11 : Effet mémoire.

- I. Déformation élongationnelle
- II. Déformation dans la filière
- III. Après cessation de la contrainte, l'élément de matière subit le phénomène de recouvrance élastique [Seriai91].

• L'écoulement en filière est un écoulement de cisaillement simple. Il génère, uniquement dans le cas de matériaux viscoélastiques, non seulement des contraintes de cisaillement mais également des contraintes normales (cf. § I.1). La suppression des contraintes en sortie de filière donne donc lieu à une recouvrance élastique plus ou moins complète et rapide. La recouvrance de la déformation de cisaillement ne génère pas de gonflement puisqu'elle ne correspond qu'à un glissement des couches de polymère dans l'axe de la filière. En revanche, les déformations élongationnelles, et notamment celles correspondant à la première différence de contraintes normales puisque la deuxième est très faible voire négligeable, est génératrice d'une modification diamétrale de l'extrudat (cf. Figure I.12). Ce mécanisme est appelé *relaxation de la première différence de contraintes normales*.

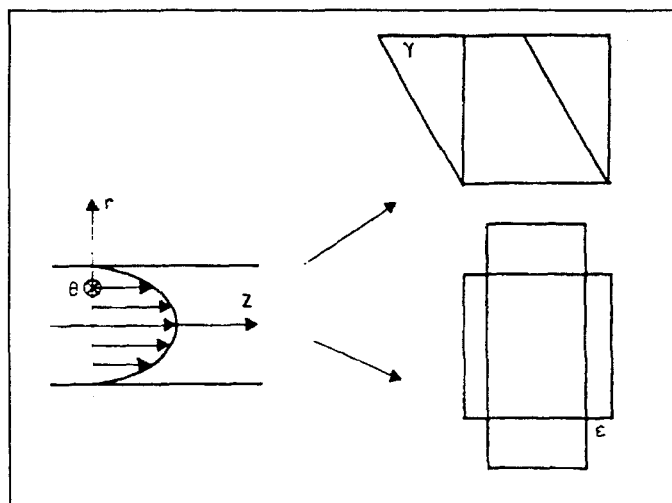


Figure I.12 : Recouvrance élastique des différences de contraintes normales [Avenas96].

I.3. Méthodes de quantification et procédures associées

La mesure du gonflement en sortie de filière d'extrusion est simple dans son principe, puisqu'il suffit de comparer les dimensions de l'extrudat à celles de l'outillage. En pratique,

cette quantification s'avère délicate, et l'obtention de données expérimentales fiables et reproductibles n'est possible que moyennant l'utilisation de procédures strictes et rigoureuses. Par ailleurs, les mécanismes mis en jeu ne sont pas instantanés, le gonflement peut donc être plus ou moins différé. De plus, d'autres mécanismes, notamment liés aux effets de la gravité, des étirages divers et du refroidissement, peuvent en pratique interférer avec le gonflement pur. On propose donc ici une analyse critique des diverses méthodes de quantification proposées dans la littérature, en s'attachant à en préciser les procédures expérimentales et les mécanismes pris en compte pour identifier celles qui permettent d'isoler les mécanismes de gonflement pur des divers mécanismes perturbateurs. L'objectif final est de sélectionner deux techniques, associées à des procédures expérimentales spécifiques, aptes à quantifier sans ambiguïté d'une part le gonflement instantané à l'air, d'autre par le gonflement d'un extrudat relaxé des contraintes de toute nature, générées lors de la mise en oeuvre.

I.3.1. Méthodes de mesure du gonflement

Au cours du temps et en fonction des progrès scientifiques et technologiques, diverses méthodes de quantification du gonflement en sortie de filière d'extrusion ont été utilisées. Ne seront présentés que ici les principes généraux ainsi que les grandeurs mesurées et les précisions, les avantages et les inconvénients respectifs des méthodes, des plus simples aux plus complexes présentées dans la littérature.

La méthode la plus simple en termes d'instrumentation et de manipulation consiste en la mesure au *micromètre* du diamètre de l'extrudat refroidi [Huang80]. Cette méthode ne nécessite pas d'appareillage spécifique. Cependant, des problèmes de distorsion de l'extrudat dus au refroidissement (on observe des variations importantes de diamètre sur toute la longueur de l'extrudat) ne permettent pas l'obtention de données fiables.

La technique de quantification du gonflement la plus utilisée en extrusion soufflage est celle du *pinch-off* [Wilson70, Henze73, Kalyon86] développée par Sheptak et Bayer [Sheptak65]. Elle consiste à peser et à mesurer (en largeur et épaisseur) des segments d'extrudat de longueur donnée et nécessite l'utilisation d'un moule à couteaux (*pinch-off mold*) emprisonnant le polymère et le divisant en segments de 1 inch grâce à son profil en dents de scie (figure I.13) [Ajroldi78]. Le gonflement massique est alors calculé par :

$$B_w = \frac{4W_i}{\pi d^2 L \rho}$$

W_i représente le poids du segment d'extrudat de longueur L et ρ est la densité à température d'extrusion du polymère étudié.

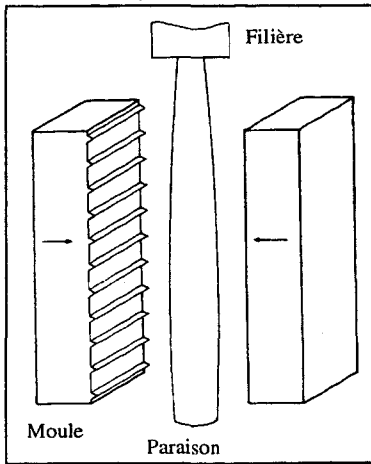


Figure 1.13 : Moule à couteau utilisé pour la méthode du pinch-off [Ajroldi78].

Cette méthode, qualitative, a été largement critiquée [Kalyon86] :

- les mesures sont toujours réalisées sur des extrudats refroidis et éventuellement cristallisés;
- elle ne garantit ni la continuité spatiale des mesures (perturbées par le refroidissement et la distorsion générée par la coupe) ni leur continuité temporelle (le temps n'est pas déterminé avec précision);
- elle ne permet pas d'obtenir des valeurs expérimentales précises [Garcia92, Orbey84, Kalyon86].

Kaiser [Eggen94-96a-96b, Dirrado92, Kamal81, Kaiser91] a mis au point, mais non validée par comparaison avec une autre méthode, une technique de mesure du gonflement diamétral et d'épaisseur par *caméra* associée à un traceur imprimant régulièrement des marques sur l'extrudat à sa sortie de la filière (cf. Figure I.14). L'utilisation de cette méthode suppose que le débit de sortie est rigoureusement stable. Un programme informatique détermine alors la distance séparant deux marques successives. Le diamètre de l'extrudat est mesuré par un système de traitement d'images et permet d'estimer le gonflement d'épaisseur par les relations :

$$\begin{cases} Q = \pi z [R^2 - (R - h)^2] \\ Q = \frac{q t}{\rho} \\ h = R - \sqrt{R^2 - \frac{q t}{\pi \rho z}} \end{cases}$$

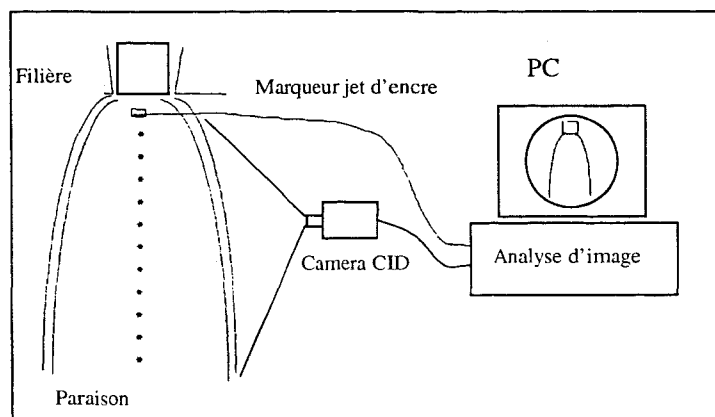


Figure 1.14 : Schéma du montage expérimental de Kaiser [Eggen94, 96a, 96b]

où Q est le volume compris entre deux marques, R le rayon de l'extrudat, h son épaisseur, z la distance entre deux marques, ρ la masse volumique du polymère.

La précision de la mesure est limitée par [Eggen94] :

- la légère déformation de la paraison due à la coupe qui affecte la précision de la détermination de l'épaisseur;
- la résolution de l'image qui conditionne la précision et la reproductibilité des mesures;
- l'hypothèse de densité constante, de même que le choix de sa valeur, qui conduisent à une erreur systématique sur la détermination du gonflement, de l'ordre de 2,5%, pouvant être automatiquement corrigée par informatique.

Le diamètre d'un extrudat peut être déterminé par projection de *photographies* et mesures manuelles [Sheptak65]. Cette technique est peu employée car fastidieuse.

En milieu industriel, la mesure du diamètre de l'extrudat est généralement réalisée par *micrométrie laser à balayage* [Walker92, Colin85]. Le jonc intercepte un faisceau laser. L'ombre portée est mesurée électroniquement et transformée en tension continue. Cette technique permet la détermination du gonflement instantané mais interdit l'utilisation de tout appareillage périphérique, notamment d'une enceinte thermostatée.

Enfin, Seriai [Seriai91] a mis au point une *technique* dite "*électro-optique*" légèrement différente, faisant intervenir un dispositif optique à diodes photosensibles (cf. Figure I.15) dans laquelle la source lumineuse est fournie par une lampe halogène et l'ombre mesurée par des cellules photovoltaïques.

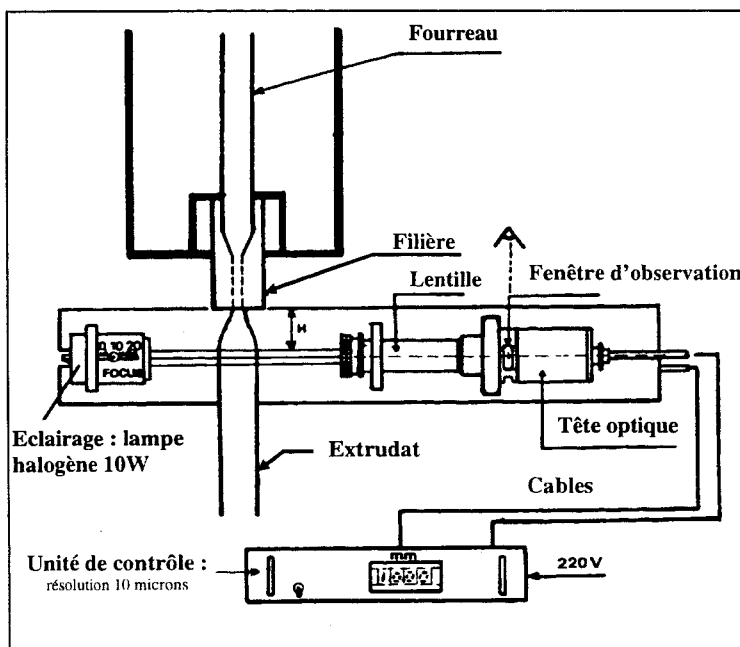


Figure I.15 : Schéma du dispositif expérimental du gonflement diamétral par méthode électro-optique [Guillet91, Kim95, Seriai91].

En conclusion, on peut noter que les méthodes de mesures du gonflement en sortie de filière sont nombreuses et font appel à des techniques très diverses et plus ou moins complexes. La mesure du gonflement massique nécessite l'utilisation de la méthode du pinch-off, peu précise mais très utile pour comparer qualitativement le comportement de différents polymères. La mesure précise et fiable des gonflements diamétral, d'épaisseur et surfacique nécessite l'utilisation de techniques plus sophistiquées. Le tableau I.1 synthétise les avantages et les inconvénients de chaque méthode présentée.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Pinch-off	Facilité d'utilisation Faible coût Peu de montage	Méthode qualitative peu précise
Micromètre	Facilité d'utilisation Faible coût Pas de montage	Méthode peu reproductible et difficilement fiable
Caméra	Meilleure précision que les méthodes précédentes	Problèmes éventuels de contraste et acquisition d'une caméra relativement sensible
Photographie	Mêmes remarques que pour la méthode de la caméra	Problèmes éventuels de contraste Coût élevé d'un appareil sensible et automatique Lourdeur du dépouillement
Laser	Très bonne précision. Bonne reproductibilité. Fiable Facilité d'utilisation	Coût élevé de l'appareil
Méthode de Sériai	Conclusions identiques au laser	Lourdeur de l'appareillage

Tableau I.1 : Comparaison des avantages et inconvénients respectifs des différentes méthodes disponibles de mesure du gonflement.

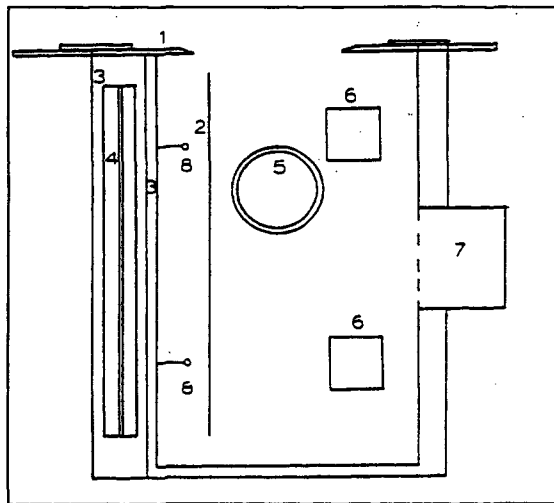
1.3.2. Procédures expérimentales

La méthode de mesure détermine certes la grandeur observée (gonflement massique, diamétral, d'épaisseur ou surfacique), mais la procédure expérimentale conditionne l'état de l'extrudat soumis à examen et n'est donc pas sans conséquences sur les valeurs mesurées. Le problème le plus important auquel se heurte la reproductibilité des mesures concerne la relaxation des contraintes après l'extrusion. En général lorsque le polymère émerge de la filière, le retour à l'état initial de couplage des chaînes n'est pas atteint immédiatement, par suite de l'importance des temps de relaxation. La distance à laquelle se produit le gonflement maximum dépend de la vitesse d'écoulement du fluide, ainsi que d'un "temps de recouvrement" ou temps de relaxation caractéristique du polymère. C'est pourquoi sont présentés ici, les divers modes opératoires utilisables. On s'attachera à préciser, dans chaque cas, les mécanismes isolés ou pris en compte.

En extrusion à l'air, le gonflement peut être déterminé indifféremment par la méthode du "pinch-off", la micrométrie mécanique ou toute autre méthode sans contact (caméra, photo, électro-optique). Dans ce cas, la recouvrance élastique est partielle, le refroidissement peut être significatif et l'extrudat peut éventuellement cristalliser [Yang96, Utracki75, White76]. De plus, les effets de la gravité sont systématiquement présents [Wilson70, Henze73].

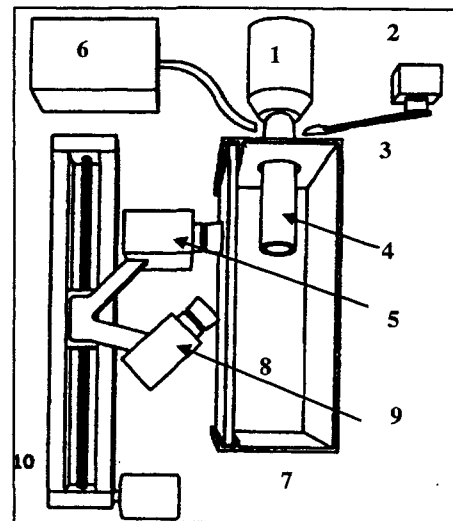
Après extrusion, une **trempe de l'extrudat à l'air suivie d'un conditionnement dans une huile de silicone à température d'extrusion**, permet la relaxation des contraintes internes de toute nature générées lors de la mise en oeuvre. L'extrudat peut alors être mesuré, par micrométrie mécanique ou sans contact (par laser, vidéo ou photographie [White76, Yang87, Macosko94], ou pesé. Mendelson et Finger [Mendelson75] ont ainsi soumis des extrudats de polyéthylène à une trempe puis à un recuit de 15 minutes à 150°C dans une huile de silicone de densité équivalente à celle du polymère et ne provoquant ni distorsion ni dissolution, de façon à obtenir des échantillons relaxés de toutes leurs contraintes internes. Le jonc atteint ainsi des valeurs de gonflement d'équilibre dans un temps suffisamment court pour que la distorsion due aux tensions de surface soient négligeables. Le diamètre de l'extrudat est mesuré à froid, et le gonflement isotherme d'équilibre B_{eq} calculé en tenant compte d'une correction de densité à température d'extrusion, de sorte que $B_{eq} = \frac{D}{d} \sqrt[3]{\rho V_T}$, où D est le diamètre de l'extrudat, d celui de la filière, ρ la masse volumique du polymère à température ambiante de mesure et V_T son volume spécifique à température d'extrusion [Leblanc74].

L'extrusion en enceinte climatique thermostatée à température d'extrusion (cf. Figure I.16) permet également de relaxer les contraintes de refroidissement après transformation et de contrôler l'effet de reconditionnement. Le diamètre de l'extrudat peut être déterminé par photographie [Orbey84] ou par vidéo [Swan91]. Les effets gravitationnels et les tensions interfaciales sont cependant significatifs [Yang87, Utracki75]. Cette procédure permet en effet de mettre en évidence l'aptitude au fluage sous l'effet de la gravité des polymères. L'appareillage mis au point par Swan [Swan91] permet la détermination des gonflements diamétral et d'épaisseur pour diverses distances depuis la filière, en fonction du temps, grâce à l'utilisation de deux caméras montées sur ascenseur de sorte que l'épaisseur (en vue de dessous) de la paraison soit filmée par la caméra inférieure alors que son extrémité (donc son épaisseur) soit enregistrée par la caméra supérieure (cf. Figure I.17).



- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1. Couvercle isolé | 5. Fenêtre éclairée |
| 2. Règle | 6. Chauffage |
| 3. Amiante | 7. Ouverture |
| 4. Verre en Pyrex | 8. Thermocouple |

Figure 1.16 : Enceinte climatique mise au point par Orbey [Orbey83].



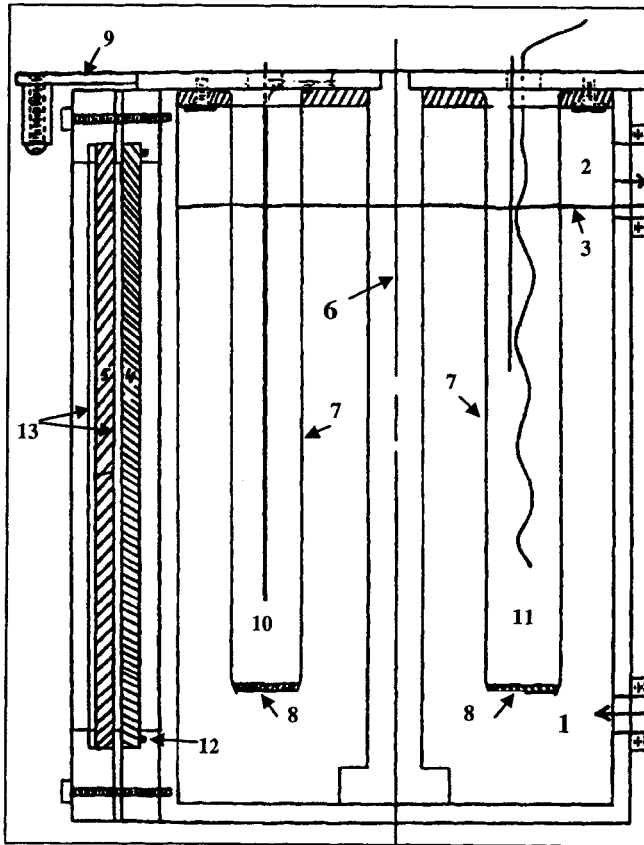
- | | |
|---|--|
| 1. Filière | 6. Fibre optique |
| 2. Moteur | 7. Four |
| 3. Bras et couteau | 8. Vitres en Pyrex |
| 4. Paraison | 9. Caméra enregistrant le gonflement d'épaisseur |
| 5. Caméra filmant l'extrémité de l'extrudat | |

Figure 1.17 : Appareillage de mesure du gonflement avec deux caméras [Swan91].

Le gonflement réel ("pure swell") d'un échantillon totalement relaxé de toute contrainte, ne subissant aucune force gravitationnelle, nécessite la mise au point d'une procédure spécifique : *l'extrusion isotherme en bain d'huile thermostaté à température de transformation* et l'observation de l'extrudat pendant un temps long (de l'ordre de 40 minutes) par une technique sans contact (vidéo ou photographie) [Utracki75].

Le montage expérimental imaginé par Utracki est constitué d'un caisson en acier inoxydable équipé d'une circulation d'huile chaude et muni d'une fenêtre de visualisation, contenant six tubes de verre dans lesquels tombent les extrudats. Il est fermé d'un couvercle muni de six trous et de six paires de ciseaux (cf. Figure I.18). Dès le début de l'extrusion l'enregistrement par caméra ou photographie est déclenché. L'extrudeuse est stoppée lorsque la longueur du jonc est voisine de 10 centimètres. Le diamètre de celui-ci est alors observé pendant une quinzaine de minutes. La méthode permet de mettre clairement en évidence le caractère différé du gonflement (cf. Figure I.19). On distingue en effet trois zones spécifiques : un gonflement rapide (a), une contraction générée par la différence entre la température du bain et celle de la tête d'extrusion (b), puis une zone d'équilibre (c). Utracki montre que le temps de recouvrance élastique est à peu près égal à quarante fois le temps de relaxation du matériau. Dans ce cas particulier, le temps de relaxation du polymère étant inférieur à une seconde, le temps nécessaire pour atteindre le régime d'équilibre est inférieur à quarante secondes, pendant lesquelles le processus de contraction (b) s'établit. Utracki détermine alors les valeurs de gonflement isotherme d'équilibre en appliquant un coefficient

correcteur de l'influence de la différence de température entre le bain et la tête de l'outillage. Il montre ainsi figure I.20 une bonne corrélation entre les valeurs de déformation récupérable calculées à partir du gonflement d'équilibre (ICR) par l'équation de Tanner : $S_r^2 = 2(B_{\text{expérimental}}^6 - 1)$ et celles obtenues au moyen d'un rhéomètre Weissenberg (WR).



- 1. Entré du liquide
- 2. Sortie du liquide
- 3. Niveau du liquide
- 4. Joint
- 5. Verres en Pyrex
- 6. Axe central
- 7. Tubes en Pyrex
- 8. Grille en acier inoxydable
- 9. Couteaux
- 10. Extrudat
- 11. Thermocouple et barre de calibration
- 12. Joint en Vyton
- 13. Amiante

Figure I.18 : Appareillage de mesure de gonflement par la méthode du bain d'huile [Utracki75].

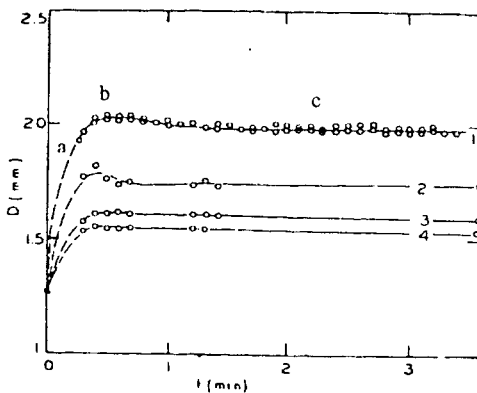


Figure I.19 : Evolution du diamètre d'un jonc de PS extrudé à 190°C. Temp. bain : 125°C. Les vitesses de cisaillement sont numérotées de 1 à 4 pour : $\log \text{vit} = 2,96; 2,26; 1,96$ et $1,66$.

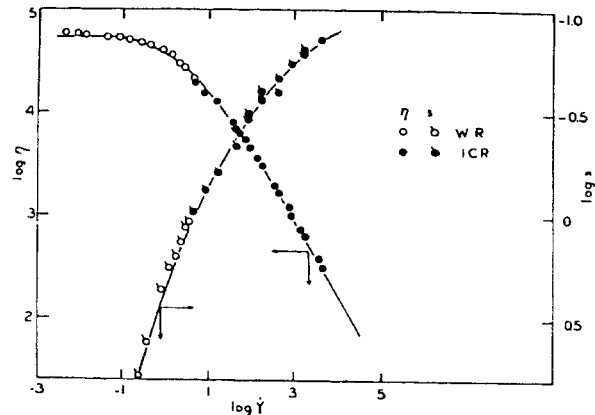


Figure I.20 : Viscosité et déformation récupérable du PS en fonction de la vitesse à 190°C.

Cette procédure expérimentale a ensuite été utilisée par Orbey [Orbey83] pour l'étude de divers polyéthylènes lors de leur écoulement dans des filières de géométrie différente. Celui-ci montre que 60 à 80% du gonflement maximal sont obtenus lors des cent premières secondes d'essai suivant le polymère et la géométrie de filière utilisés, le gonflement maximal étant atteint au bout de 5 à 8 minutes.

Koopmans a modifié le dispositif expérimental original d'Utracki [Koopmans92]. Il n'utilise en effet qu'un seul tube en verre, mais la forme en J de celui-ci permet à l'extrudat d'évoluer dans un milieu non perturbé par la circulation du fluide caloporteur et d'être extrait facilement après essai.

Il s'agit en fait de la seule méthode permettant la détermination du gonflement d'un jonc relaxé de toutes ses contraintes, mais elle présente cependant un certain nombre d'inconvénients :

- en raison de son encombrement, le dispositif expérimental ne peut être installé sur toutes les extrudeuses;
- une forte dispersion des mesures en raison de l'indice de réfraction de l'huile générée par convection naturelle;
- la densité de l'huile utilisée doit être proche de celle du polymère à température de transformation;
- le polymère doit être thermiquement stable et insoluble dans l'huile.

En pratique, trouver des huiles supportant sans dégradation des températures élevées, ayant une densité compatible avec celle des polymères à étudier et présentant les caractéristiques d'inertie vis-à-vis de ces matériaux se révèle difficile.

La figure I.21 montre l'incidence de la procédure expérimentale utilisée sur les valeurs mesurées du gonflement. Les valeurs maximales sont obtenues en extrusion isotherme (les contraintes internes générées lors de la mise en oeuvre ayant été relaxées), les plus basses en extrusion à l'air suivie d'une mesure par micrométrie mécanique (les contraintes internes ayant été figées lors du refroidissement). L'extrusion isotherme en bain d'huile permet, de plus, de minimiser les effets de la gravité et des étirages. Les résultats publiés dans la littérature doivent donc être examinés prudemment et leur analyse doit tenir compte du mode opératoire adopté. Le tableau I.2 résume ainsi les avantages et inconvénients de chaque procédure présentée.

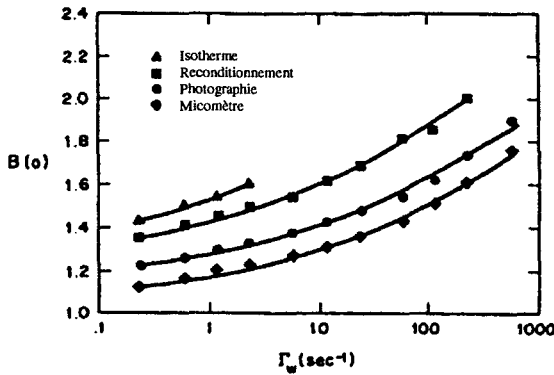


Figure I.21 : Comparaison de différentes méthodes de mesure du gonflement d'un Pehd extrudé à 180°C sur rhéomètre capillaire équipé d'une filière capillaire ($\Phi = 8 \text{ mm}$, $L/D = 5$) (1) photographie dans un bain thermostaté, (2) reconditionnement à 160°C dans huile silicone, (3) photographie après extrusion à l'air, (4) mesure au micromètre [White76].

Modes opératoires	Avantages	Inconvénients
Extrusion à l'air	Pas de montage spécifique	Problème de figeage des contraintes, retrait, cristallisation, influence de la gravité.
Conditionnement dans l'huile	Figeage puis relaxation des contraintes dues au refroidissement, à l'élongation et au cisaillement	Présence d'effets de gravité Mesure au micromètre : fiabilité?
Enceinte climatique	Minimise les effets de refroidissement Permet une recouvrance élastique totale	Influence de l'effet de gravité Tension interfaciales
Bain thermostaté	Minimise les effets de gravité, tensions interfaciales, contraintes de refroidissement Permet une recouvrance élastique totale	Lourdeur de l'appareillage

Tableau I.2 : Comparaison des différents modes opératoires proposés dans la littérature.

I.3.3. Conclusion

Simple dans son principe, la détermination pratique du gonflement en sortie de filière d'extrusion est délicate, d'autant plus difficile que les mécanismes associés à l'élargissement du jonc ne sont pas les seuls à déterminer les dimensions finales de l'extrudat. Les effets de gravité et d'étirement, de refroidissement et de cristallisation, peuvent être en effet, suivant les procédures expérimentales adoptées, significatifs [Sheptak65, Diraddo92]. On ne peut obtenir de résultats fiables et reproductibles que moyennant l'utilisation d'une méthodologie stricte et rigoureuse. Ainsi, le gonflement diamétral instantané à l'air peut être déterminé par diverses méthodes, la micrométrie laser étant cependant la plus fiable, la plus reproductible et la plus simple justifiant son utilisation en milieu industriel. La détermination du gonflement d'un extrudat libéré des différentes contraintes générées lors de la mise en oeuvre et isolé des effets de la gravité, des étirements et du refroidissement avec ou sans cristallisation, n'est accessible qu'en extrusion isotherme, associée à une mesure dimensionnelle sans contact (caméra ou photographie).

I.4. Paramètres d'influence

Le gonflement exceptionnellement élevé des polymères en sortie de filière d'extrusion est lié essentiellement à leur viscoélasticité (cf. § I.2). Il est donc certes influencé par la nature, la structure et la composition de ces matériaux, mais également par les paramètres géométriques et technologiques de l'écoulement. C'est pourquoi, ces différents aspects seront analysés ici.

I.4.1. Paramètres liés aux matériaux

Compte tenu des mécanismes générateurs du gonflement en sortie de filière d'extrusion, il est naturel de s'intéresser à l'influence des *caractéristiques rhéologiques* (images intégrales de la structure) telles que viscosités de cisaillement et élongationnelle, modules de perte et de conservation, première différence de contraintes normales et temps de relaxation, sur l'amplitude du phénomène (cf. Figure I.22).

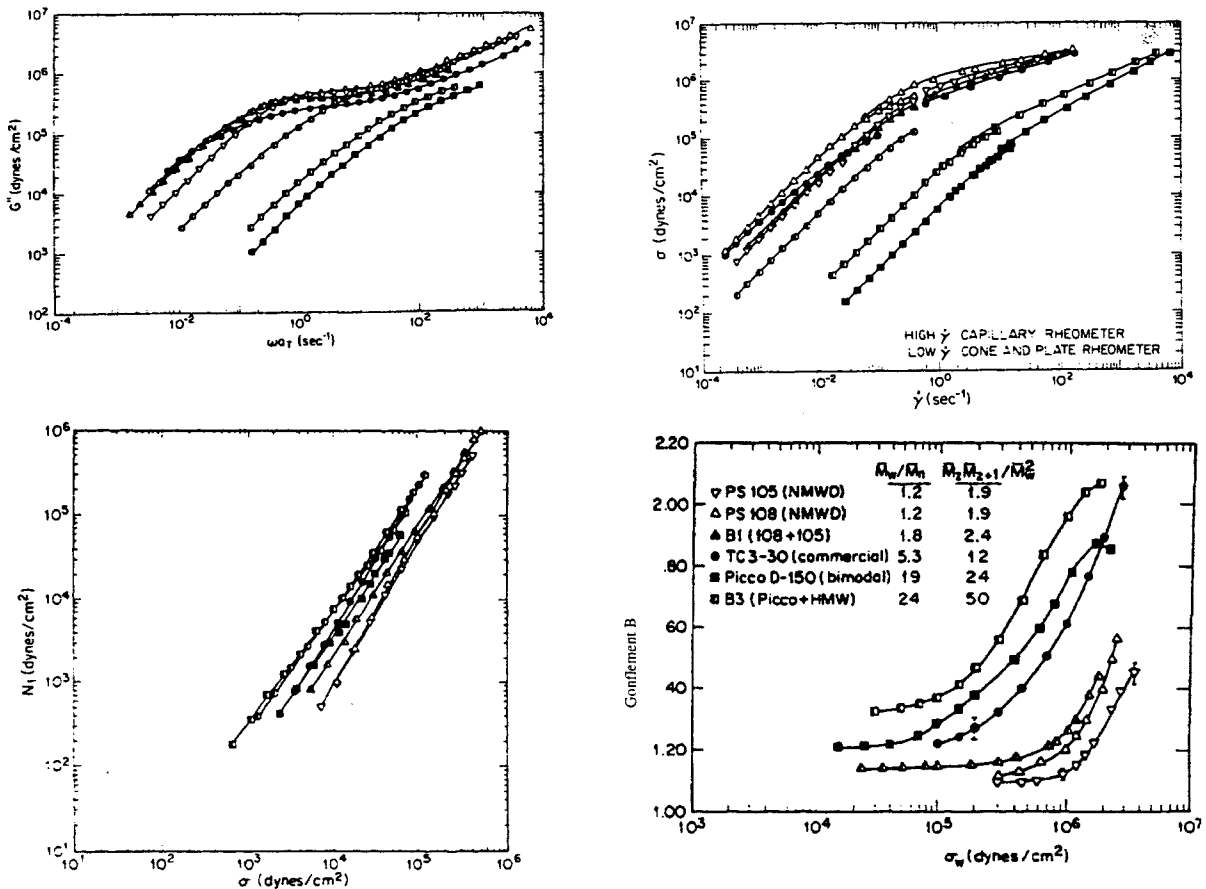


Figure I.22 : Influence des caractéristiques rhéologiques des polymères sur le gonflement en sortie de filière- Cas particulier d'un polystyrène extrudé à l'air; le diamètre de l'extrudat étant mesuré en extrusion isotherme [Racin79].

Cependant, Miller [Miller75], puis Garcia-Rejon, Racin et Orbey [Garcia86, Racin79, Orbey83] n'ont pas pu établir de corrélation directe entre élargissement de jonc et caractéristiques rhéologiques. Il semblerait néanmoins qu'une viscosité importante [Orbey83] ou une première différence de contraintes normales élevée [Avenas96], caractéristique d'une élasticité marquée, corresponde à un gonflement important. Le problème réside alors en la détermination expérimentale de cette première différence de contraintes normales dans une gamme de vitesses de cisaillement réaliste. La rhéométrie rotationnelle cône-plan est en effet, en pratique, limitée à des gradients de vitesse de 10 s^{-1} , alors que l'extrusion industrielle correspond à des vitesses de cisaillement comprises entre 10 et 10^3 s^{-1} .

Les *paramètres structuraux* (masse moléculaire et polydispersité) déterminent les propriétés rhéologiques des polymères, donc leur gonflement en sortie de filière d'extrusion. Cependant, l'analyse de la bibliographie ne permet pas de dégager de tendances bien établies, les résultats présentés étant souvent contradictoires [Leblanc74, Racin79, Wissbrun94].

Ainsi, Orbey [Orbey83] ne parvient pas à établir de relation nette entre masse moléculaire et gonflement. Bien que les polymères étudiés présentent des masses moléculaires voisines, leurs gonflements d'épaisseur et diamétraux sont nettement différents [Orbey83, Garcia81-82-92] et aucune hiérarchie ne se dégage des résultats présentés; les polymères de masses moléculaires élevées et fortement polydispersés ayant cependant les gonflements minima, quelles que soient les vitesses de cisaillement et les géométries de filières utilisées (cf. Figure I.23). Ces résultats sont confirmés par ceux de Mendelson et Finger [Mendelson75] sur des polyéthylènes haute densité. Ces auteurs insistent néanmoins sur l'importance de prendre en compte l'ensemble de la distribution de masses moléculaires.

Résine	Densité	IF (g/10mn)	M _w (Dalton)	M _n (Dalton)	IP
22A	0,96	0,70	119057	11660	10,2
27	0,962	0,72	107615	15747	6,8
29	0,96	0,8	104411	16329	6,4

Tableau I.3 : Caractéristiques des polymères.

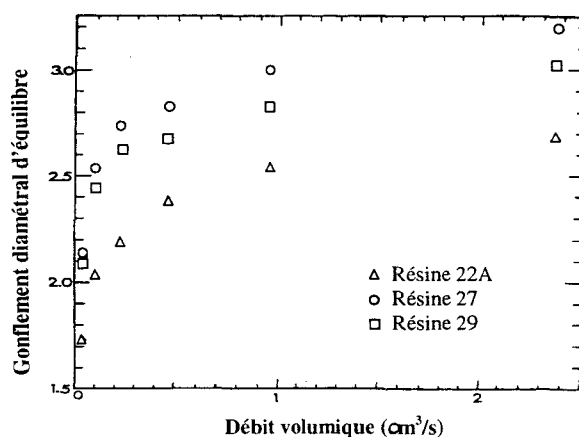
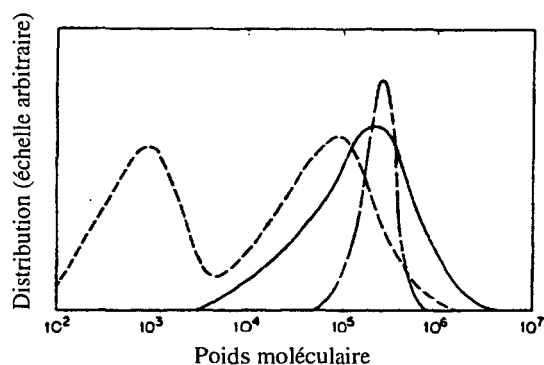


Figure I.23 : Incidence des paramètres structuraux sur le gonflement diamétral de divers polymères [Orbey83].

D'autres auteurs [Graessley70, Gomez86, Racin79, Senez91, Vlachopoulos81, Shroff76] rapportent en revanche des tendances inverses. Ainsi, Racin montre que le gonflement de divers polystyrènes augmente avec leur masse moléculaire moyenne et leur indice de polydispersité (cf. Figure I.24). Les polymères largement distribués possèdent toujours une quantité non négligeable de très longues molécules ($> 10^6$ g/mole) caractérisées par des temps de relaxation longs, responsables d'une élasticité et donc d'un gonflement important. Plus la distribution du polymère est large, plus le gonflement est élevé [Seriai91, Benoît70, Duveau91]. Ces résultats sont confirmés par ceux de Fleissner [Fleissner73] obtenus sur du polyéthylène haute densité mélangé à une faible part (0,1%) de polyéthylène à très haute masse moléculaire, GUR et K36, (cf. Figure I.25). Par ailleurs, Racin montre (cf. Figure I.24) que la présence d'une fraction de très basse masse moléculaire correspond à un gonflement très important [Racin79].

Nom	M_w (Dalton)	IP	Source ou description
TC 3-30	306000		Shell Chemical Co.
Piccolastic D150	77000	21,7	Hercules Corp.
PS 108 (étroite)	276000	1,3	Dow Chemical Co.
PS 105 (étroite)	174000	1,3	Dow Chemical Co.
B1 (Blend)	185000	1,8	Mélange de 40%pds de PS108 et 60%pds de PS105
B3 (Blend)	85700	23,5	Mélange de 90%pds de Picco D130 et 10%pds de Pehd haute M_w

Caractéristiques des résines testées



Distribution de masse moléculaire de divers PS :
— TC3-30; — - PS-108;
— PicoD-150 [Racin79].

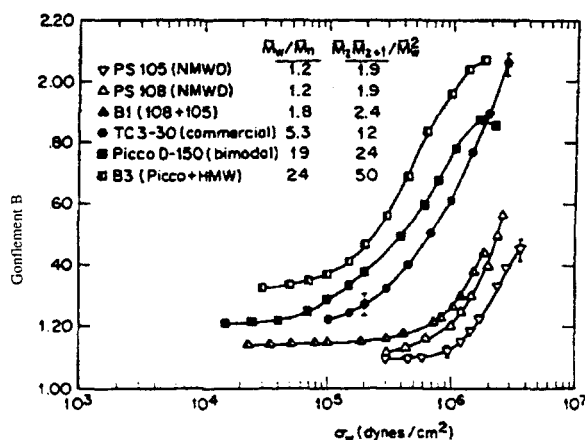


Figure I.24 : Incidence des paramètres de structure sur le gonflement de divers polystyrènes [Racin79] - Mesures effectuées sur rhéomètre capillaire ($L/D = 44$) en enceinte climatique.

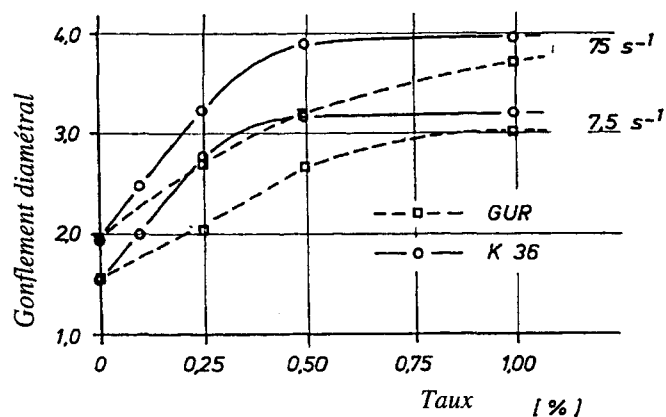


Figure 1.25 : Influence du taux de haut masse moléculaire sur le gonflement de jonc en PE [Fleissner73].

Swan mesure, sur du polyéthylène haute densité, un gonflement maximal pour un indice de polydispersité intermédiaire. Il note cependant que les gonflements les plus faibles correspondent aux masses moléculaires les plus élevées. Il montre par ailleurs que l'addition d'une faible proportion de matériau de haute masse moléculaire dans un polymère de masse moléculaire plus faible est équivalente à l'addition d'une faible quantité de petites molécules dans un polymère de plus haute masse moléculaire et s'accompagne d'une augmentation de l'amplitude du gonflement (cf. Tableau I.4).

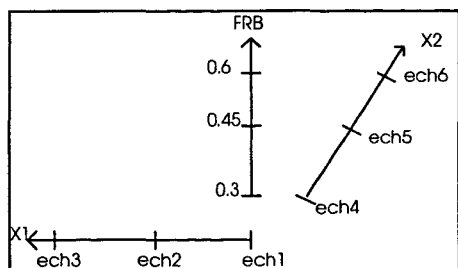
Pehd	LMW	HMW
Densité	0,96	0,945
M_n (Dalton)	17600	19000
M_w (Dalton)	55600	178800
M_z (Dalton)	162600	1046700
M_w/M_n	3,12	9,4

%HMW	20	40	60	80	100
IP	4,6	6,0	7,4	8,9	10,3
Ultimate diameter swell	1,98	2,15	2,0	1,83	1,70
Ultimate thickness swell	2,30	2,62	2,3	2,10	1,85

Tableau I.4 : Incidence de la polydispersité sur les gonflements diamétraux et d'épaisseur de diverses paraisons polyéthylènes haute densité [Swan91] - Mesure par trempe puis conditionnement en enceinte climatique.

Koopmans [Koopmans88] analyse le gonflement de mélanges deux à deux de six polyéthylènes linéaires de basses (M_{WA}) et de hautes (M_{WB}) masses moléculaires. Il présente ses résultats sous forme de diagrammes de Box-Behen (cf. Figure I.26) en terme de variation relative de diamètre (exprimée en %). Il montre que la masse moléculaire (M_{WA}) de la fraction de basse masse moléculaire (FRA) n'affecte que peu le gonflement, alors qu'une augmentation de la masse moléculaire (M_{WB}) de la fraction de haute masse moléculaire (FRB) entraîne une augmentation du gonflement, indépendante de la masse moléculaire de la fraction de basse masse moléculaire. Une augmentation du taux de masses moléculaires élevées (FRB) se traduit par une augmentation du gonflement si leur masse moléculaire (M_{WB}) est faible et par une diminution du gonflement si leur masse moléculaire (M_{WB}) est importante. Le

gonflement de mélanges de polyéthylènes passe donc par un maximum pour une combinaison spécifique des taux de hautes masses moléculaires (FRB) et pour des masses moléculaires particulières des éléments de base (M_{WA} et M_{WB}).



Représentation des axes de Box-Behen

Ech. n°	M_n^a	M_w^a	M_w/M_n	
1	2600	44000	22	bas pds mol M_{WA}
2	6600	64000	9,7	bas pds mol M_{WA}
3	15000	119000	7,9	bas pds mol M_{WA}
4	23000	164000	7,1	ht pds mol M_{WB}
5	35000	250000	7,1	ht pds mol M_{WB}
6	97000	500000	5,1	ht pds mol M_{WB}

Caractéristiques des polymères testés [Koopmans88]

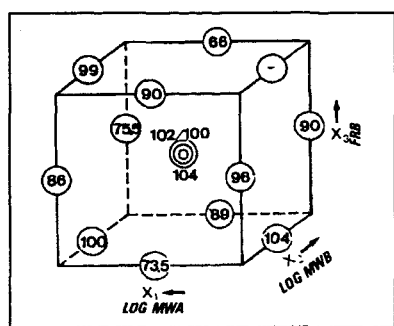
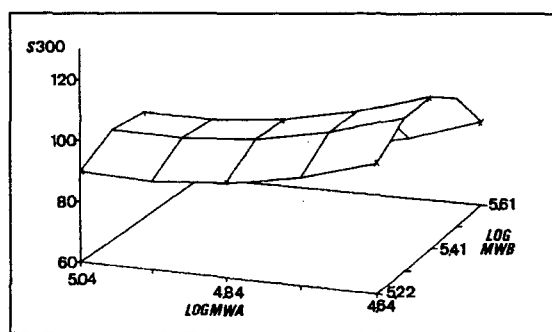
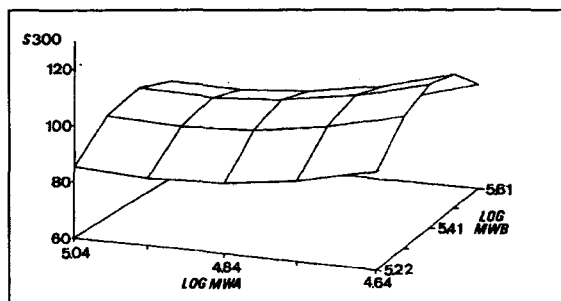


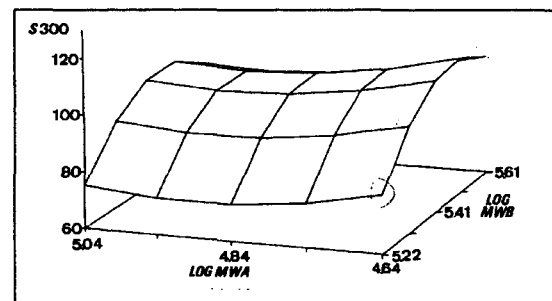
Diagramme de Box-Behen. Les axes X_1 , X_2 , X_3 correspondent aux variables $\log \bar{M}_{WA}$, $\log \bar{M}_{WB}$ et FRB



Surface réponse pour une valeur de FRB de 0,60 sur filière capillaire à 300 s^{-1} .



Surface réponse pour une valeur de FRB de 0,45 sur filière capillaire à 300 s^{-1} .



Surface réponse pour une valeur de FRB de 0,30 sur filière capillaire à 300 s^{-1} .

Figure I.26: Incidence des paramètres de structure des éléments d'un mélange de polyéthylènes linéaires sur leur gonflement [Koopmans88] - Mesures réalisées en extrusion isotherme et enregistrement par photographie.

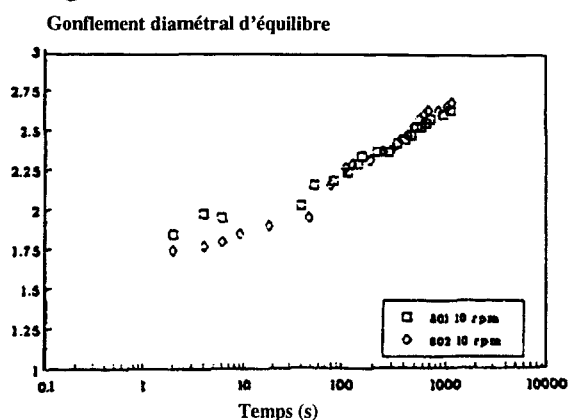
Ces résultats sont interprétés de la façon suivante. La relaxation dans la filière des contraintes élongationnelles d'entrée est plus rapide pour les molécules courtes que pour les molécules longues; le gonflement généré par ce mécanisme est donc plus faible. Cependant, au-delà d'une certaine masse moléculaire, les enchevêtrements des molécules longues bloquent le processus de déformation initial et limitent donc le gonflement. Au vu des résultats expérimentaux, l'ajout d'une faible proportion de grandes molécules (de masse moléculaire M_{WB}) à un polymère de basse masse moléculaire (M_{WA}) affecte davantage l'amplitude du gonflement que la valeur (M_{WA}) de la masse moléculaire du polymère de base.

Ainsi, la proportion de molécules longues conditionne de façon prépondérante le gonflement. De même, la présence de branchements longs l'affecte significativement.

Koopmans confirme en 1992 [Koopmans92] l'incidence majeure de la distribution des masses moléculaires (M_w) sur l'amplitude du gonflement isotherme d'équilibre, en étudiant des mélanges de deux polyéthylènes issus du même lot de production mais présentant des caractéristiques structurales légèrement différentes (cf. Figure I.27).

	M_w (Dalton)	M_n (Dalton)	M_z (Dalton)
801	141 150	9 078	805 081
802	139 081	9 832	707 610

Figure I.27 : A 190°C, évolution du gonflement pour les résines 801 et 802 mesuré par la méthode du bain d'huile, au moyen d'une extrudeuse de laboratoire mono-vis équipée d'une filière capillaire: $L/D = 30/2$ mm à 10 tours par minute [Koopmans92].



Hamielec et Vlachopoulos [Hamielec83] montrent qu'un **taux de branchements longs** élevé conduit à un gonflement important et ce d'autant plus que les filières sont courtes (cf. Figure I.28). Un doublement du taux de branchements longs peut se traduire par une augmentation de 23% de l'amplitude du gonflement. Ce phénomène est interprété en considérant qu'un taux de branchements longs (correspondant à une élasticité plus importante) couplé à une filière courte (pour laquelle l'effet mémoire est prépondérant) contribuent conjointement à l'obtention d'un gonflement élevé.

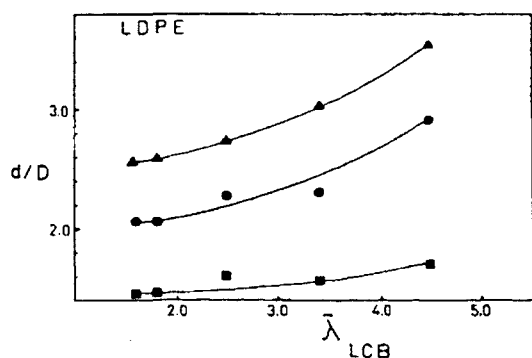


Figure I.28 : Gonflement en fonction du taux de branchement long à $T = 180^\circ\text{C}$: L/D ; $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) (\blacktriangle) 0; 600 - (\bullet) 2,99; 600 - (\blacksquare) 24,76; 200 de divers polyéthylènes basse densité [Hamielec83].

A faible température d'extrusion (voisine de 190°C), le gonflement du PVC est très nettement inférieur à celui du polyéthylène haute densité (cf. Figure I.29). Une telle température ne permet pas la fusion de la totalité de la phase cristalline pourtant réduite du PVC, qui bloque alors les processus de déformation et de relaxation, limitant l'amplitude du phénomène de gonflement. Au-delà de 220°C, la *phase cristalline* est totalement fondue, et le gonflement du PVC est plus important [PRI72, Carreau92, Huneault92].

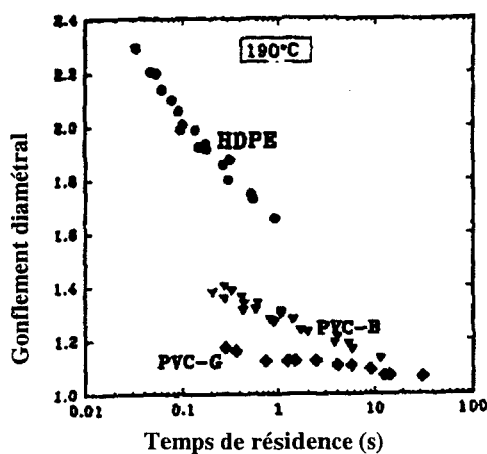


Figure I.29 : Taux de gonflement en fonction du temps de résidence dans la filière de deux PVC et d'un Pehd à 190°C sur Rhéoplast ($\phi = 1,3 \text{ mm}$, $L/D = 16$) à 30 s^{-1} [Huneault92].

L'addition de *charges* réduit, voire annule, l'amplitude du gonflement en sortie de filière d'extrusion (cf. Figure I.30). Cet effet est amplifié par l'augmentation du diamètre des particules, dans des proportions variables en fonction du traitement de surface de la charge [Mijangos91]. Ainsi, l'ajout de 30% en poids de carbonate de calcium réduit le gonflement d'un polyéthylène de densité moyenne de 30%.

Par ailleurs, la présence de fibres de verre courtes (12% en poids, diamètre 10 μm , longueur 600 μm) accélère l'obtention du gonflement diamétral isotherme d'équilibre [Yazici94] d'un polyamide-6 et réduit considérablement l'incidence de la vitesse de cisaillement (cf. Figures I.31 et I.32). L'observation microscopique des extrudats montre une structure stratifiée avec une couche de peau riche en fibres orientées parallèlement à la direction de l'écoulement et une zone de coeur peu renforcée. Bien que les dimensions globales des joncs n'évoluent pas de façon significative en fonction du temps, on observe une migration progressive des fibres vers la zone de coeur. Lors du processus de gonflement, les fibres peuvent donc se réorganiser, mais dans des proportions si faibles qu'elles n'entraînent pas de modification observable du diamètre des extrudats. De plus, la structure stratifiée est identique quelle que soit la vitesse de cisaillement, ce qui explique l'incidence négligeable de ce paramètre sur l'amplitude du gonflement.

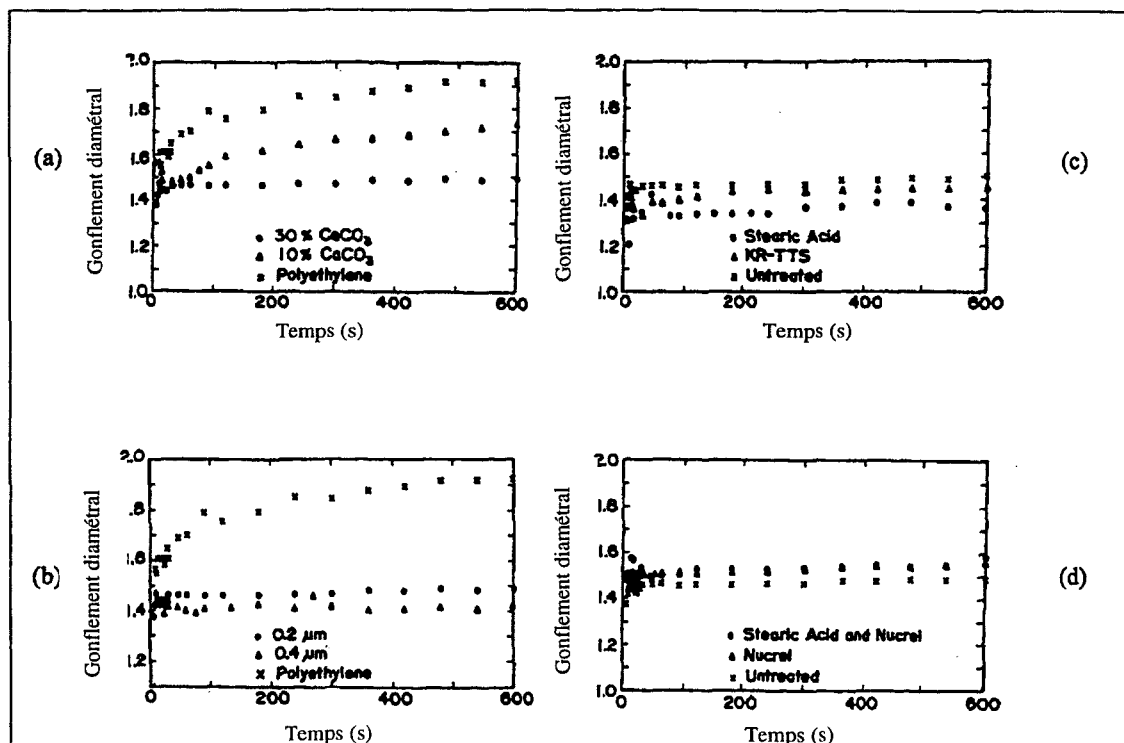


Figure 1.30 : Influence des charges sur le gonflement de jonc Pehd à 200°C mesuré par la méthode d'Utracki (a) Influence du taux de CaCO₃ (particules de 0,2 μm), (b) Influence de la taille des particules de CaCO₃ (30% en poids), (c) et (d) Influence des traitements et additifs sur des particules de 0,2 μm 30% en poids [Mijangos91].

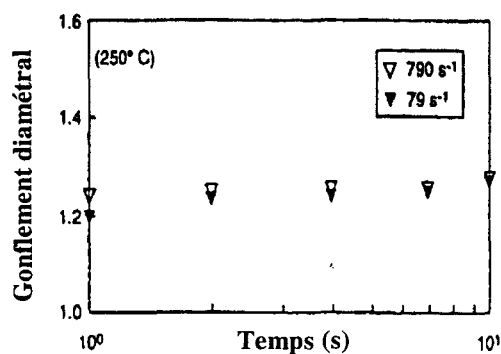


Figure 1.31 : Gonflement en fonction du temps à 250°C et 79 et 790 s⁻¹.

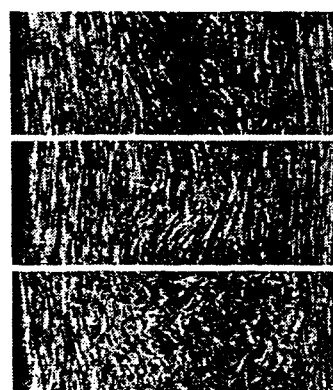


Figure 1.32 : Image rayons X a) à T ambiante, b) 10 s à 250°C et c) 15 mn à 250°C.

En conclusion, on retiendra que:

- aucune corrélation directe n'a pu être établie entre les caractéristiques rhéologiques (viscosités, modules, première différence de contraintes normales, temps de relaxation) et l'amplitude du gonflement en sortie de filière d'extrusion, même si la plupart des auteurs s'accordent à penser qu'une augmentation de la première différence de contrainte normale, caractéristique d'une élasticité plus importante, conduit à un gonflement plus élevé;

- *plus que la masse moléculaire en elle même, sa distribution (notamment les taux de très hauts et de très bas poids moléculaires) détermine de façon complexe l'amplitude du gonflement, mais ces taux sont très difficilement quantifiables expérimentalement par les techniques d'analyse classiques;*
- *le taux de branchements longs affecte l'amplitude du gonflement, en particulier lorsque les filières sont courtes; un doublement de ce taux peut entraîner une augmentation significative (de l'ordre de 23%) du gonflement diamétral de polyéthylènes basse densité;*
- *une disparition incomplète de la phase cristalline du PVC peut entraîner des amplitudes de gonflement nettement plus faibles que celles observées sur un polyéthylène haute densité, à température de transformation identique;*
- *l'addition de charges (pulvérulentes ou fibreuses) bloque les processus de déformation et de relaxation, conduit à l'obtention d'une structure stratifiée et réduit l'amplitude des gonflements ainsi que l'incidence de la vitesse de cisaillement, dans des proportions variables en fonction de la nature de la charge, de son taux d'incorporation dans le polymère et de son traitement de surface;*
- *l'établissement de corrélations strictes, paramètres structuraux et morphologiques - gonflement s'est cependant avéré impossible jusqu'ici [Hamielec83, Orbey83, Racin79, Garcia86].*

I.4.2. Paramètres technologiques

Les paramètres technologiques du procédé (températures, pressions, vitesses de déformation) déterminent les niveaux de contraintes imposés au polymère et donc la valeur de ses caractéristiques rhéologiques (viscosités, modules, première différence de contraintes normales et temps de relaxation), donc, même si la relation n'est pas directe, ils conditionnent l'amplitude du gonflement en sortie de filière d'extrusion.

Le gonflement augmente avec la *vitesse de cisaillement*, et donc pour une filière donnée avec le débit d'extrusion (cf. Figure I.33), phénomène attribué à une augmentation correspondante de la déformation élastique récupérable [Eggen96b, Utracki75, Wilson70, Henze73, Swan91, Koopmans92, Yang87, Huneault90, Orbey83, Agarwal78, Pecora93]. Au-delà d'un gradient de vitesse critique, certains défauts d'extrusion se manifestent et le

gonflement diminue (cf. Figure I.34). Cependant, la rupture de l'extrudat à l'état fondu se produit généralement avant d'atteindre cette vitesse de cisaillement critique. La diminution du gonflement avec l'augmentation du débit d'extrusion n'est donc généralement pas observable en milieu industriel [Leblanc74]. Par ailleurs, l'incidence de la vitesse de cisaillement sur l'amplitude du gonflement est beaucoup moins marquée que celle d'une modification structurale. Sur une gamme industrielle de débit d'extrusion, les variations relatives de gonflement observées restent limitées, comprises entre 7 et 15% (cf. Figure I.35) [Swan91, Huneault90, Koopmans92].

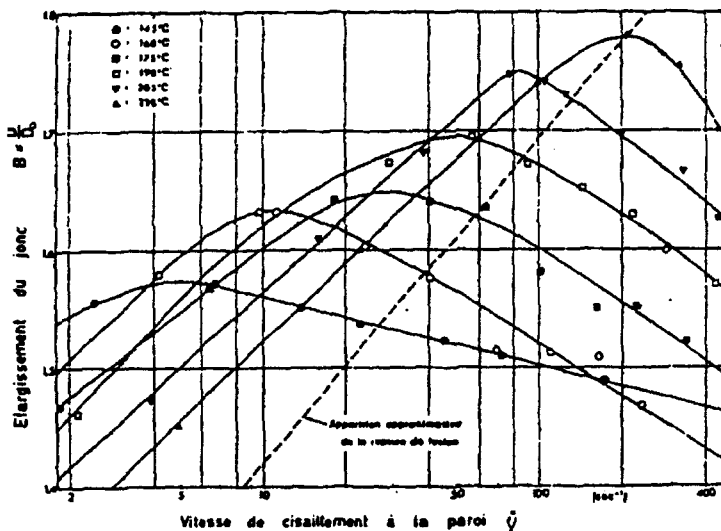
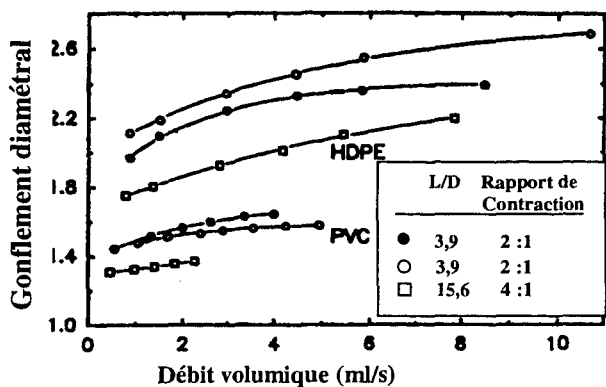


Figure I.33 : Incidence du débit d'extrusion (donc de la vitesse de cisaillement) sur le gonflement d'un PVC et d'un polyéthylène haute densité [Huneault90].

Figure I.34 : Incidence de la vitesse de cisaillement sur le gonflement d'un polyéthylène basse densité [Leblanc74].

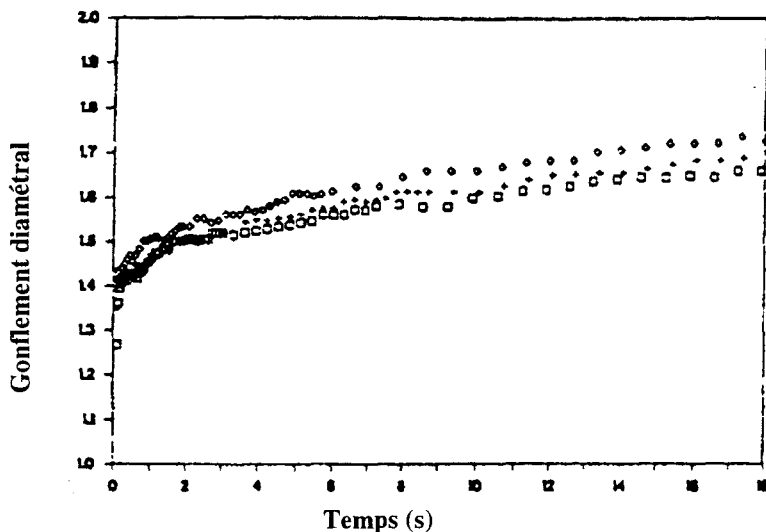


Figure I.35 : Incidence du débit d'extrusion sur le gonflement d'un polyéthylène haute densité : (□) 235 cm³/mn, (+) 360 cm³/mn, (◇) 560 cm³/mn [Swan91].

A gradient de vitesse donné, une augmentation de la *température d'extrusion* se traduit généralement par une diminution du gonflement (cf. Figure I.36), attribuée à une diminution

de la viscosité, de la contrainte de cisaillement et de la déformation élastique récupérable [Yang87, Orbey84, Ghijssels94]. Han interprète ce résultat par la diminution de la perte de charge à l'entrée de la filière [Han76]. Cependant, ces divers effets peuvent, dans certains cas, être compensés par une diminution significative de l'autoéchauffement, augmentant la viscosité et, par le même mécanisme, le gonflement [Yang87, Santellices83, Swan91, Huneault92, Fleissner73, Orbey83]. Une augmentation de température d'extrusion peut alors s'accompagner de la constance ou de la diminution du gonflement. Par ailleurs, le gonflement du PVC à basse température est limité par la persistance d'une phase cristalline [Huneault90], dont l'effet est similaire à celui d'une charge. A plus haute température le gonflement du PVC est comparable à celui d'autres polymères suite à la disparition progressive de la phase cristalline (cf. Figure I.37). En extrusion anisotherme, Yang [Yang87] montre de plus, que le gonflement est déterminé par la *température de la filière* plus que par la température de plastification (cf. Figure I.38). Dans tous les cas les variations relatives de gonflement consécutives à une variation de la température d'extrusion restent industriellement inférieures à 10% [Swan91].

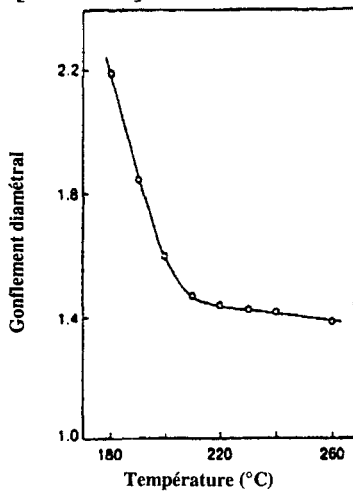


Figure I.36 : Incidence de la température d'extrusion sur le gonflement d'un polypropylène [Ghijssels94].

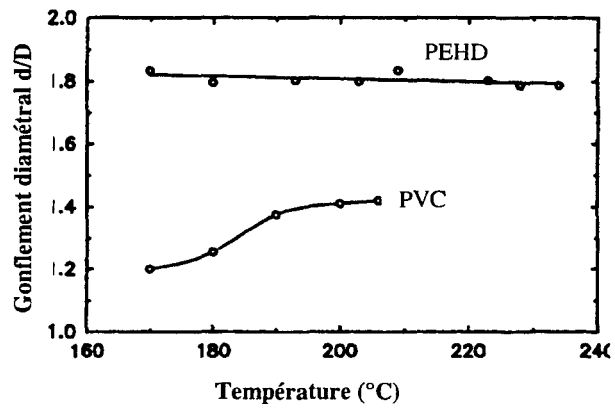


Figure I.37 : Incidence comparée de la température d'extrusion sur un polyéthylène haute densité et un PVC [Huneault90].

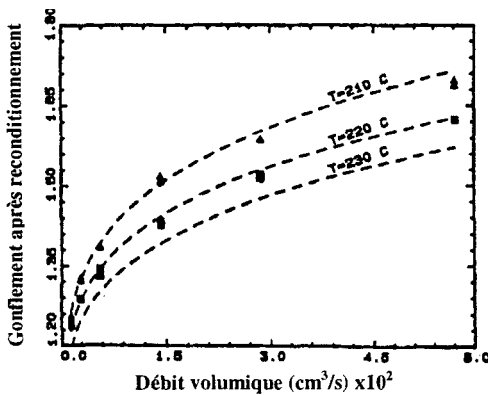


Figure I.38 : Incidence comparée de la température de plastification et de la température de filière sur le gonflement d'un polystyrène (■: T_m = 230°C et T_w = 220°C, ▲: T_m = 230°C et T_w = 210°C) comparé à l'extrusion isotherme (-----) Mesures réalisées sur rhéomètre capillaire (L/D = 60, Φ = 0,064cm) par la méthode de la trempe à l'huile [Yang87].

L'histoire thermomécanique subie par le polymère lors de sa transformation (plastification et écoulement en filière) peut modifier de façon significative et plus ou moins

réversible sa structure et sa rhéologie (diminution de la densité d'enchevêtrements, ruptures de chaînes ou réticulation, oxydation, dégradation thermomécanique, ...) et donc affecter fortement son gonflement [Baker93, Leblanc74]. Baker compare l'effet de cinq procédures de transformation (1- extrusion monovis, 2- extrusion bi-vis, 3- précipitation à partir de trichloro-benzène, 4- malaxage à haute vitesse (Gélimat), 5- précipitation à partir de trichloro-benzène puis immersion dans une solution de xylène). Celles qui affectent le plus intensément et/ou de façon irréversible la structure du polyéthylène basse densité testé (la précipitation par une réduction drastique de la densité d'enchevêtrements et le malaxage par scission des chaînes macromoléculaires) entraînent des modifications importantes de l'amplitude des gonflements (cf. Figure I.39).

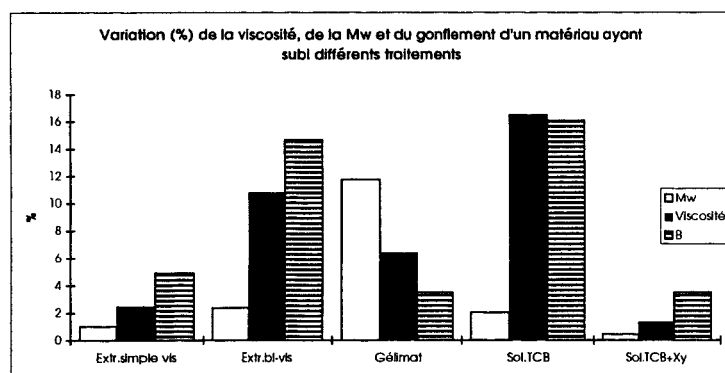


Tableau I.5 : Viscosité, masse moléculaire, gonflement d'un matériau après différentes procédures [Baker93].

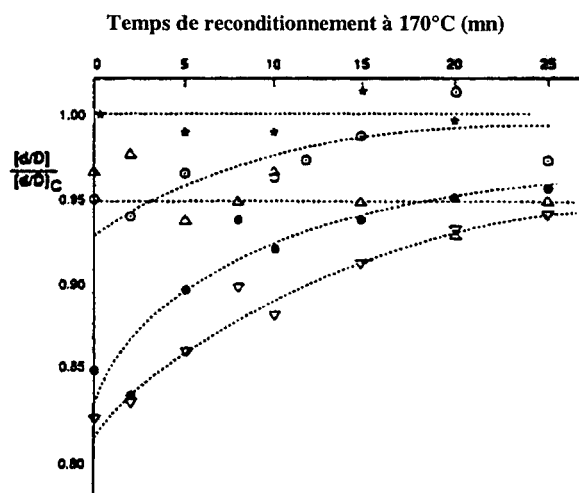


Figure I.39 : Effet du temps de reconditionnement à 170°C sur la valeur relative de gonflement. Les lignes pointillées indiquent les diverses variations : (○) extrudeuse simple vis, (●) extrudeuse bi-vis, (Δ) malaxeur Gelimat, (□) immergé dans une solution TCB, (*) immergé dans une solution TCB puis dans une solution xylène. -Influence de l'histoire thermomécanique sur le gonflement de Pebax [Baker93].

En conclusion, on peut retenir que tous les paramètres technologiques affectent la rhéologie du polymère et donc son gonflement en sortie de filière. On peut ainsi minimiser le gonflement en réduisant la vitesse de cisaillement (donc le débit pour une filière donnée) ou en augmentant la température d'extrusion. Cependant, les variations de gonflement industriellement observables restent faibles, comparées à celles générées par une modification structurale, sauf dans le cas particulier où la structure est fortement affectée réversiblement ou non par la mise en oeuvre (forte variation de la densité d'enchevêtrement, scission irréversible de chaînes, réticulation, oxydation ou dégradation thermomécanique).

I.4.3. Paramètres géométriques

Le gonflement résulte d'une modification de l'orientation moléculaire générée par la mise en forme (plastification et écoulement en filière) et est donc sensible à toute variation des paramètres géométriques du procédé.

Une part du gonflement est liée au mécanisme de relaxation de la contrainte élongationnelle générée à l'entrée de l'outillage, influencée par la *longueur de la filière*. A vitesse d'extrusion et diamètre de filière donnés, une diminution de la longueur de l'outillage induit une diminution du temps de séjour du polymère dans le procédé d'extrusion par rapport à son temps de relaxation. Le phénomène de recouvrance élastique de la déformation d'entrée est donc plus intense, le gonflement est maximal. Inversement, si la filière est suffisamment longue pour que la contrainte élongationnelle d'entrée soit totalement relaxée en sortie d'outillage, le phénomène de recouvrance élastique de la déformation d'entrée est négligeable et le gonflement est faible. Ainsi, à diamètre et vitesse de cisaillement donnés, le gonflement diminue lorsque le rapport de la longueur au diamètre de l'outillage augmente (cf. Figure I.40) [Hinrichsen94]. On admet généralement qu'un rapport L/D inférieur à 1 caractérise les filières courtes pour lesquelles le mécanisme de recouvrance élastique de la déformation d'entrée a un effet maximal; un rapport L/D supérieur à 20 caractérise les filières longues pour lesquelles l'élargissement du jonc n'est généré que par la recombinaison du profil des vitesses et par la relaxation de la première différence de contraintes normales induite par l'écoulement de cisaillement dans l'outillage [Huneault90, Agarwal78].

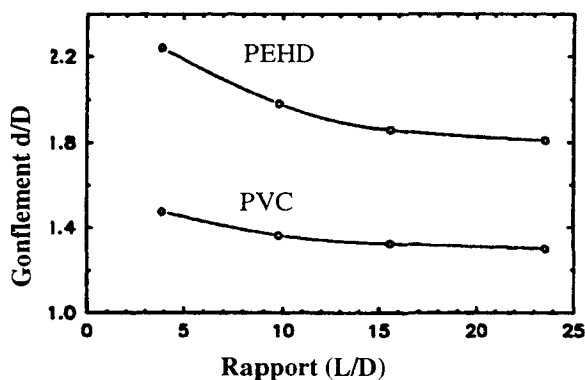
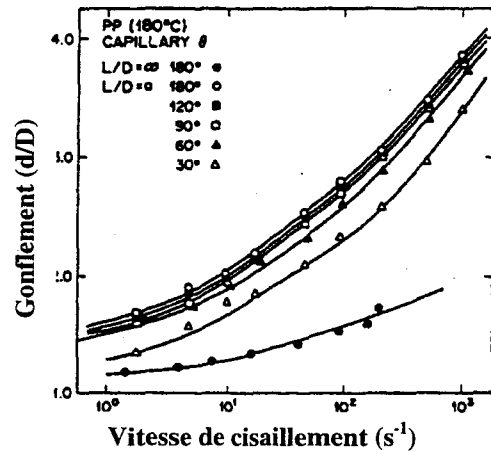


Figure I.40 : Incidence de la longueur de la filière sur l'amplitude du gonflement [Huneault90].

Pour de petits *angles d'entrée* de la filière, le gonflement est d'autant plus faible que l'angle est fermé (cf. Figure I.41), car la déformation élongationnelle d'entrée est alors réduite [Hinrichsen94, Eggen96b, Huang80, Pecora93]. Les amplitudes de variation observées

peuvent être très significatives (supérieures à 100%) [Benoît70]. Au-delà d'un angle d'entrée voisin de 90°, fonction du polymère, le gonflement n'évolue plus [Turek92, Seriai91], car l'écoulement n'est plus gouverné par la déformation élongationnelle d'entrée mais par la présence de recirculations intenses à l'entrée de la filière [White76].

Figure I. 41 : Influence de l'angle d'entrée dans la filière sur le gonflement d'un PP [Huang80].



De façon analogue, une augmentation du **diamètre D_R du réservoir**, celui de la filière d restant fixé, entraîne une augmentation de la déformation élongationnelle d'entrée et celle consécutive du gonflement [Benoît70]. Cependant, au-delà d'un rapport entre le diamètre du réservoir et de celui de la filière supérieur à 12, l'écoulement est essentiellement gouverné par les recirculations à l'entrée de l'outillage et le gonflement n'évolue plus [Huang80] (cf. Figure I.42).

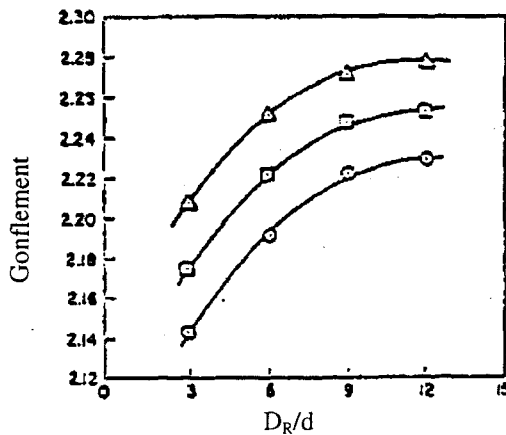


Figure I.42 : Incidence du diamètre du réservoir sur le gonflement d'un polyéthylène haute densité à 180°C et $L/D=20$: (Δ) 400 s^{-1} , (□) 350 s^{-1} , (○) 300 s^{-1} [Han76].

Enfin, la **forme de la filière**, a des conséquences majeures sur le gonflement. Dans une filière droite, une orientation des molécules dans la direction axiale due aux déformations de cisaillement génère l'écoulement. Dans un outillage divergent, l'écoulement génère un étirage

circouférentiel s'opposant à l'orientation des macromolécules dans la direction de l'écoulement et réduit le gonflement. A l'inverse, l'écoulement dans une filière convergente génère un étirage longitudinal s'ajoutant à la compression du polymère dans la direction circouférentielle et accentue l'amplitude du gonflement [Orbey84, Koopmans92]. Wilson *et al.* [Wilson70] montrent que le passage d'une filière droite à une filière divergente réduit le gonflement de trois polyéthylènes de 6%, alors que le passage d'une filière droite à une filière convergente (30°) s'accompagne d'une augmentation du gonflement de 30%.

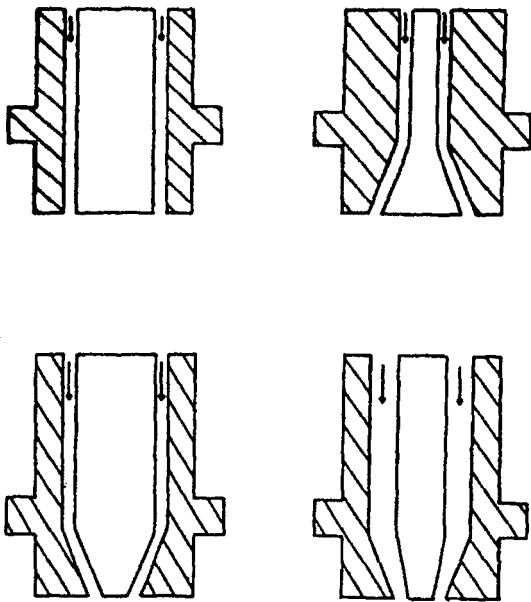


Figure 1.43 : Géométries de filières testées par Orbey : filière droite entrefer constant, filière divergente 20° entrefer constant, filière convergente 20° entrefer constant et filière convergente 10° entrefer variable [Orbey84].

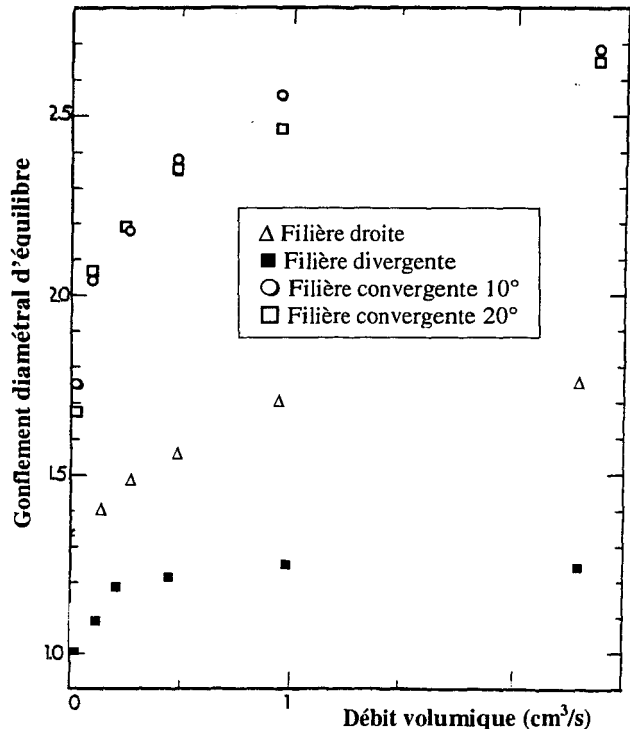


Figure 1.44 : Influence de la géométrie d'entrée de la filière [Orbey84].

De même, Pecora et DiRaddo [Pecora93] montrent que l'augmentation de l'angle de sortie de la filière provoque une augmentation du gonflement de diamètre et d'épaisseur (figure I.45). D'autre part, plus l'entrefer de la filière est réduit, plus la déformation extensionnelle ainsi que le taux de cisaillement sont intenses (cf. Figure I.46), provoquant ainsi un accroissement du diamètre de l'extrudat.

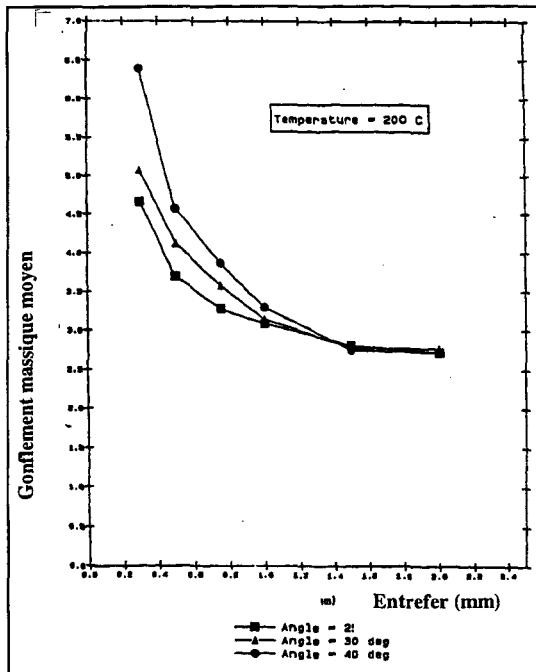


Figure 1.45 : Effet de la géométrie (angle de sortie et entrefer) de filière sur le gonflement [Pecora93].

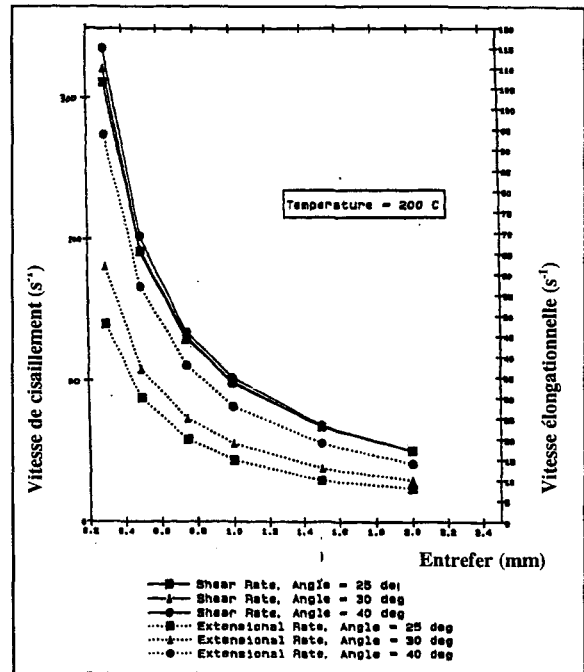


Figure 1.46 : Effet de la géométrie de filière (angle de sortie et entrefer) sur les vitesses élongationnelles et de cisaillement [Pecora93].

En conclusion, on retiendra que:

- les paramètres géométriques affectent de façon très significative l'amplitude du gonflement;
- la longueur de la filière conditionne l'intensité de la recouvrance élastique de la déformation d'entrée; son choix judicieux permet de la rendre maximale (rapport L/D inférieur à 1) ou de l'annuler (rapport L/D supérieur à 20);
- l'angle d'entrée de la filière n'a d'effet sur le gonflement que s'il est inférieur à 90° (un angle faible correspond alors à un gonflement minimal); au-delà de cette valeur, l'écoulement est gouverné par les recirculations à l'entrée de l'outillage et le gonflement n'évolue plus;
- le diamètre du réservoir a des effets similaires sur le gonflement; en deçà d'un rapport du diamètre du réservoir à celui de la filière égal à 12, un diamètre de réservoir faible génère un gonflement limité; au-delà de cette valeur limite, les recirculations d'entrée prédominent, le gonflement atteint une valeur asymptotique;
- l'utilisation de filières divergentes réduit (de l'ordre de 10%) l'amplitude du gonflement; inversement l'utilisation de filières convergentes l'augmente fortement (de l'ordre de 30%);

• *les amplitudes des variations du gonflement dues à la modification des paramètres géométriques sont très nettement supérieures à celles générées par toute modification des paramètres technologiques.*

I.4.4. Conclusion

L'effet établi des divers paramètres structuraux, technologiques et géométriques sur l'amplitude du gonflement en sortie de filière d'extrusion est résumé tableau I.6.

Paramètres d'influence		Situation
Le matériau	Caractéristiques rhéol.	pas de relation définie
	Caractéristiques moléculaires	B varie avec toute la forme de la distribution moléculaire de façon imprévisible
	Taux de branchement	\nearrow taux de branchement \nearrow B
	Charges. Cristallinité	Addition de charges induit \searrow B Problème de la cristallinité du PVC
Paramètres de mise en oeuvre	Taux de cisaillement	\nearrow de B avec vitesse \rightarrow Pb de vitesse critique
	Température d'extrusion	Influence différente selon les polymères
	Température de filière	\searrow T filière, \nearrow B
	Histoire thermomécanique	Influence différente selon les traitements
Paramètres géométriques	L/D	\nearrow longueur de filière, \searrow B
	Angle d'entrée	Plus l'angle est grand plus B important
	$D_{\text{réservoir}}/D_{\text{filière}}$	\nearrow rapport, \nearrow B
	Géométrie de la filière	B engendré fil.divergente. < fil. droite < fil. convergente

Tableau I.6 Incidence comparée de différents paramètres sur le gonflement.

Tous les paramètres étudiés affectent dans des proportions variables l'amplitude du gonflement, car ils agissent plus ou moins directement sur le comportement rhéologique des polymères. Ainsi, même s'il est impossible d'établir de corrélation directe entre structure - rhéologie et gonflement, l'analyse de la littérature a montré que la distribution des masses moléculaires (en particulier les taux, difficilement quantifiables, de très hauts et de très bas poids moléculaires) affecte de façon majeure le gonflement. Les charges, en bloquant les processus de déformation et de relaxation réduisent le gonflement. A l'inverse, les branchements longs, correspondant à une élasticité plus importante, contribuent à l'augmentation du gonflement. L'incidence des paramètres technologiques est limitée, mais le gonflement peut être minimisé par l'utilisation de vitesses de cisaillement (débits) faibles et de températures d'extrusion élevées. L'extrusion dans des filières longues, d'angle d'entrée faible et de sorties divergentes, minimise également l'amplitude du gonflement. Il est cependant à souligner que si les paramètres structuraux et géométriques affectent très fortement les valeurs du gonflement, l'incidence des paramètres technologiques reste faible.

I.5. Modèles analytiques de prévision

De nombreux modèles théoriques de toute nature ont été élaborés d'une part pour tenter de prévoir l'amplitude du phénomène en fonction des divers paramètres d'influence et mécanismes mis en jeu. On se limitera ici à la présentation des modèles analytiques et à la définition de leurs domaines d'application. Ils peuvent certes paraître rudimentaires en comparaison des modèles numériques actuellement disponibles, mais ils présentent les qualités de leurs défauts: ils sont relativement faciles d'utilisation et isolent plus strictement les paramètres physiques. L'objectif ici n'étant pas la prévision quantitative stricte du phénomène mais l'analyse de ses paramètres d'influence et de ses mécanismes générateurs, ils sont d'un intérêt évident.

L'équation de Metzner *et al.* [Metzner61, Graessley70, Vlachopoulos72] est issue de l'équilibre des moments en supposant le fluide incompressible, la deuxième différence de contraintes normales et les tensions de surfaces négligeables. Elle relie le gonflement diamétral B à la déformation élastique récupérable S_{rw} à la paroi générée par l'écoulement de cisaillement, en faisant intervenir l'indice de pseudoplasticité n et un facteur de frottement f , sous la forme:

$$S_{rw} = \frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})_R}{2\sigma_{12,R}} = \frac{1}{f} \left[\frac{1+n}{n} \cdot \frac{1+3n}{1+2n} - \frac{1}{nB^2} \left(1 + n \frac{\partial \log B}{\partial \log \left(\frac{8V}{D} \right)} \right) \right]$$

S_{rw} est la déformation récupérable à la paroi

$(\sigma_{11} - \sigma_{22})_R$ la première différence de contraintes normales à la paroi

$\sigma_{12,R}$ la contrainte de cisaillement à la paroi

f est un facteur de frottement $\left(\frac{\sigma_{12,R}}{\left(\frac{\rho V^2}{2} \right)} \right)$

n est la correction de Rabinovitch $\frac{\partial \log \sigma_{12,R}}{\partial \log \left(\frac{8V}{D} \right)}$

V est la vitesse d'écoulement du fluide

D est le diamètre de la filière

En raison de l'importance du terme d'inertie intégré dans cette équation, son utilisation est en pratique limitée à l'étude des solutions polymériques pour lesquelles le nombre de Reynolds est élevé et les contraintes élongationnelles faibles [Mori73, Vlachopoulos72].

Considérant l'incidence marquée de la géométrie de la filière sur le gonflement, *Bagley et al.* définissent deux gonflements limites (B_0 pour les filières courtes, B_∞ pour les filières longues). Ils expriment le gonflement diamétral B pour une filière de longueur intermédiaire en fonction de ces deux valeurs particulières et du temps de résidence dans l'outillage t_r , en faisant intervenir une constante d'amortissement k (dépendant de la vitesse de cisaillement) [Bagley70, Bagley63]. Ils valident cette relation sur divers polyéthylènes

$$\left\{ \begin{array}{l} B_0 = \lim_{L/D \rightarrow 0} B \\ B_\infty = \lim_{L/D \rightarrow \infty} B \\ \frac{B - B_\infty}{B_0 - B} = e^{-k t_r} \end{array} \right.$$

Nakajima et Shida [Nakajima66] utilisent la théorie de l'élasticité caoutchoutique pour établir une relation entre la déformation récupérable S_r correspondant à une filière de longueur quelconque, le gonflement diamétral correspondant B , et les déformations élastiques récupérables S_{r_0} et S_{r_∞} ainsi que les énergies élastiques accumulées W_0 et W_∞ (correspondant à des filières respectivement courtes et longues). Ils supposent le polymère incompressible et les frictions visqueuses internes négligeables. Ils considèrent la force en traction à imposer à l'extrudat pour que son diamètre devienne celui de la filière :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_r = B^2 - \frac{1}{B^4} \\ \frac{S_r - S_{r_\infty}}{S_{r_0} - S_{r_\infty}} = \frac{W_0 - W_\infty}{W - W_0} = e^{-t_r/\lambda} \end{array} \right.$$

Testé sur des polyéthylènes ce modèle donne des résultats jugés satisfaisants.

Suivant la même méthode, *Bagley et Duffey*, établissent une relation entre le gonflement diamétral B et la déformation élastique récupérable moyenne \bar{S}_r , en supposant le polymère incompressible et les contraintes élongationnelles générées en cisaillement et en élongation égales [Bagley70] :

$$\bar{S}_r^2 = B^4 - \frac{1}{B^2}$$

En supposant que les énergies de cisaillement simple dans la filière et d'élongation en sortie d'outillage sont égales, les mêmes auteurs aboutissent à une autre relation :

$$\bar{S}_r^2 = B^4 + \frac{2}{B^2} - 3$$

Bien que d'expressions différentes ces modèles conduisent aux calculs de valeurs similaires de déformations élastiques récupérables, néanmoins toujours peu représentatives des valeurs expérimentales (cf. Tableau I.7).

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	B ₀	$\bar{S}_r^2 = B^4 - \frac{1}{B^2}$	$\bar{S}_r^2 = B^4 + \frac{2}{B^2} - 3$	S _r ² mesuré
50	2,35	30,3	27,9	21,3
75	2,47	37	34,5	30,7
100	2,54	41,4	38,9	41,7
150	2,66	50	47,3	59,6
200	2,72	54,6	52,3	77,4

Tableau I.7 : Comparaison entre la déformation récupérable mesurée et calculée par les modèles de Bagley [Bagley70].

Toujours à partir de la théorie de l'élasticité caoutchoutique, **Gogswell** [Gogswell70] établit un modèle de prévision du gonflement diamétral pour des filières longues, dans lesquelles l'élargissement du jonc est gouverné par l'écoulement de cisaillement. L'expression du gonflement diamétral B en fonction de la déformation élastique récupérable S_r est plus complexe que les précédentes :

$$B^2 = \frac{2}{3} S_r \left[\left(1 + \frac{1}{S_r^2} \right)^{3/2} - \frac{1}{S_r^3} \right]$$

La validation expérimentale en rhéométrie capillaire sur polypropylène a été jugée satisfaisante.

Tanner [Tanner70] est à l'origine d'un des modèles de prévision du gonflement de jonc relaxé de toutes ses contraintes en sortie de filières longues, qui relie directement gonflement diamétral B, et déformation élastique récupérable S_r, en intégrant ou non l'effet de la recombinaison du profil des vitesses (gonflement équivalent à 12%) :

$$B = (1 + S_r^2/2)^{1/6} \text{ (Tanner)}$$

S_r est le cisaillement récupérable

$$B = (1 + S_r^2/2)^{1/6} + 0,12 \text{ (Tanner modifié)}$$

0,12 correspond à la contribution visqueuse

Il s'agit d'un des modèles les plus populaires, qui peut fournir des résultats satisfaisants selon la méthode de mesure utilisée (cf. Figure I.47).

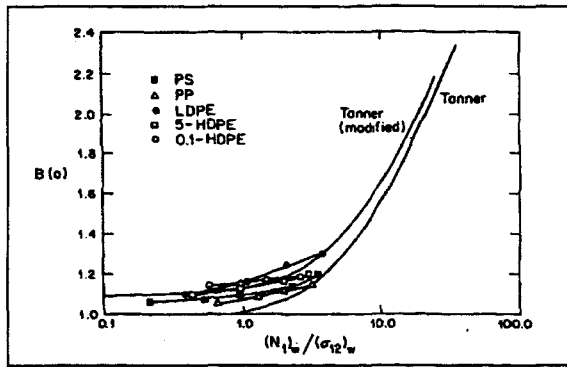


Figure 1.47 : gonflement à partir de la méthode d'extrusion à l'air pour cinq polymères en fonction de $N1/\sigma12$ à la paroi [Tanner70].

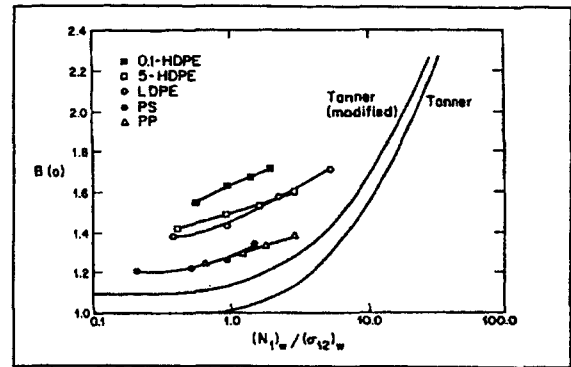


Figure 1.48 : gonflement en extrusion isotherme en fonction de $N1/\sigma12$ à la paroi pour cinq polymères [Tanner70].

Graessley et al. [Graessley70] étudient expérimentalement le gonflement de deux polystyrènes industriels et proposent un modèle de prévision à partir de la recouvrance élastique générée par l'écoulement de cisaillement simple. Ils obtiennent une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées en rhéométrie et calculées, à partir du gonflement, de la complaisance recouvrable d'équilibre (cf. Tableau I.8).

Echantillon	J_0 mesurée (cm ² /dyn)	J_0 calculée à partir du gonflement (cm ² /dyn)
A	$1,58.10^{-5}$	$1,66.10^{-5}$
B	$1,74.10^{-5}$	$1,6.10^{-5}$
C	$0,127.10^{-5}$	$0,061.10^{-5}$
D	$0,21.10^{-5}$	$0,084.10^{-5}$

Tableau I.8 : Valeurs de J_0 obtenues sur des PS de distributions de masses moléculaires très différentes - Validation expérimentale du modèle de Graessley [Graessley70].

Mendelson et al. [Mendelson71] proposent trois modèles de prévision du gonflement diamétral intégrant l'effet de la déformation élongationnelle d'entrée et des contraintes normales générées pendant l'écoulement de cisaillement. Le premier, qui suppose le polymère élastique au sens de Hooke et la deuxième différence de contraintes normales négligeable, s'écrit:

$$\begin{cases} N_1 = \frac{2}{3} \tau_w B (6 \text{Ln}B)^{1/2} \\ S_r = B (6 \text{Ln}B)^{1/2} \end{cases}$$

Le second, particulièrement adapté aux filières courtes, suppose aussi un comportement élastique parfait de l'extrudat, que l'énergie récupérable est accumulée par élongation simple durant l'écoulement en filière et qu'elle est recouvrée par contraction longitudinale et expansion latérale simultanées, et s'écrit :

$$\begin{cases} N_1 = \frac{2}{3} \tau_w \left(B^4 - \frac{1}{B^2} \right)^{1/2} \\ S_r = \left(B^4 - \frac{1}{B^2} \right)^{1/2} \end{cases}$$

Le troisième est basé sur l'hypothèse que l'énergie récupérable est accumulée par l'écoulement de cisaillement et s'écrit:

$$\begin{cases} N_1 = \frac{2}{3} \tau_w \left(B^4 + \frac{2}{B^2} - 3 \right)^{1/2} \\ S_r = \left(B^4 + \frac{2}{B^2} - 3 \right)^{1/2} \end{cases}$$

Malgré des expressions différentes, ces modèles permettent de calculer des valeurs similaires de déformations récupérables à partir de mesures de gonflement si celui-ci est important, l'écart maximal sur quatre polyéthylènes étant inférieur à 20%. Cependant, le troisième semble le plus réaliste dans le cas de filières longues [Kim95, Vlachopoulos80, Seriai91]. Ce modèle présente un bon accord avec les résultats expérimentaux sur Pehd.

Vlachopoulos [Vlachopoulos72] modifie l'expression de Graessley en :

$$S_{rw}^2 = 3 \left(B^4 - \frac{2}{B^2} - 3 \right)$$

En comparant cette équation au modèle de Bagley, on peut trouver une relation entre les déformations élastiques récupérables à la paroi et moyenne: $S_{rw} = \sqrt{3} \bar{S}_r$.

La figure I.49 montre que, même d'expressions différentes, les modèles de Graessley, Nakajima et Bagley, convergent vers des valeurs de gonflement importantes et similaires. On note (cf. Figure I.50) que pour de faibles valeurs de cisaillement récupérable, le modèle modifié de Tanner fournit des valeurs de gonflement sensiblement équivalentes à celles du modèle de Vlachopoulos; il présente en outre l'avantage de ne pas faire intervenir le module de cisaillement du matériau, expérimentalement difficile à déterminer.

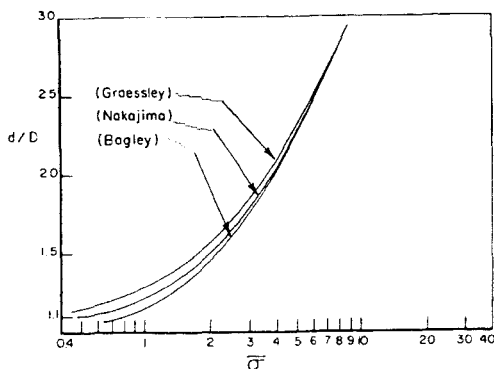


Figure I.49 : Comparaison des modèles de Graessley, Nakajima et Bagley [Vlachopoulos72].

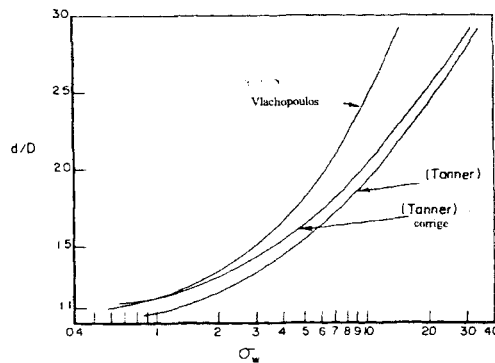


Figure I.50 : Comparaison des modèles de Tanner et de Vlachopoulos [Vlachopoulos72].

Mori et Funatsu [Mori73] proposent un modèle supposant que le gonflement diamétral est généré par l'écoulement de cisaillement en filière et que la déformation élastique récupérable est totalement relaxée lors de la sortie de l'extrudat de l'outillage, sous la forme:

$$\begin{cases} S_r = \frac{N_1}{2\tau} \\ S_r = \left\{ B^2 \left[1 + \frac{\partial \ln B}{\partial \ln(-\tau)} \right]^2 - 1 \right\}^{1/2} \end{cases}$$

qui permet la prévision du gonflement à partir de mesures de première différence de contraintes normales, et réciproquement. Ils obtiennent une corrélation satisfaisante entre les premières différences de contraintes normales calculées à partir des mesures de gonflement et celles déterminées en rhéométrie capillaire par: $N_1 = P_{ex} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\partial P_{ex}}{\partial \ln \tau} \right)$ (cf. Figure I.51).

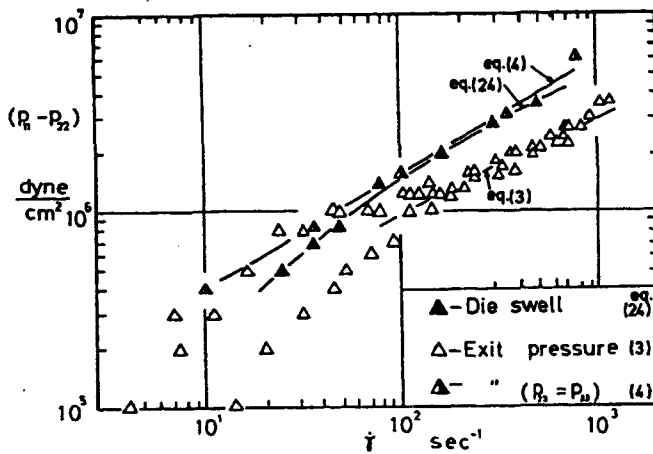


Figure I.51 : Comparaison entre la première différence de contrainte normale obtenue par les valeurs de gonflement

-la relation $N_1 = P_{ex} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\partial P_{ex}}{\partial \ln \tau_R} \right)$

-la relation : $N_1 = P_{R,L}$

Le modèle de **White et Roman** [White76] est un des rares à intégrer l'effet du tirage sur le gonflement diamétral instantané à l'air, mais néglige les effets de la gravité. Il s'écrit sous la forme:

$$\frac{1}{B^2} = \frac{1}{B^2(0)} + \frac{4}{\pi} \frac{1}{Re We} \frac{\lambda F}{\mu D^2} \text{ où } \frac{1}{B^2(0)} = \int_0^1 2 \frac{r}{R} \left(\frac{u}{v} \right)^2 d \left(\frac{r}{R} \right) - \frac{\bar{\sigma}_{11}}{\rho v^2}$$

avec :

- B(0) est le gonflement à la force de tirage nul
- Re est le nombre de Reynolds
- We est le nombre de Weissenberg
- λ est un temps caractéristique du matériau
- v est la vitesse de l'écoulement au centre
- u est la vitesse locale de l'écoulement

- F est la force de tirage
- D est le diamètre du jonc
- r est une position arbitraire
- μ est la viscosité
- ρ est la masse volumique

En l'absence de tirage, ce modèle se réduit à celui de Metzner. Lorsque le tirage augmente, le gonflement diamétral diminue. Les mêmes auteurs, proposent une autre équation ne prenant pas en compte les effets d'entrée donc inadaptée à l'étude des filières courtes. A tirage nul, ce modèle est équivalent à celui de Tanner. Les deux modèles prévoient des valeurs réalistes du gonflement avec tirage de polypropylènes et de polyéthylènes haute densité.

Racin et Bogue [Racin79] modifient le modèle de Tanner en définissant une relation entre contraintes normale et tangentielle de la forme $N_1 = A \sigma^b$, A et b dépendant de la distribution des masses moléculaires, et proposent:

$$B = \left(1 + \frac{A^2}{4} \frac{4-b}{2+b} \tau^{2b-2} \right)^{1/6} + 0,1$$

Si la constante b est égale à 2, le modèle est équivalent à celui de Tanner. L'expérience montre, sur des polystyrènes, que le modèle est mieux adapté aux distributions de masses moléculaires étroites (cf. Figure I.52) que larges (cf. Figure I.53).

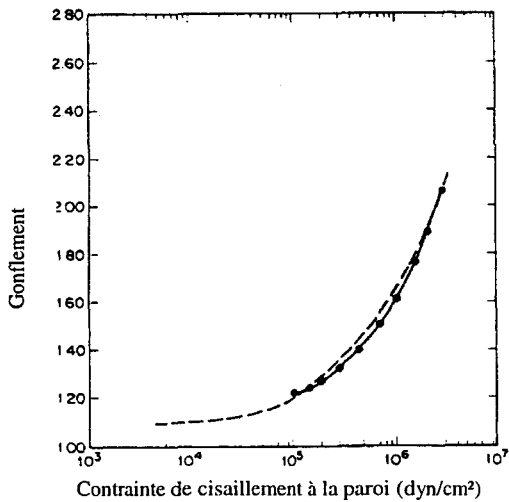


Figure I.52 : Comparaison entre le gonflement expérimental (•) et le gonflement calculé selon la théorie de Tanner sur du PS TC330 [Racin79].

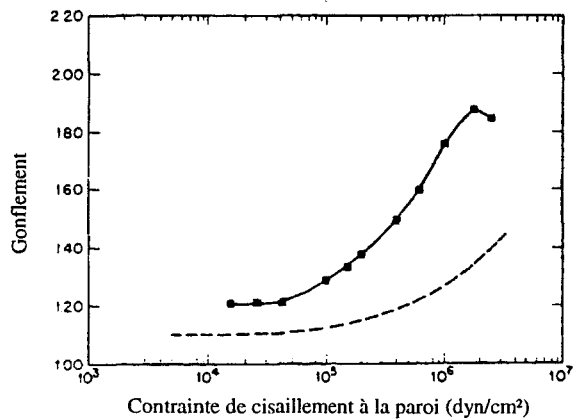


Figure I.53 : Comparaison entre le gonflement expérimental (■) et le gonflement calculé selon la théorie de Tanner sur du PS Piccolastic D150 [Racin79].

Seriai et Guillet [Seriai91] proposent un modèle de prévision applicable indifféremment aux filières longues et courtes, en considérant les recouvrances élastiques des déformations élongationnelles d'entrée générées par le cisaillement. Le gonflement diamétral instantané, est alors exprimé à partir du modèle de Lodge auquel s'ajoute le gonflement newtonien :

$$B = \left\{ \frac{\lambda_0^3 G(t_r) + \lambda_0 [G_{ent} - G(t_r)]}{G(t_r) + \lambda_0 [G_{ent} - G(t_r)]} + \frac{1}{2} \left(\frac{N_1}{2 \tau} \right)_w^2 \right\}^{1/6} + 0,12$$

où λ_0 est le rapport d'extension

G_{ent} est le module de relaxation à l'entrée de la filière

$G(t_r)$ est le module de relaxation à la sortie de la filière

$N_{1,w}$ est la première différence de contraintes normales

σ_w est la contrainte de cisaillement à la paroi

La validation expérimentale, réalisée sur du polystyrène, a été jugée satisfaisante (cf. Figure I.54), mais n'a pas été concluante sur des polymères ramifiés [Kim95].

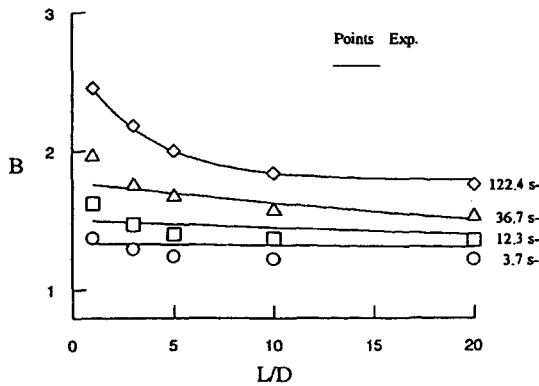


Figure I.54 : Gonflement instantané en fonction du rapport L/D du capillaire pour du polystyrène [Kim95]

symboles vide : expérience
 — : Modèle de Serial

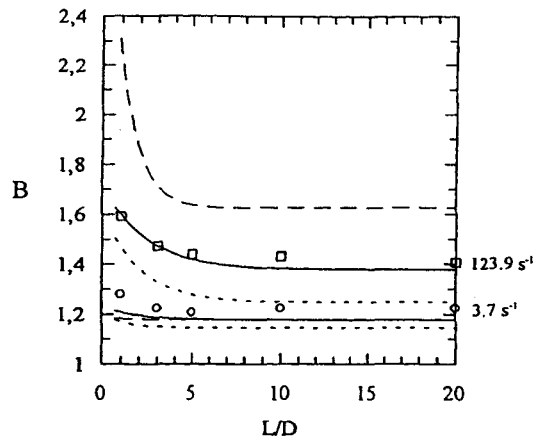


Figure I.55 : Gonflement en fonction du rapport L/D d'un Pebdl [Kim95]

symboles vide : expérience
 - - - : Modèle modifié ($n=0,24$)
 — : Modèle modifié ($n=0,12$)
 - · - : Modèle de Serial

C'est pourquoi **Kim** [Kim95] l'a modifié en remplaçant la valeur stationnaire de la déformation élastique récupérable et celle du module de relaxation en régime linéaire par respectivement la valeur transitoire de S_r et celle du module de relaxation en régime non linéaire, déterminés indirectement par le modèle de Wagner. Ce modèle a été validé avec succès sur un polyéthylène basse densité linéaire (Pebdl) (cf. Figure I.55).

Les modèles analytiques de prévision du gonflement des polymères en sortie de filière d'extrusion proposés dans la littérature sont nombreux. Leurs expressions sont présentées figure I.56. En fait, ils diffèrent plus par la description théorique du phénomène que par leurs résultats et sont comparés en termes de relation gonflement - déformation élastique récupérable dans le tableau I.9 [Utracki75].

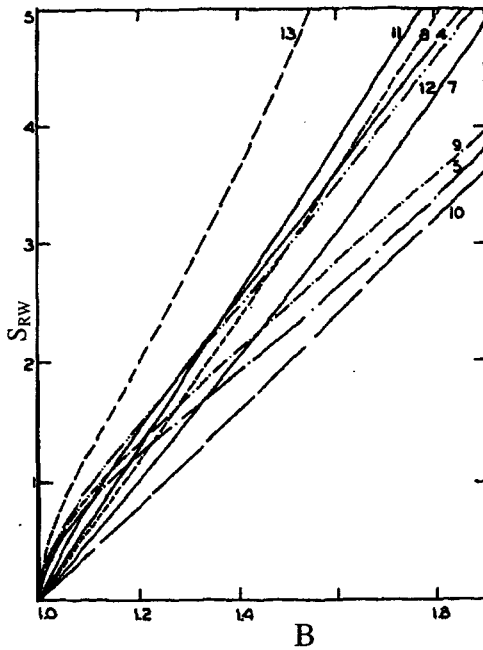


Figure 1.56 : Comparaison de divers modèles analytiques de prévision du gonflement en sortie de filière, et terme de relation gonflement - déformation élastique récupérable [Utracki75]. Les numéros des lois correspondantes sont référencés dans le tableau 1.13.

Auteurs	Expression du gonflement d'extrudat
(12) Cogswell* [1970]	$S_r = \ln B^2$ filière courte $B = \left[2 / 3 S_{rw} \left\{ \left(1 + \frac{1}{S_{rw}^2} \right)^{3/2} - 1 \right\} \right]^{1/3}$ filière longue
Ramsteiner-Lodge [Ramsteiner72]	$B = \left[2 / 3 S_{rw}^2 \left\{ \left(1 + S_{rw}^2 \right)^{3/2} - 1 \right\} \right]^{1/3}$ filière longue
(13) Tanner* [1970]	$B = (1 + S_r^2 / 2)^{1/6}$ ou $B = 0,12 + (1 + S_r^2 / 2)^{1/6}$
Vlachopoulos* et al. [1972]	$S_{rw} = \left[3(B^4 + 2B - 3) \right]^{1/2}$
Mori et Funatsu* [1973]	$S_r = \left\{ B^2 [1 + \delta \ln B / \delta \ln(\tau_w)]^2 - 1 \right\}^{1/2}$ filière longue
Metzner* et al [1961]	$N1 = (\rho D o^2 / 64 n) \dot{\gamma}_w^2 \left\{ \begin{array}{l} (n+1)(3n+1/2n+1) \\ -(1/B)^2 [n+1 - d \log B / d \log \dot{\gamma}_w] \end{array} \right\}$
(4) Nakajima et Shida* [1966]	$S_r = B^2 - B^{-4}$
(5) Bagley et Duffey* [1970]	$\overline{S_r}^2 = B^4 - B^{-2}$ $\overline{S_r}^2 = B^4 + 2B^{-2} - 3$
(9) Mendelson* et Finger [1971]	$S_r^2 = 6B^2 \ln B$ $S_r = (B^4 - 1/B^2)^{0,5}$ $S_r = (B^4 + 2/B^2 - 3)^{0,5}$
Racin et Bogue* [1979]	$B = \left[1 + \frac{A^2 (4-b)}{4 (2+b)} \sigma_w^{2b-2} \right]^{1/6} + 0,1$
Seriai* et Kim * [1996]	$B = \left\{ \frac{\lambda_0^3 G(t_r) + \lambda_0 [G_{ent} - G(t_r)]}{G(t_r) + \lambda_0 [G_{ent} - G(t_r)]} + \frac{1}{2} \left(\frac{N_1}{2\sigma} \right)_w^2 \right\}^{1/6} + 0,12$

* : toutes ces théories sont référencées au nom du premier auteur

Tableau 1.9 : Expressions analytiques de divers modèles de prévision du gonflement [Yang87].

Malgré de récents progrès en matière de modélisation théorique du phénomène de gonflement en sortie de filière, des efforts restent à porter concernant la mise au point de modèles rhéologiques viscoélastiques cohérents. D'une manière générale, on peut regretter l'approche presque exclusivement théorique de certains auteurs, puisque l'absence de validation expérimentale ne permet pas, en général, de juger de la pertinence des résultats obtenus.

D'autre part, en raison de l'origine viscoélastique du gonflement, les modèles théoriques nécessitent la connaissance de propriétés rhéologiques telles que la première différence des contraintes normales, la déformation de cisaillement récupérable ou la viscosité élongationnelle, dont la détermination expérimentale est difficile et limitée aux faibles déformations et vitesses de déformation.

Par ailleurs, la relation entre la structure moléculaire et le gonflement est réelle mais non encore formulée explicitement [Koopmans88]. Aucun des modèles ne peut donc traduire correctement le comportement de tous les polymères, pour toutes les conditions d'extrusion envisageables.

Aujourd'hui encore, seules des études expérimentales sont en mesure de fournir des données fiables caractérisant le phénomène de gonflement lors de la mise en oeuvre des polymères par extrusion [Kalyon86].

I.6. Conclusion et programme de recherche

La maîtrise du phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion, manifestation de la viscoélasticité des polymères, est un problème industriel général, crucial et toujours d'actualité, notamment dans le secteur médico-chirurgical.

En pratique, son amplitude est exprimée en termes de gonflement massique, diamétral, d'épaisseur ou surfacique. Il résulte de trois mécanismes fondamentaux : la reconstitution du profil des vitesses en sortie de filière, la recouvrance de la déformation élongationnelle imposée au polymère lors de son entrée dans l'outillage, plus ou moins relaxée pendant l'écoulement de cisaillement, et la relaxation de la première différence de contraintes normales générée par l'écoulement de cisaillement en filière. En milieu industriel, il est cependant toujours perturbé par les effets de la gravité, des étirages divers et du refroidissement.

L'analyse de la littérature scientifique permet de recenser nombre de méthodes de quantification associées à des procédures expérimentales spécifiques qui conditionnent la fiabilité et la précision des résultats obtenus. Ces diverses techniques doivent cependant être considérées avec attention, car elles n'intègrent pas toutes les mêmes mécanismes générateurs ou perturbateurs et ne conduisent donc pas à la détermination des mêmes grandeurs physiques. Elles sont par ailleurs, plus ou moins facilement adaptables en milieu industriel. On peut noter cependant que l'extrusion à l'air associée à la micrométrie laser par balayage et l'extrusion isotherme en bain d'huile couplée à une visualisation par vidéo ou photographie permettent d'accéder de façon satisfaisante à deux grandeurs caractéristiques : le gonflement diamétral instantané à l'air et le gonflement diamétral isotherme d'équilibre (correspondant à un

extrudat relaxé des diverses contraintes générées lors de la mise en oeuvre et isolé des effets perturbateurs de la gravité, des étirages et du refroidissement).

Bien que le phénomène soit directement lié à la viscoélasticité des polymères, la bibliographie ne fournit aucune corrélation directe entre caractéristiques rhéologiques et niveaux de gonflement. Elle montre en revanche clairement sa sensibilité à divers paramètres structuraux, technologiques et géométriques. L'incidence des paramètres technologiques est cependant limitée. Celle des paramètres structuraux (distribution de masses moléculaires, taux de branchements, cristallinité et charges) est en revanche très significative, de même que celle des paramètres géométriques. Cette dernière est par ailleurs très largement utilisée en production pour optimiser les réglages du procédé de mise en forme.

De nombreux modèles, notamment analytiques, ont été élaborés au fil du temps, d'abord pour expliciter les mécanismes mis en jeu, puis à fin de prévision. Ils présentent un intérêt indéniable. Cependant, la difficulté essentielle de leur utilisation pratique réside dans le fait qu'ils nécessitent la connaissance de nombre de caractéristiques rhéologiques en régime non linéaire dont la détermination expérimentale est extrêmement difficile. Il s'avère donc que seule l'expérimentation est en mesure, pratiquement, de fournir des données fiables caractérisant le phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion.

Compte tenu de ces conclusions et de l'objectif de l'étude, à savoir contribuer à une maîtrise moins imparfaite du phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion dans le cas particulier de polymères complexes et mal connus, des polyuréthanes, en établissant une relation entre le gonflement et la stabilité dimensionnelle des produits fabriqués, un programme de recherche détaillé a été adopté.

L'étude portera sur quatre polyuréthanes thermoplastiques spécifiquement formulés pour des applications médicales (Tecothanes 1085A et 1065D, Tecoflex EG93A et Pellethane 1080A) mais également, pour partie au moins, sur quatre polymères beaucoup plus classiques : trois polyéthylènes basse densité (Riblènes FC20, FF20, FL30) et un polyéthylène haute densité (Borealis 2490) qui serviront de matériaux de référence. Les trois premiers polyuréthanes thermoplastiques sont fabriqués par Thermedics, le quatrième par Dow Chemical. Les polyéthylènes basse densité sont fabriqués par Enichem, le polyéthylène haute densité par British Petroleum (BP).

Dans un premier temps, compte tenu de la complexité et de la méconnaissance du comportement des matériaux choisis, les polymères feront l'objet d'une caractérisation physico-chimique et rhéologique adaptée à leur niveau de complexité, qui permettra bien sûr d'en déterminer la structure et les propriétés spécifiques, mais également, pour les polyuréthanes, de mettre en évidence ou non d'éventuels comportements atypiques.

La deuxième étape consistera à caractériser le gonflement de ces divers matériaux dans le procédé industriel. Il sera pour cela nécessaire tout d'abord de définir les grandeurs physiques à mesurer, compte tenu du comportement de ces polymères et des différentes méthodes et procédures expérimentales disponibles, qui seront testées, validées et dont on vérifiera la reproductibilité, la fiabilité et la précision, notamment en utilisant les polyéthylènes de référence. La (ou les) méthode(s) étant établies, il s'agira alors de quantifier l'incidence de divers paramètres structuraux, géométriques et technologiques, qu'il

conviendra d'interpréter compte tenu des tendances rapportées dans la littérature, des modèles analytiques de prévision adaptables et du comportement particulier des matériaux choisis.

Enfin, à partir d'une étude spécifique de post-retrait on tentera d'établir une corrélation entre les diverses valeurs de gonflement obtenues expérimentalement et la stabilité dimensionnelle de profilés industriels.

CHAPITRE II

***MATERIAUX, NATURE ET
CARACTERISATION***

Les polymères retenus pour l'étude, polyuréthanes et polyéthylènes de référence, ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique et rhéologique adaptée à leur niveau de complexité et la connaissance bibliographique de ces matériaux. L'objectif ici est de définir quelques grandeurs caractéristiques qui pourront être utilisées pour l'interprétation des résultats expérimentaux et seront présentés au chapitre suivant.

II. 1. Description et propriétés spécifiques

II.1.1. Les polyéthylènes

Les trois polyéthylènes basse densité retenus pour l'étude ne contiennent pas d'additif et sont destinés à la fabrication de films plastiques. Le polyéthylène haute densité est chargé de noir de carbone (1% en poids) pour la fabrication de tubes d'adduction d'eau. Les densités de ces quatre polymères sont rassemblées dans le tableau II.1.

	Densité
FC20 (Pebd)	0,922
FL30 (Pebd)	0,924
FF20 (Pebd)	0,921
Boréal 2490 (Pehd)	0,921

Tableau.II.1 : Densités à 25°C des quatre polyéthylènes de l'étude.

Ils sont transformés selon les profils décrits tableau II.2, et sont caractérisés, dans la suite de l'étude, sauf précision contraire, à température d'extrusion.

Polyéthylène	Zone 1 (°C)	Zone 2 (°C)	Zone 3 (°C)	Zone de tête (°C)
FC20	180	190	210	220
FL30	150	160	170	170
FF20	170	180	190	200
Boréal 2490	210	215	220	220

Tableau II.2 : Profils d'extrusion des quatre polyéthylènes.

II.1.2. Les polyuréthannes thermoplastiques

II.1.2.1. Généralités

La structure biphasée de ces polymères est composée de segments rigides (polaires, hydrophiles), synthétisés (cf. Figure II.1) à partir de diisocyanates (aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques) et de diols (ou diamines) également appelés allongeurs de chaînes, et de segments souples (peu polaires et hydrophiles) constitués d'un macrodiol (polyéther ou polyesters) [Gogolewski89, Song95].

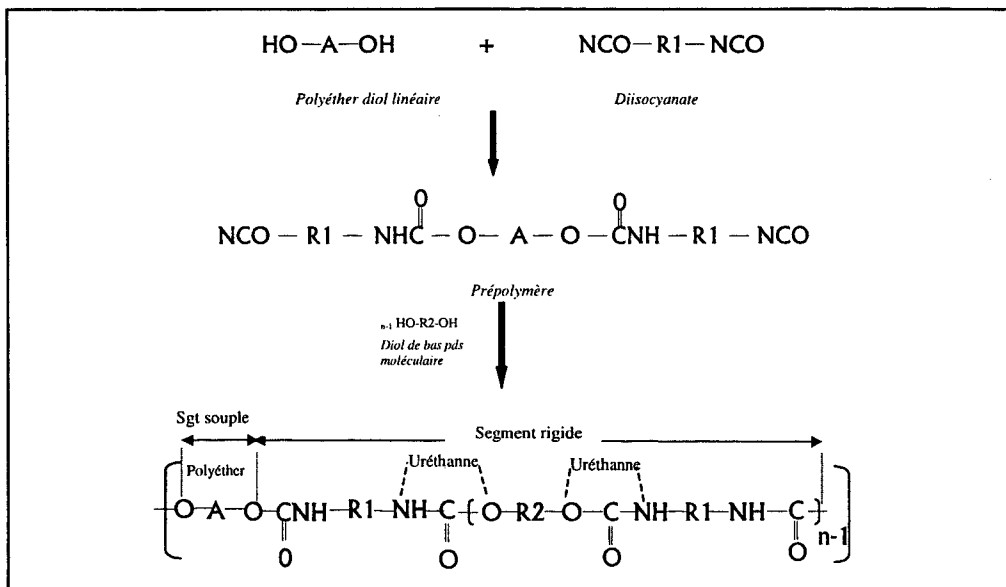


Figure II.1 : Synthèse d'un polyuréthane thermoplastique [Hepburn83].

La phase rigide dont la cohésion est assurée par de fortes forces attractives entre chaînes (liaisons hydrogène et forte concentration des groupements polaires) fortes, peut cristalliser, est dispersée dans la matrice caoutchouteuse, joue un rôle renfort et assure la rigidité du matériau. La formation de ces domaines est due à leur incompatibilité chimique et aux interactions fortes entre les groupements uréthannes. La longueur des segments, la composition du copolymère et la cristallinité peuvent affecter le degré de séparation des microphases. Lorsque la séparation des microphases est incomplète, la phase souple peut contenir quelques segments rigides. La structure segmentée des polyuréthannes thermoplastiques est illustrée sur les figures II.2 et II.3.

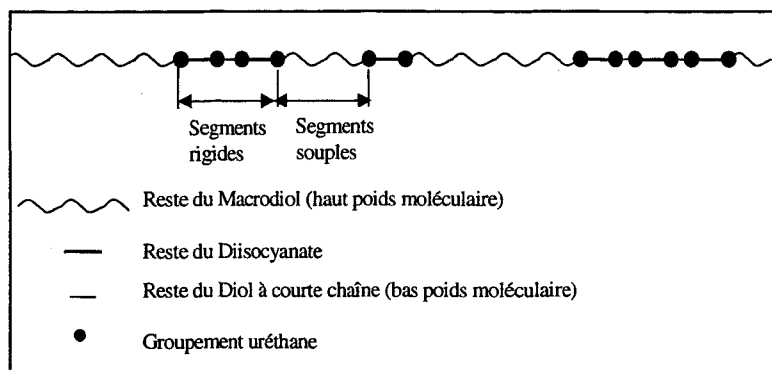


Figure II.2 : Représentation de la structure segmentée des polyuréthanes thermoplastiques.

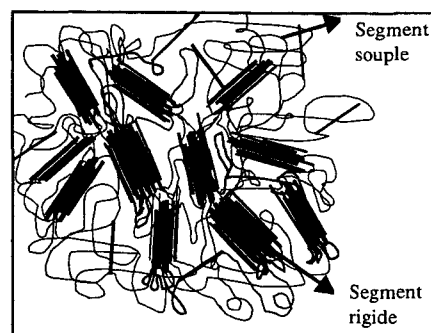


Figure II.3 : Illustration schématique d'une structure polyuréthane thermoplastique segmentée.

L'architecture chimique de ces polymères est essentiellement linéaire. La classe du polyuréthane thermoplastique est déterminée par la nature de l'isocyanate, du macrodiol et du diol à chaîne courte. Wang [Wang96] montre que les polyuréthanes obtenus à partir de MDI présentent une dureté et une résistance en traction supérieures à celles obtenues à partir de HMDI, ces propriétés étant directement liées aux cycles aromatiques du MDI.

Il existe relativement peu de différences de propriétés entre un polyuréthane thermoplastique aromatique et un polyuréthane thermoplastique aliphatique. Les deux ont une résistance en traction (300 à 600 Pa) et un allongement à la rupture (250 à 700%) élevés, ils sont biocompatibles et présentent une bonne résistance à l'abrasion. Ils sont peu hydrolysables, et stérilisables par irradiation gamma. Enfin, à basse température, leur comportement est celui d'un élastomère.

Cependant, il existe quelques particularités de comportement qui permettent de choisir le polymère adapté à chaque application spécifique. Ainsi, les aliphatiques sont transparents alors que les aromatiques sont légèrement jaunâtres et prennent une couleur ambrée avec le temps, sans que les propriétés physiques du matériau en soient affectées. Par ailleurs, les polyuréthanes thermoplastiques aromatiques résistent mieux aux solvants et à l'huile.

De même, la température de fusion des polyuréthanes thermoplastiques aromatiques est plus élevée que celle des polyuréthanes thermoplastiques aliphatiques.

Le grade du polyuréthane thermoplastique, détermine sa rigidité et est défini comme le rapport molaire des deux microphases (souple et rigide). Les segments rigides (ou durs) affectent de façon significative les propriétés physiques et la morphologie de ces polymères [Eisenbach95, Schollenberger71, Sanchez97, Frontini93, Haponiuk90, Yu85, Aggarwal84, Gibson82]. Wang et Lawandy [Wang96, Lawandy92] analysent le comportement de polyuréthanes thermoplastiques synthétisés à partir de PTMEG (polyol), MDI ou HMDI (diisocyanate) et de butanediol 1.4 ou de butanediol 1.3 ou enfin de pentanediol 1.5 (allongeur de chaîne) dans des rapports molaires variables. Il montre que les forces intermoléculaires agissant entre les domaines rigides affectent les propriétés physiques et morphologiques du

matériau; que la séparation des phases, la dureté et la résistance en traction augmentent avec l'augmentation du rapport segments durs / segments souples et avec la diminution du degré de cristallinité des segments durs [Georgacopoulos87].

Les matériaux souples sont très élastiques. Le caractère thermoplastique devient relativement marqué pour les matériaux les plus durs. Leur élasticité reste néanmoins significative.

Le comportement des polyuréthanes thermoplastiques non chargés est lié au fait qu'il ne s'agit pas à proprement parlé de polymères (dans lesquels un ou plusieurs monomères sont greffés séquentiellement), mais d'édifices moléculaires obtenus essentiellement par réactions binaires à partir de composés de masse moléculaire relativement basse, par phases successives, d'où le terme de polyaddition souvent employé.

Les polyuréthanes thermoplastiques sont hydrophiles (ils peuvent absorber plus de 1% de leur poids en eau). La combinaison de la chaleur et d'un taux d'humidité élevé provoque une dégradation thermique caractérisée par une scission des chaînes macromoléculaires et une probable formation d'amine. De plus, l'histoire thermomécanique subie par le polymère lors de sa transformation conditionne les propriétés de l'objet produit. Leur viscosité est fortement thermodépendante [Kutty91], mais l'incidence de la température peut être nettement réduite par l'incorporation de charges fibreuses [Kutty91, Shonaike96].

La biocompatibilité et les propriétés spécifiques des polyuréthanes thermoplastiques en font des matériaux particulièrement bien adaptés aux applications biomédicales (pacemakers, cathéters, tubes d'alimentation, ...).

La mise en oeuvre de tels matériaux nécessite une puissance suffisante (pour vaincre les forces de Van der Waals particulièrement élevées qui assurent la cohésion des longues chaînes élastiques et des chaînes courtes à tendance cristalline spécifiquement organisées) et le choix de réglages spécifiques. Il est à noter que l'extrusion de ces polymères peut s'accompagner de défauts, nommés 'Fish eyes', caractérisés par de petites zones de polymère non fondu apparaissant en surface du produit. La géométrie de la vis, de la filière ainsi que la température de transformation et la vitesse de cisaillement permettent de contrôler l'apparition de ces défauts [Ozaki94, Thomas77, Hewitt97].

Compte tenu de leur hydrophilie, ils doivent être préalablement étuvé sous peine d'entraîner une dégradation thermomécanique (qui se traduit par une chute de viscosité) ou l'obtention de porosité importante (mousse) ou des problèmes d'aspect de surface.

Généralement la température de transformation des polyuréthanes thermoplastiques souples est plus faible que celle des polyuréthanes thermoplastiques rigides. La transformation est une étape importante : en effet, si les polyuréthanes thermoplastiques aromatiques ne sont pas extrudés selon une procédure très rigoureuse, ils peuvent libérer une faible quantité de méthylène di-aniline (MDA), considéré comme cancérigène. La performance de ces polymères à température élevée dépend fortement de la structure des segments rigides et de leur capacité à rester associés à la température considérée. Leurs conditions de mise en oeuvre et d'utilisation doivent donc résulter d'un compromis entre élasticité et plasticité [Eckstein94].

Les polyuréthanes thermoplastiques constituent donc une classe spéciale de matériaux dont la transformation nécessite une approche nouvelle : vouloir les mettre en oeuvre comme les autres polymères peut conduire à des erreurs importantes dans l'estimation du prix de revient final. Leur structure moléculaire confère à ces matériaux des propriétés mécaniques et chimiques spécifiques, qui les rendent particulièrement adaptés pour la fabrication de tubes médicaux pour lesquels les polymères classiques (PVC, EVA) ne répondent pas aux exigences requises [TPC95] (trop souples pour être insérés dans le corps, ou trop rigides et inconfortables pour le patient).

II.1.2.2. Polyuréthanes de l'étude

Les polyuréthanes thermoplastiques retenus pour l'étude sont synthétisés à partir de polyéthertétraméthylène éther glycol (PTMEG : macrodiol), de 1-4 butane diol (allongeur de chaîne) et de méthylène 4-4 diphenyl di-isocyanate (MDI) pour le Tecoflex 1093A et de méthylène bicyclohexyle di-isocyanate (HMDI) pour les Tecothanes et le Pellethane (cf. Figure II.4). Leurs densités, mesurées à 25°C, sont regroupées tableau II.3.

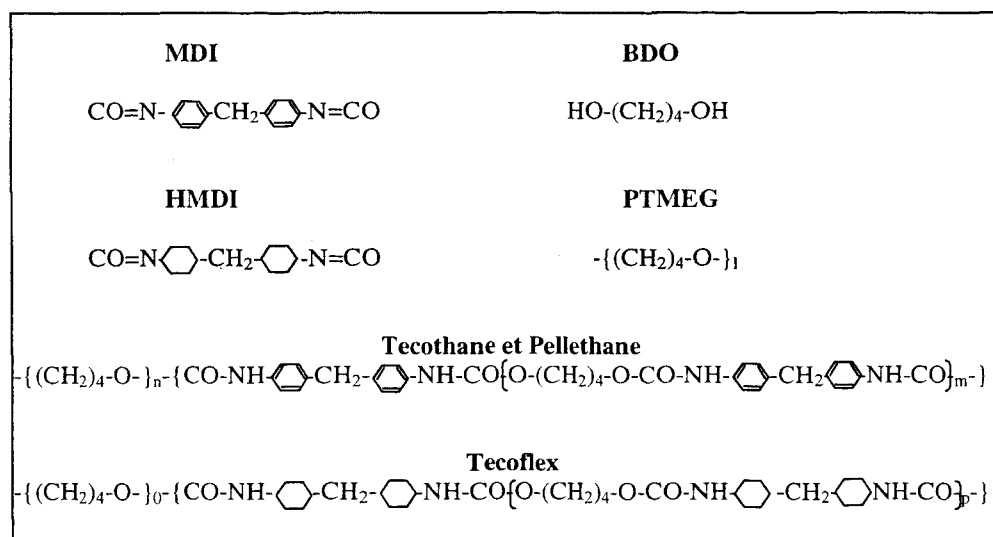


Figure II.4 : Molécules de Tecothane, Pellethane et Tecoflex.

Les Tecothanes (aromatiques), le Pellethane 1080A (aromatique) et les Tecoflex EG93A (aliphatique) sont spécifiquement formulés pour des applications médicales. Les Tecothanes et le Tecoflex EG93A sont utilisés pour la fabrication de tubes de très petites dimensions et de pièces de formes très complexes. Les Tecothanes sont appréciés pour leur biocompatibilité avec les tissus et le sang humains. La transparence du Tecoflex EG93A permet cependant un meilleur contrôle des fluides dans le tube.

	Densité
Tecothane 1085A	1,12
Tecothane 1065D	1,18
Tecoflex EG93A	1,08
Pellethane 1080A	1,12

Tableau II.3 : Densité à 25°C des quatre polyuréthanes de l'étude.

Une étude préliminaire a permis de déterminer, pour chacun des polyuréthanes de l'étude, les profils thermiques optima à adopter. Ces réglages sont repris tableau II.4, sachant que la culasse à la base de la trémie est systématiquement refroidie à l'eau, afin d'assurer une meilleure alimentation de la vis en matière première. La recherche de ces profils s'est révélé ardue : il est important de souligner qu'une dérive de 5°C de ces températures peut conduire soit à l'extrusion d'un liquide soit à la génération d'une structure alvéolaire. Il a été impossible de trouver, sur la machine utilisée, un profil thermique permettant d'extruder convenablement le Pellethane 1080A. Des fluctuations de pression importantes n'ont pas permis d'atteindre un débit constant. Le matériel utilisé n'est donc pas adapté à la transformation de ce polymère. L'étude a donc été poursuivie sur les seules références du Tecoflex EG93A et des Tecothanes 1085A et 1065D.

PU	Zone 1 (°C)	Zone 2 (°C)	Zone 3 (°C)	Zone de tête (°C)
Tecothane 1085A	170	180	190	205
Tecothane 1065D	175	185	200	210
Tecoflex EG93A	145	150	155	160

Tableau II.4 : Profils thermiques de transformation des divers polyuréthanes de l'étude.

Pour tenir compte de leur éventuelle hydrophilie, ces polyuréthanes thermoplastiques doivent être étuvés (3h30 à 80°C) avant transformation.

Compte tenu de la forte incidence des paramètres moléculaires et rhéologiques sur le phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion, les huit matériaux retenus pour l'étude ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique et rhéologique, adaptée à leur niveau de complexité.

II.2. Moyens de caractérisation physico-chimique

Les distributions de masses moléculaires des quatre polyuréthanes ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC). Le principe de la méthode de mesure est présenté en annexe 1. L'appareil utilisé, de marque Waters 150C, est équipé de deux colonnes remplies d'un gel de polystyrène (styragel). Pour ces essais, réalisés à température ambiante, les trois polyuréthanes sont mis en solution dans du tétrahydrofurane.

Les températures de fusion des quatre polyéthylènes ont été déterminées par analyse enthalpique différentielle, suivant le principe décrit en annexe 2. Les deux échantillons (de référence et à analyser) sont chauffés de l'ambiante à 200°C à la vitesse de 10°C/mn. L'appareil utilisé est un calorimètre différentiel à compensation de puissance (Perkin Elmer DSC 7). La température de fusion est prise égale à la température du pic endothermique.

Les températures de transition vitreuse et de fusion des quatre polyuréthanes ont été déterminées par spectroscopie thermomécanique, à l'aide d'un appareil de type Polymer Laboratories (DMTA). Le principe de la mesure est décrit en annexe 3. La fréquence et l'amplitude de déformation imposée sont respectivement de 1 Hz et de 4%. La vitesse de chauffage est de 5°C/mn.

Un étuvage de 3h30mn des échantillons de polyuréthane avant chacun des essais évite une éventuelle hydrolyse lors de la manipulation.

II.3. Moyens de caractérisation rhéologique

L'indice de fluidité des sept polymères a été mesuré suivant la procédure décrite par la norme ISO1133, sur un appareil de type Göttfert 011, à 190 °C, sous une charge de 2,16 kg pour les polyéthylènes et de 5 kg pour les polyuréthanes.

Les courbes d'écoulement des sept matériaux ont été établies en rhéométrie capillaire sur un rhéomètre Göttfert 2001. Le principe de la mesure est décrit en annexe 4. La procédure expérimentale prend en compte les corrections de Rabinovitch et de Bagley. Les filières utilisées ont des longueurs de 10, 20 et 30 mm et un diamètre de 1 mm. Les températures d'essai correspondent aux températures d'extrusion de chaque polymère. La plage de gradient de vitesse apparent à la paroi couverte est de 0,1 à 100 s⁻¹.

La caractérisation viscoélastique des sept matériaux a été conduite sur un rhéomètre rotationnel de type ARES (Rheometric Scientific). Le principe de la mesure est décrit en annexe 5. Les modules complexes ont été déterminés en configuration plan-plan, le diamètre

des plateaux étant de 25 mm, alors que les mesures de premières différences de contraintes normales ont utilisé une configuration cône-plan, le diamètre des outils étant de 25 mm, l'angle au sommet du cône de 4° et l'entrefer fixe de 0,05 mm. Les températures d'essai sont égales aux températures de transformation des polymères

II.4. Résultats relatifs aux polyéthylènes

Les *températures de fusion* des trois polyéthylènes basse densité sont très proches, comprises entre 110 et 114°C, alors que celle du polyéthylène haute densité est de 134°C (cf. Tableau II.5).

	FC20 Pebd	FL30 Pebd	FF20 Pebd	Boréalys 2490 Pehd
Température de fusion (°C)	110	112	114	134

Tableau II.5 : Températures de fusion et de transitions vitreuses des quatre polyéthylènes de l'étude.

Les indices de fluidité des quatre polyéthylènes sont regroupés tableau II.6.

Polymères	Indice de fluidité (g/10 mn)
FC20	0,2
FL30	2,2
FF20	0,75
Boréalys 2490	0,3

Tableau II.6 : Indices de fluidité à 190°C des quatre polyéthylènes de l'étude.

Pour un gradient de vitesse donné, les *viscosités de cisaillement* des trois polyéthylènes basse densité sont sensiblement identiques (cf. Figure II.6). Il en est de même pour les *premières différences de contraintes normales* (cf. Figure II.5). L'élasticité de ces trois matériaux est donc comparable. C'est pourquoi on peut supposer que leur comportement en terme de gonflement en sortie de filière d'extrusion sera semblable, même si des croisements des courbes d'influence de la contrainte de cisaillement sur la première différence de contraintes normales (cf. Figure II.5) laissent prévoir une hiérarchie variable en fonction de la vitesse de cisaillement. Le comportement du polyéthylène haute densité est en revanche très différent. En effet, sa viscosité est très nettement supérieure à celle des polyéthylènes basse densité, dans un rapport de 2,5 environ entre 0,1 et 1 s⁻¹ (cf. Figure II.6), et sa première différence de contraintes normales est nettement plus faible (mais plus sensible à la contrainte de cisaillement) (cf. Figure II.5). Ce polymère est donc moins élastique que les trois autres, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il soit chargé. Les particules de noir de carbone bloqueraient le processus de relaxation moléculaire et limiteraient donc le gonflement. On peut supposer que son gonflement en sortie de filière d'extrusion, pour des conditions de transformation identiques, sera plus faible [Hamielec83].

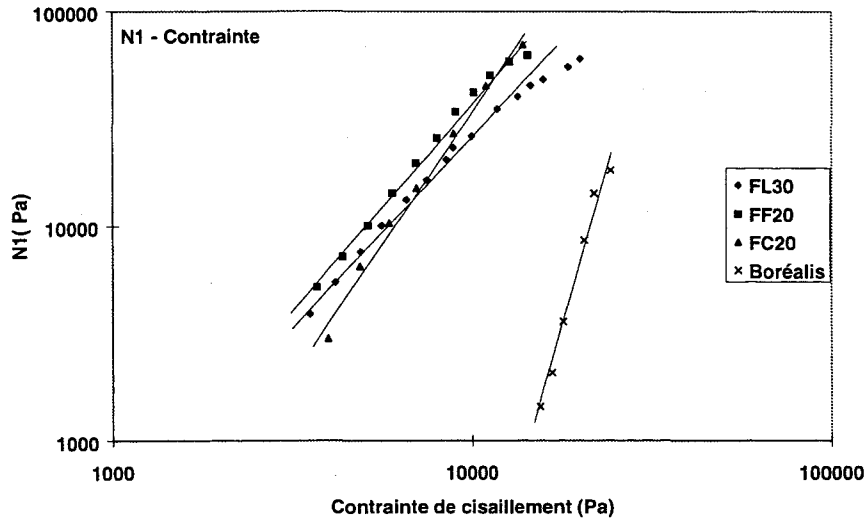


Figure II.5 : Influence de la contrainte de cisaillement sur la première différence de contraintes normales des quatre polyéthylènes de l'étude.

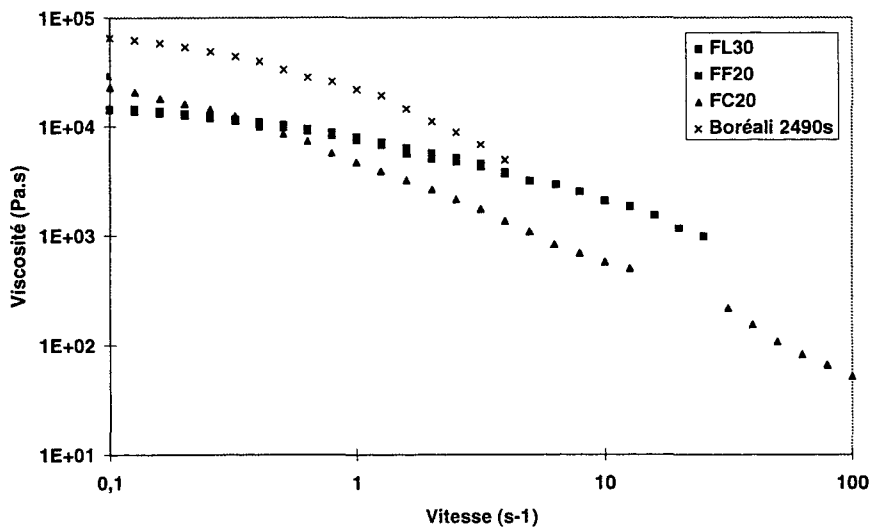


Figure II.6 : Courbes d'écoulement des quatre polyéthylènes de l'étude.

Les propriétés physico-chimiques et rhéologiques de ces quatre polymères ne font apparaître aucune anomalie de comportement, ce qui justifie leur choix en temps que polymère de référence pour la suite de l'étude.

II.5. Résultats relatifs aux polyuréthannes

La *masse moléculaire* du Tecothane 1065D est nettement supérieure à celle des deux autres polyuréthannes. De plus, sa distribution est plus large. A l'inverse, le Tecoflex EG93A présente la masse moléculaire moyenne en poids la plus faible et la distribution la plus étroite (cf. Tableau II.7 et Figure II.7).

	MP (Dalton)	M _w (Dalton)	M _n (Dalton)	IP
Tecothane 1065D	193 855	372 733	134 575	2,77
Tecothane 1085A	160 223	304 075	118 115	2,57
Tecoflex EG93A	137 662	143 231	94 497	1,51

Tableau II.7 : Caractérisation moléculaire des polyuréthanes de l'étude.

Compte tenu des tendances rapportées dans la littérature, (cf. Chapitre I), on peut s'attendre à ce que ces polymères se classent par ordre de gonflement croissant, en : Tecothane 1065D, Tecothane 1085A et Tecoflex EG93A [Graessley70, Racin79, Schroff76].

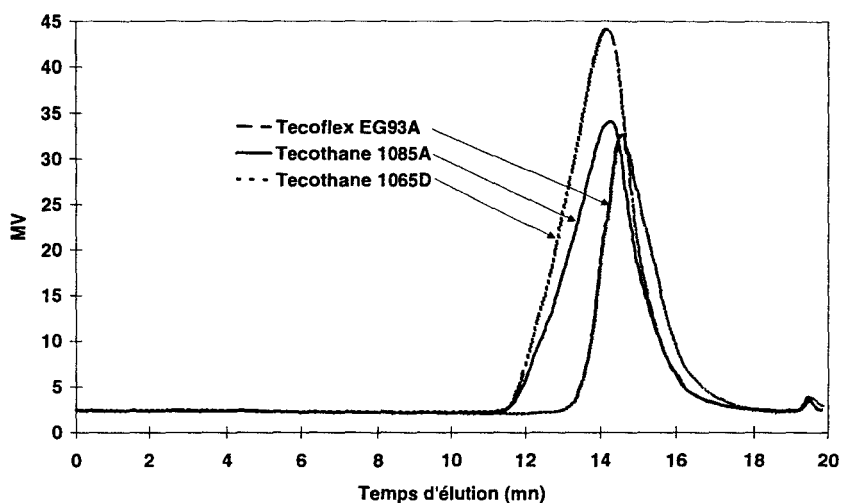


Figure II.7 : Distribution de masse moléculaire du Tecothane 1065D, 1085A et du Tecoflex EG93A.

Les *températures de transition vitreuse* et de *fusion* des polyuréthanes sont regroupées sur le tableau II.8.

	Tecothane 1065D	Tecothane 1085A	Tecoflex 1093A
T _g (°C)	47	-12	37
T _f (°C)	138	110	100

Tableau II.8 : Températures de transition vitreuse et de fusion des quatre polyuréthanes de l'étude.

L'*indice de fluidité* à 190°C du Tecothane 1065D est extrêmement faible (0,52 g/10 mn), alors que celui du Tecoflex EG93A est très élevée (119,87 g/10 mn) (cf. Tableau II.9). Il faut cependant souligner que les températures de fusion et de transformation de ces quatre polymères sont très différentes. Les résultats obtenus à 190°C ne sont donc pas significatifs de leur comportement lors de leur transformation industrielle.

	IF (g/10 mn)
Tecothane 1085A	3
Tecothane 1065D	0,52
Tecoflex EG93A	119,87

Tableau II.9 : Indices de fluidité des quatre polyuréthanes de l'étude (190°C, charge 5 kg).

Dans la gamme de vitesses de cisaillement testée, *la viscosité* du Tecoflex EG93A, mesurée en rhéométrie capillaire, est nettement supérieure à celle des Tecothanes. Son indice de pseudo-plasticité est plus faible, traduisant un écart par rapport au comportement newtonien plus marqué (cf. Figure II.8). Les viscosités des deux Tecothanes sont en revanche très proches, même si les mesures du Tecothane 1065D sont très dispersées, caractéristiques d'un comportement instable (cf. Tableau II.10).

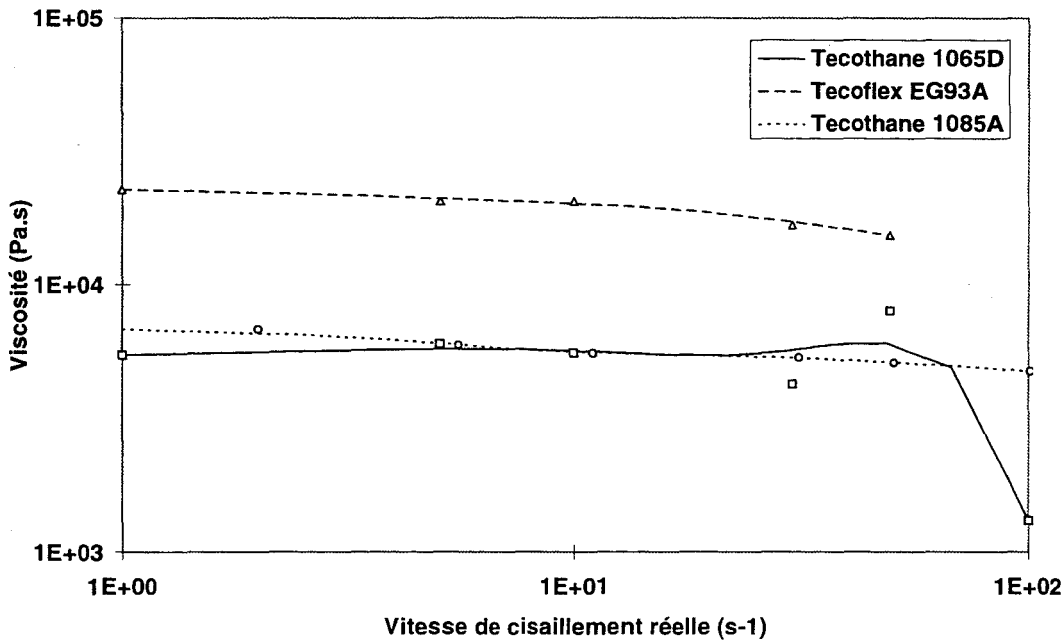


Figure II.8 : Viscosité en rhéométrie capillaire à température d'extrusion des trois polyuréthanes de l'étude.

Vitesse de cisaillement (s^{-1})	1	5	10	30	50	100
<i>Tecothane 1065D</i>	2663	2484	2169	4000	748	232
Tecothane 1085A	927	2074	947	918	435	244
Tecoflex EG93A	830	1452	2191	1026	246	

Tableau II.10 : Dispersion des mesures en rhéométrie capillaire sur les trois polyuréthanes de l'étude.

Les mesures en rhéométrie rotationnelle sinusoïdale suivant la procédure standard (cf. Annexe 5) montrent que le *domaine viscoélastique linéaire* n'est pas mis en évidence dans la plage de déformation testée tant pour le Tecoflex EG93A que le Tecothane 1085A (cf. Figure II.9).

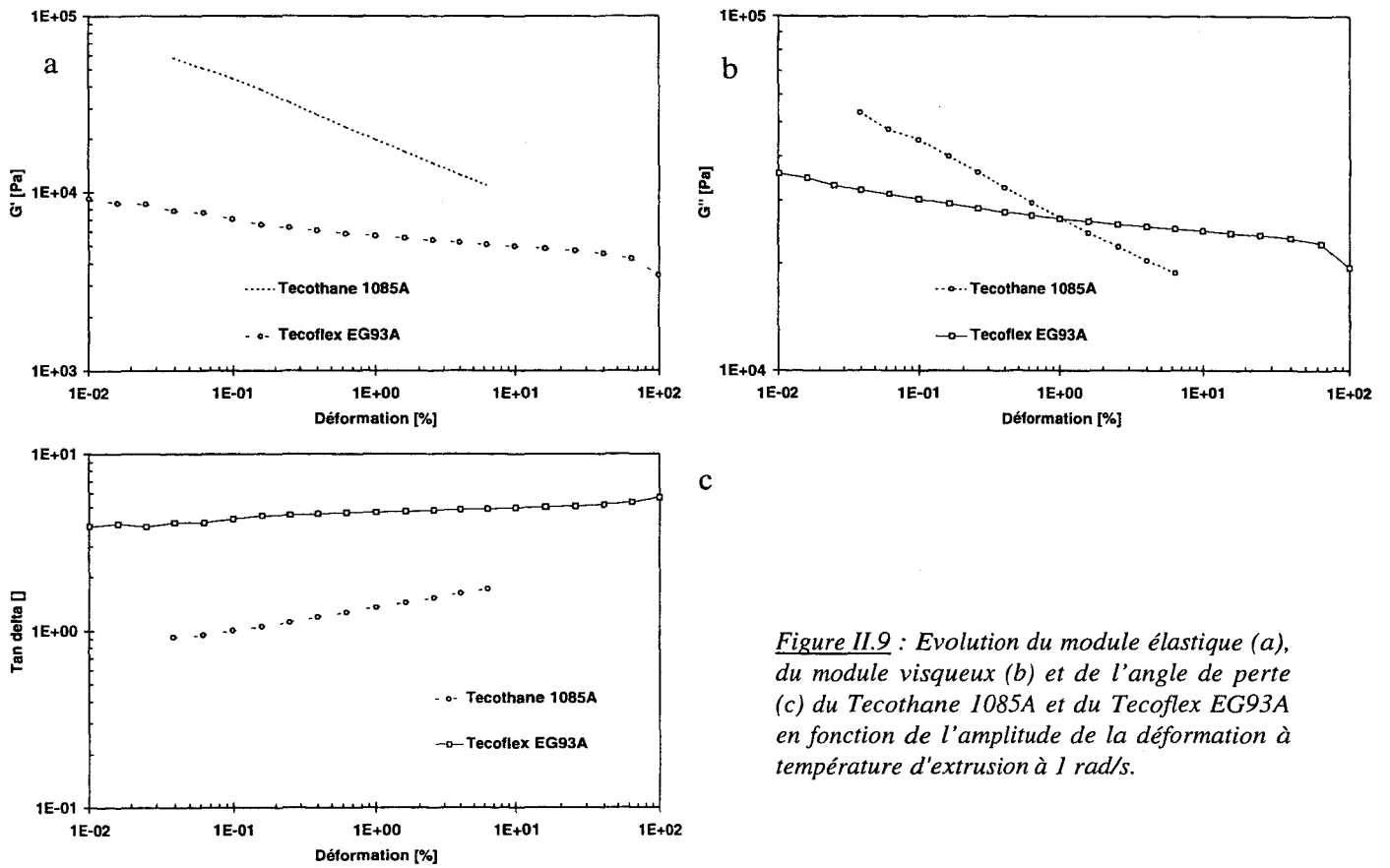


Figure II.9 : Evolution du module élastique (a), du module visqueux (b) et de l'angle de perte (c) du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A en fonction de l'amplitude de la déformation à température d'extrusion à 1 rad/s.

Le comportement en *relaxation de contrainte* du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A a été analysé (cf. Annexe 5).

La décroissance du module élastique est beaucoup plus rapide pour le Tecoflex EG93A que pour le Tecothane 1085A, et très rapide pour les deux polymères (cf. Figure II.10).

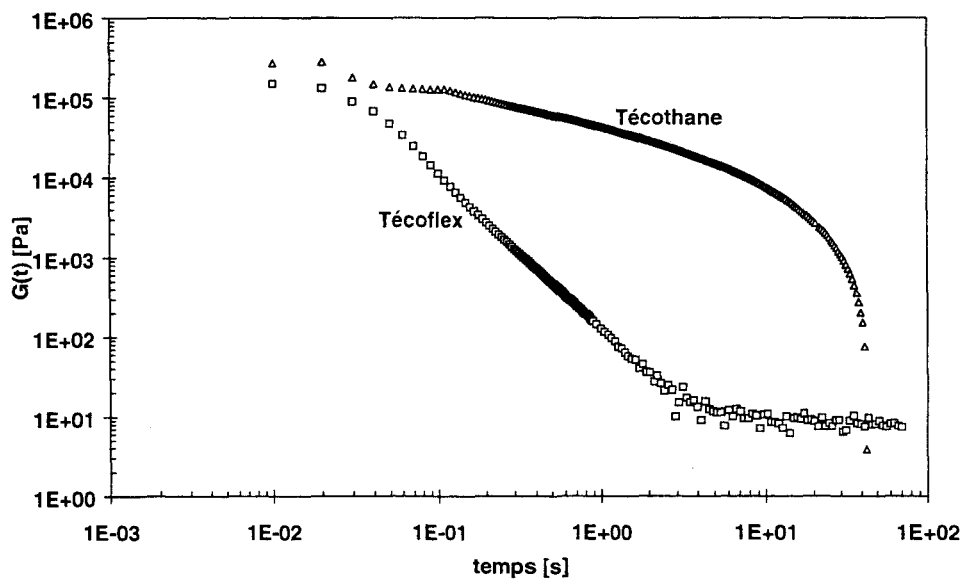


Figure II.10 : Relaxation du module du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A.

Ces résultats sont confirmés par des mesures de *temps de relaxation* λ et du *temps d'équilibre du temps de relaxation* ($teq\lambda$, défini par analogie au temps d'équilibre du gonflement d'équilibre étudié chapitre III et IV) en fonction de la vitesse de déformation (cf. Figure II.11). Ces temps sont très faibles pour les deux polymères et inférieurs pour le Tecoflex EG93A à ceux du Tecothane 1085A.

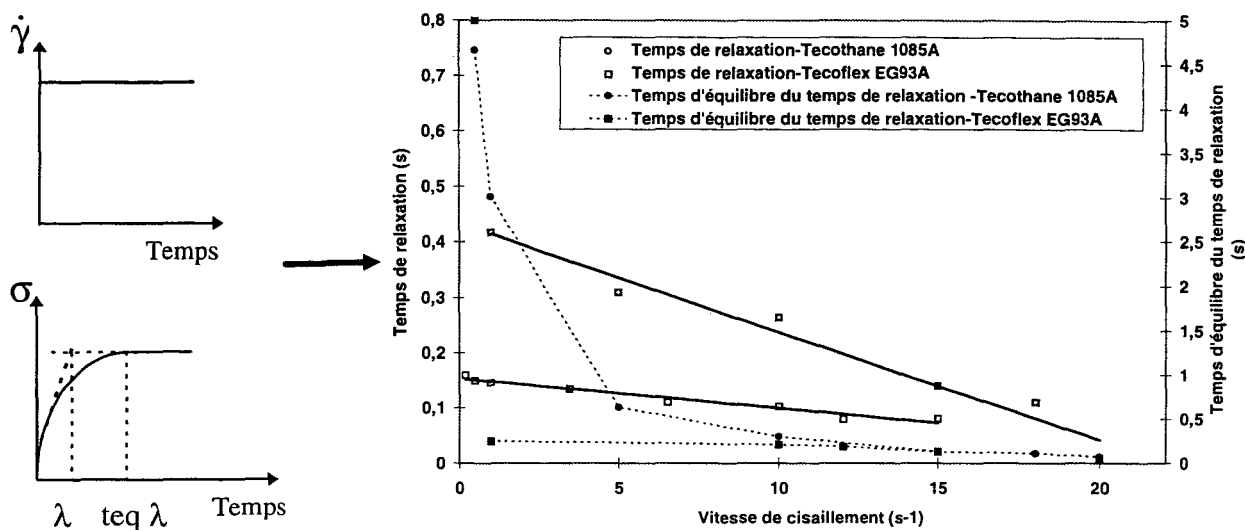


Figure II.11 : Mesure des temps de relaxation (à température d'extrusion).
a) principe de la mesure, b) résultats.

L'ensemble de ces résultats (instabilité de l'écoulement du Tecothane 1065D, absence de domaine linéaire pour le Tecothane 1085A, décroissance très rapide des modules de relaxation) semble montrer que ces polymères subissent, en cours d'essai, une évolution de structure qui perturbe leur comportement. C'est pourquoi, les caractéristiques rhéologiques suivantes ont été déterminées en fonction du temps de sollicitation en température, puis dans des conditions fixes pour tenir compte d'une éventuelle évolution de structure.

Ainsi, les *modules de conservation* sont enregistrés en cascades successives de 100 secondes, espacées d'un temps de repos de 40 secondes (cf. Figure II.12). La fréquence de sollicitation est de 5 rad/s, et la déformation imposée est de 5 %. Les résultats sont présentés sur la figure II.13.

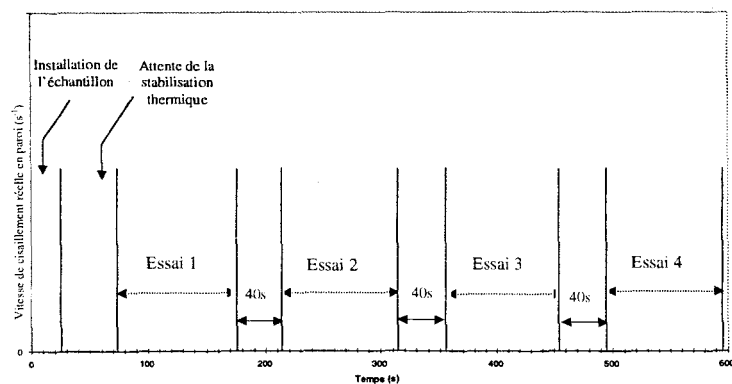


Figure II.12 : Procédure de mesure de la dégradation thermomécanique des polyuréthannes en rhéométrie plan plan.

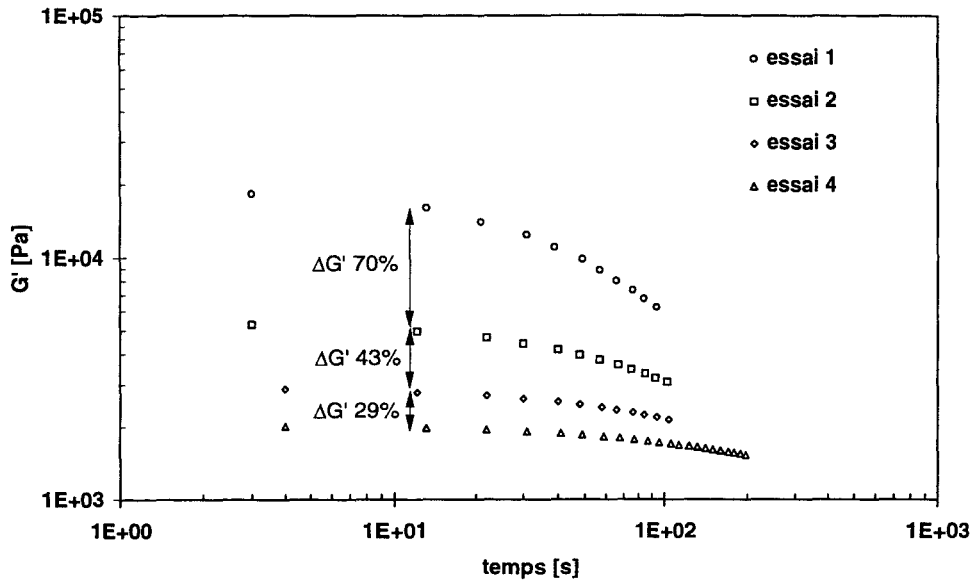


Figure II.13 : Mise en évidence de la dégradation thermomécanique du Tecothane 1085A. Influence du temps de sollicitation sur la valeur du module élastique.

Les évolutions des *modules* (de *conservation* et de *perte*) et de *l'angle de perte* en fonction de la fréquence de sollicitation ont été déterminées de la façon suivante. Pour une fréquence donnée et une amplitude de déformation de 5%, on enregistre l'évolution des modules et de l'angle de perte en fonction du temps, et on ne considère que les grandeurs mesurées pour un temps de sollicitation de 10 et 100 secondes. La procédure expérimentale est schématisée figure II.14. Les résultats sont présentés figure II.15 puis comparés à des mesures en mode fréquences multiples simultanées (temps de mesure plus courts) (cf. Figure II.16).

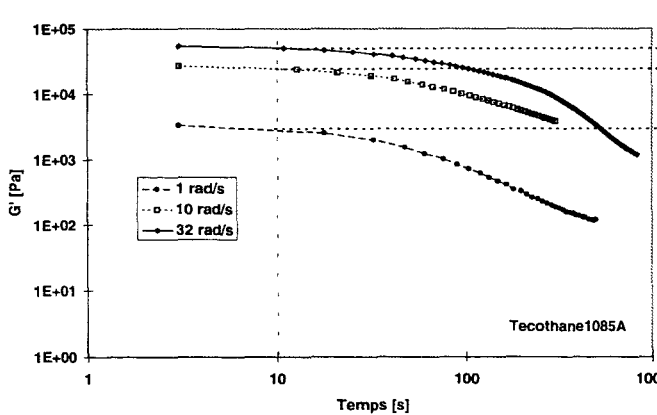


Figure II.14a : Evolution du module élastique en fonction du temps de sollicitation pour diverses fréquences (amplitude de la déformation 5%).

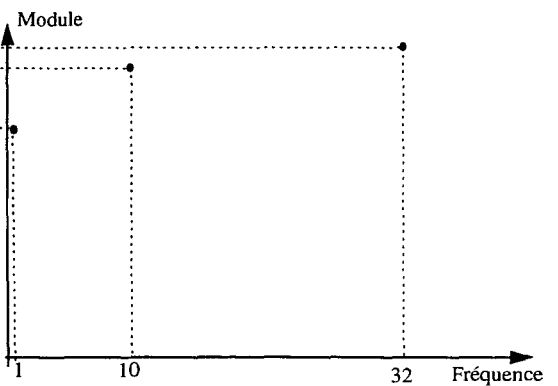


Figure II.14b : Influence de la fréquence de sollicitation sur le module élastique pour un temps de séjour de 10 secondes.

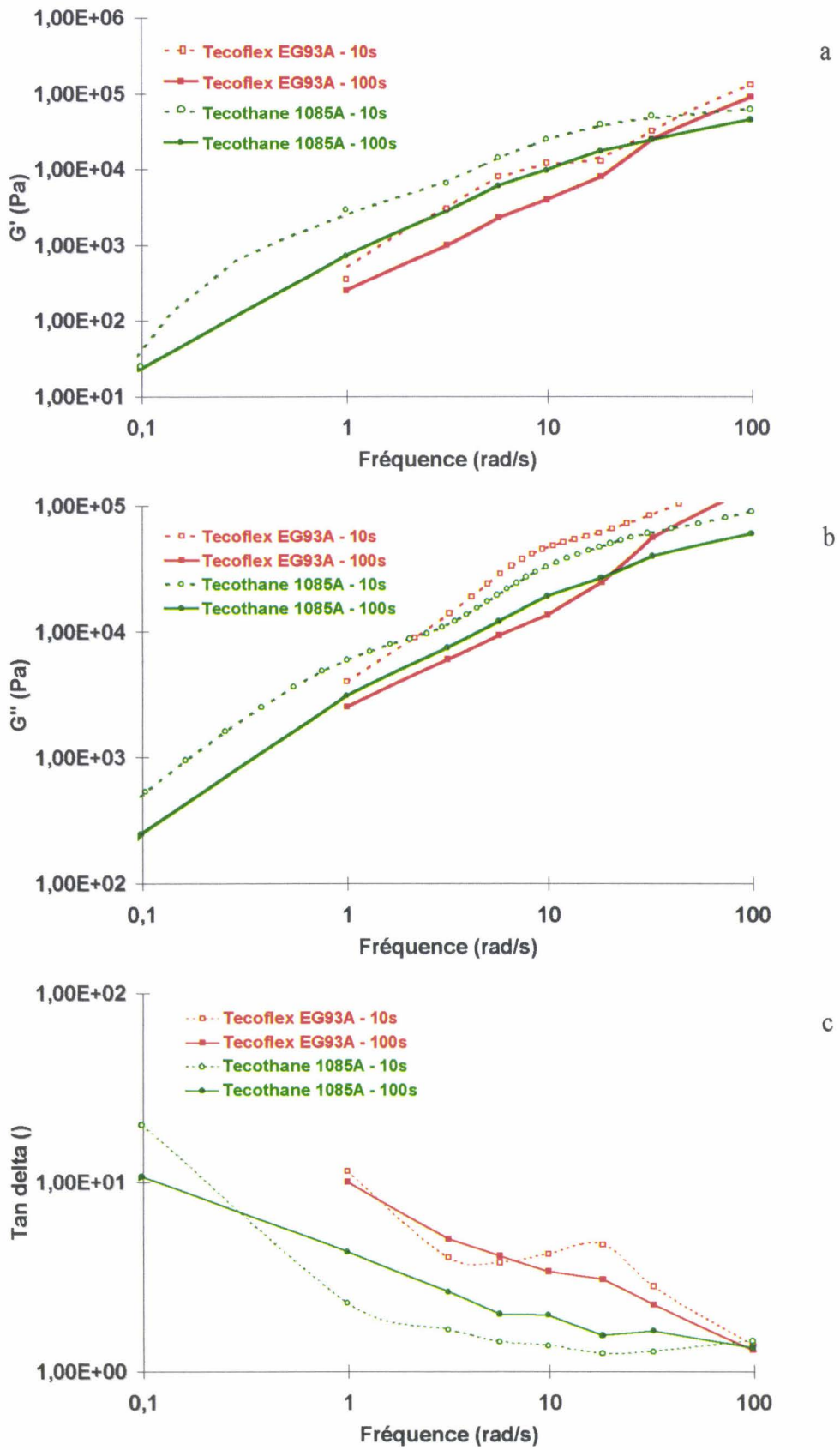


Figure II.15 : Evolution du module élastique (a), du module visqueux (b) et de l'angle de perte (c) du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A en fonction de fréquence de sollicitation (déformation 5%) à 10 et 100 secondes.

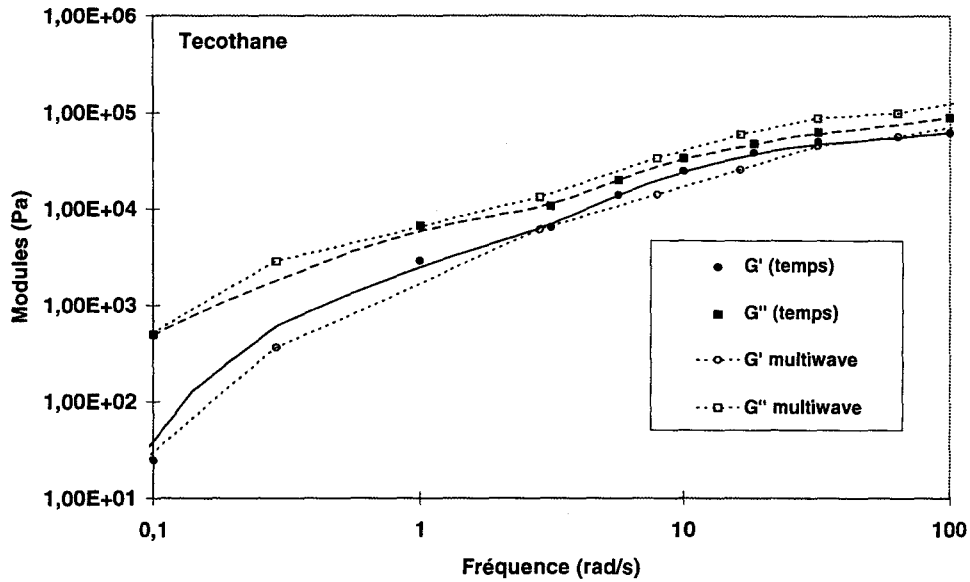


Figure II.16 : Comparaison des modules obtenus par les deux méthodes :
 • en fonction du temps (à 10 secondes) comme explicité figure II.12
 • en fréquences multiples simultanées ("multiwave")

Pour diverses vitesses de cisaillement, la *première différence de contrainte* normale a donné lieu à des mesures du même genre. Pour une fréquence donnée (5 rad/s), une amplitude de déformation de 5% et une vitesse de cisaillement fixe, on enregistre l'évolution dans le temps de N_1 (cf. Figure II.17). On ne considère que l'amplitude mesurée pour un temps de sollicitation fixe. La procédure expérimentale est décrite figure II.17. Les résultats de N_1 en fonction de la vitesse de cisaillement relevée à 2 et 20 secondes sont présentés figures II.18 et II.19. L'évolution de N_1 en fonction de la contrainte de cisaillement relevée à 2 secondes est exposée figure II.20.

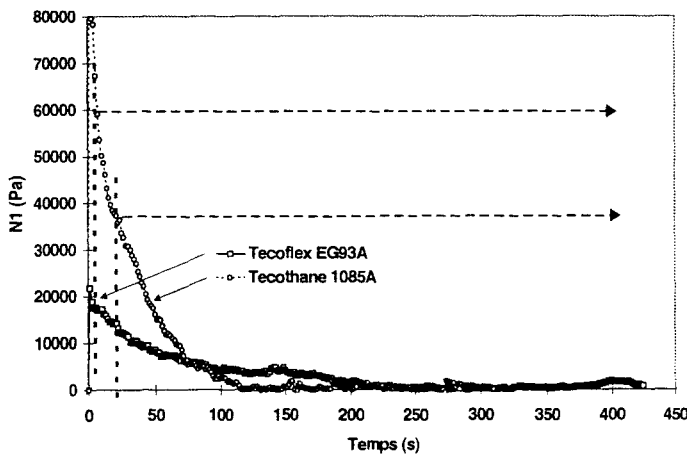


Figure II.17 : Evolution de la première différence de contraintes normales du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A en fonction du temps de sollicitation à $20s^{-1}$ et à température d'extrusion.

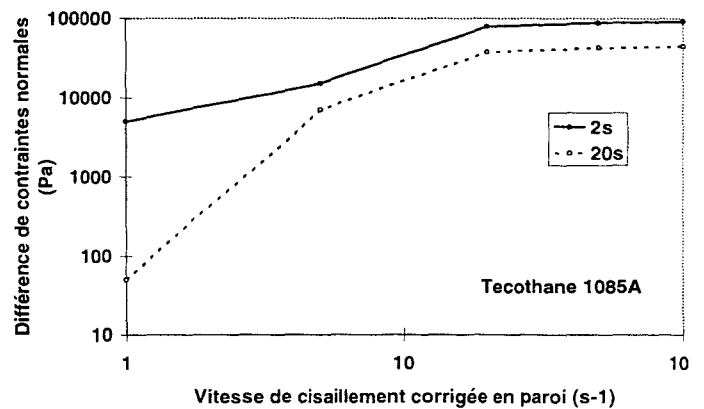


Figure II.18 : Evolution de la première différence de contrainte normale en fonction de la vitesse de cisailment pour un temps de sollicitation de 2 et 20secondes pour le Tecothane 1085A.

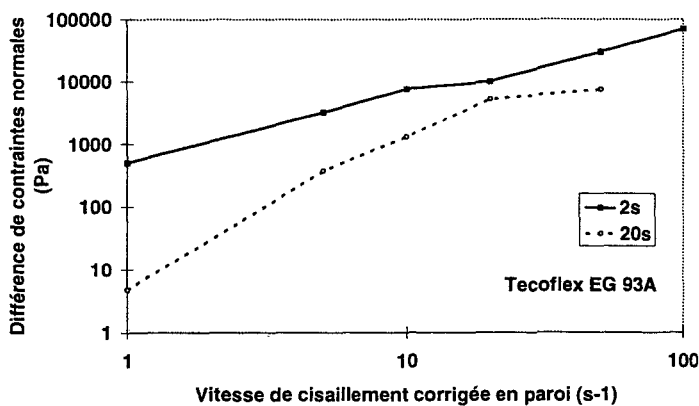


Figure II.19: Evolution de la première différence de contrainte normale en fonction de la vitesse de cisaillement pour un temps de sollicitation de 2 et 20 secondes pour le Tecoflex EG93A.

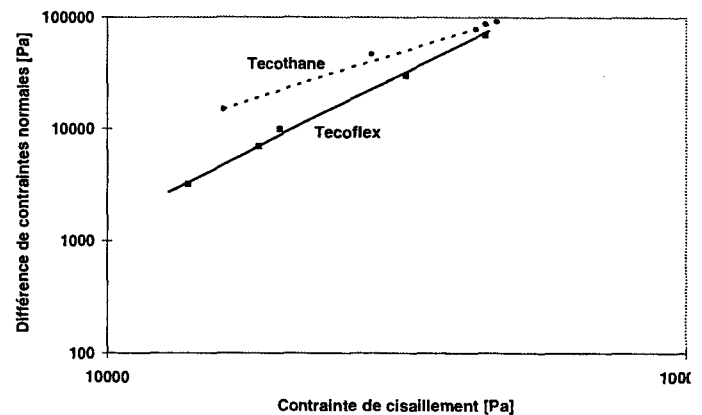


Figure II.20: Influence de la contrainte de cisaillement sur la première différence de contraintes normales Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A, à température d'extrusion du pour un temps de sollicitation de 2 secondes.

L'ensemble des mesures effectuées ici (à histoire thermomécanique comparable) montre :

- que l'élasticité du Tecothane 1085A est supérieure à celle du Tecoflex EG93A. Son module de conservation G' est en effet supérieur au moins pour des fréquences inférieures ou égales à 50 rad/s;
- en revanche, les viscosités des deux polymères sont comparables (cf. Figure II.13b);
- l'angle de perte du Tecothane 1085A est toujours supérieur à celui du Tecoflex EG93A au moins pour des fréquences inférieures ou égales à 100 rad/s;
- la première différence de contraintes normales du Tecothane 1085A est toujours supérieure à celle du Tecoflex EG93A, confirmant son élasticité plus marquée. On peut donc supposer que le gonflement du Tecothane 1085A sera supérieur à celui du Tecoflex EG93A pour une histoire thermomécanique identique.

L'ensemble de ces résultats montre, d'où l'intérêt de l'étude, que les caractéristiques rhéologiques de ces polyuréthanes évoluent en cours d'essai (et donc en cours de transformation). L'amplitude de leur variation dépend du temps de séjour en température sous sollicitation (donc du temps de séjour dans le procédé). Ainsi, en quatre passages (cf. Figure II.11), le module élastique du Tecothane 1085A peut chuter dans des proportions considérables. De même, pour une fréquence de sollicitation et une amplitude de déformation données, on observe une très nette évolution des modules élastique et de conservation ainsi que de l'angle de perte δ .

Entre 10 et 100 secondes de cisaillement, le module élastique du Tecothane 1085A chute d'environ 64% (celui du Tecoflex EG93A de 30%), le module de conservation du Tecothane 1085A décroît de 44% (celui du Tecoflex EG93A de 32%) et l'évolution de l'angle de perte est fortement affecté pour les deux polymères.

De même, entre 2 et 20 secondes (pour une fréquence de sollicitation, une amplitude de déformation et une vitesse de cisaillement données) la première différence de contrainte normale est fortement réduite : de 65% pour le Tecothane 1085A pour une vitesse de cisaillement de 20s^{-1} et de 70% pour le Tecoflex EG93A dans les mêmes conditions.

En résumé, la caractérisation rhéologique des polyuréthanes a montré que le Tecothane 1085A est plus élastique que le Tecoflex EG93A, donc devrait générer, dans les mêmes conditions, des gonflements plus importants.

De plus, cette analyse a également montré, et c'est en fait le point plus important, que le comportement de ces polymères est fortement évolutif en fonction du temps de séjour en température sous sollicitation (donc dans le procédé) ce qui ne sera pas sans conséquences sur leur gonflement en sortie de filière d'extrusion.

Dans un premier temps, cette dépendance du comportement au temps de séjour dans le procédé est attribuée à une évolution de structure de ces polymères, générée par le cisaillement en température. Cette hypothèse et ses conséquences en terme de gonflements seront explicitées dans le chapitre IV.

II.6. Conclusion

L'analyse physico-chimie et rhéologique des quatre polyéthylènes de l'étude n'a pas mis en évidence d'anomalie de comportement particulière, ce qui justifie leur utilisation en tant que polymère de référence. Le polyéthylène haute densité se distingue des polyéthylènes basse densité par une viscosité de cisaillement plus importante et une première différence de contraintes normales plus faibles, qui laissent présager un gonflement en sortie de filière moindre. Les caractéristiques visqueuses et viscoélastiques des trois polyéthylènes basse densité sont très voisines.

Les viscosités de cisaillement en régime permanent des deux Tecothanes sont nettement inférieures à celles du Tecoflex, dont la pseudo-plasticité est plus marquée. Il est à noter que le Tecothane 1065D est très instable. Toutes conditions d'essai égales par ailleurs, la première différence de contraintes normales du Tecoflex EG93A est inférieure à celle du Tecothane 1085A. Il en est de même des temps de relaxation. Il est cependant difficile, en l'état, de transposer directement ces résultats en termes de gonflement en sortie de filière d'extrusion puisque, et c'est là que résident l'originalité de ces matériaux et l'intérêt tant scientifique qu'industriel de l'étude, l'analyse rhéologique a mis en évidence une nette évolution de structure (en essai, mais a fortiori lors de leur transformation) que nous caractériserons plus en détail par la suite. Il conviendra d'analyser finement et rigoureusement les conséquences de cette évolution de structure sur le gonflement.

CHAPITRE III

***TRAVAUX ET RESULTATS
EXPERIMENTAUX***

Le gonflement en sortie de filière d'extrusion peut être caractérisé en termes de gonflement (défini comme le rapport du diamètre de l'extrudat sur le diamètre de la filière) instantané ou d'équilibre (extrudat libéré de toutes contraintes), dont la mesure nécessite la mise au point de moyens et de procédures spécifiques (cf. Chapitre I.3). Ceux-ci doivent par ailleurs être validés sur des polymères dont le comportement a été largement caractérisé dans la littérature, tels que les polyéthylènes, avant d'être transposés à l'étude de polymères complexes à structure évolutive tels que les polyuréthanes thermoplastiques, soumis à diverses histoires thermo-mécaniques.

III.1. Mise en œuvre par extrusion

L'équipement de transformation, commun à toutes les mesures de gonflement, est constitué d'une extrudeuse monovis de laboratoire de type Rheomex 254 (diamètre 19 mm, rapport L/D de 25) associée à une filière en tête d'équerre, et pilotée par un système de type Haake Buchler Rheocord System 40. Le rapport de compression de la vis conventionnelle utilisée est de 2 :1. La culasse est refroidie à l'eau pour assurer une régularité d'alimentation optimale. La régulation thermique du fourreau et du bloc filière est assurée par quatre régulateurs thermiques à base de thermocouples J. L'instrumentation de l'ensemble consiste en trois thermocouples J permettant la mesure de la température du polymère en paroi et de trois capteurs de pression de type Dynisco PT262E5M. Dans la suite du texte, le terme "température d'extrusion" désignera la température du polymère, mesurée en bout de vis par un thermocouple à contact.

Diverses filières cylindriques ont été utilisées afin d'étudier l'influence des paramètres géométriques de l'écoulement sur les valeurs de gonflement. Leur forme générale est décrite sur la figure III.1. Leurs caractéristiques sont regroupées Tableau III.1.

	d (mm)	L (mm)	Alpha (°)
Etude de l'influence du diamètre	7	33	60
	5,69		
	3		
	2		
	1		
Etude de l'influence de la longueur	3	33	60
		43	
		53	
Etude de l'influence de l'angle d'entrée	3	33	60
			90
			120
			150

Tableau III.1 : Forme générale des filières cylindriques utilisées.

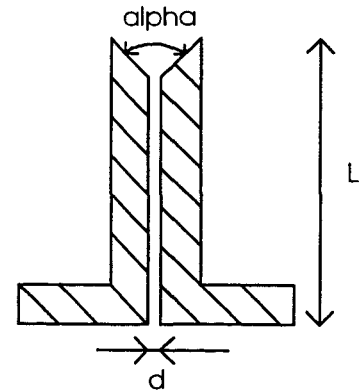


Figure III.1 : Caractéristiques géométriques des filières cylindriques utilisées.

Pour chaque matériau et condition de transformation, la stabilité de la température d'extrusion (à 2°C près) et de la pression, mesurée sur les différents capteurs (variation maximale de 1 bar), a été contrôlée avant la réalisation des essais. De même, la régularité du débit volumique de sortie a été vérifiée.

III.2. Choix et mise au point des méthodes de mesure

Comme on l'a vu chapitre I, lors de l'analyse bibliographique, la mesure du gonflement en sortie de filière d'extrusion fait appel à des techniques délicates à maîtriser, qui ne peuvent conduire à des résultats reproductibles que moyennant l'utilisation d'une procédure expérimentale rigoureuse.

Par ailleurs, toutes les méthodes disponibles ne donnent pas accès aux mêmes grandeurs physiques et/ou ne prennent pas en compte les mêmes phénomènes. Ainsi, certaines permettent la mesure du gonflement instantané, d'autres du gonflement d'équilibre. Certaines annulent les effets de la gravité et de l'étirage, d'autres non. Plusieurs méthodes ont été testées ici, pour lesquelles on s'est efforcé de préciser clairement les grandeurs mesurées ainsi que les effets pris en compte, l'objectif étant d'en choisir deux complémentaires (mesure des gonflements instantané et d'équilibre), et dont la validité peut être jugée comme satisfaisante.

Sont présentées ici toutes les méthodes qu'il a été possible de tester et de mettre au point au laboratoire. Seront traités les problèmes de validité et de fiabilité, ainsi que d'adaptation des procédures expérimentales.

III.2.1. Méthode de la caméra

Les premiers essais ont été réalisés à l'air à l'aide d'une caméra (Sony DXC) couplée à un système d'analyse d'images (Visilog 3.11). Le dispositif expérimental est présenté sur la figure III.2.

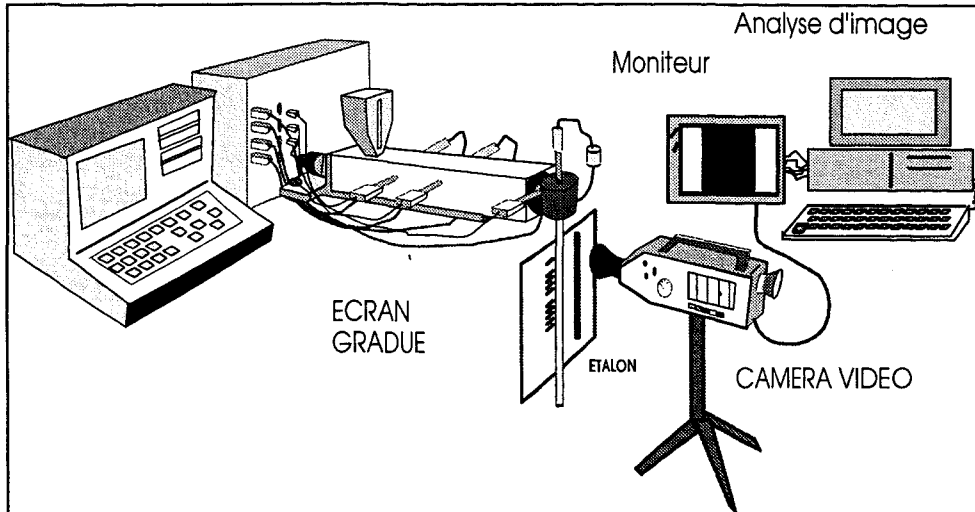


Figure III.2 : Schéma du dispositif expérimental de la mesure du gonflement instantané ou d'équilibre à l'air par la méthode de la caméra.

Des problèmes d'éclairage et de contraste nous ont amené à abandonner cette méthode : la matière incolore réfléchit considérablement la lumière et les contours de l'extrudat restent difficiles à déterminer précisément. De plus, la programmation et l'exploitation du système de traitement d'images sont très lourdes, les temps de dépouillement sont importants. Par ailleurs, cette méthode est beaucoup moins fiable que celle utilisant un micromètre laser à balayage (cf. paragraphe suivant). La figure III.3 met cependant en évidence l'effet significatif de la gravité. A l'instant où l'extrudat touche le sol (matérialisé par la flèche sur le schéma), la réaction de contact tend à s'opposer à l'étirage généré par les forces de gravité, ce qui se traduit par une augmentation brutale du gonflement diamétral.

Cette technique reste néanmoins exploitable et intéressante, associée à une mesure isotherme en bain d'huile.

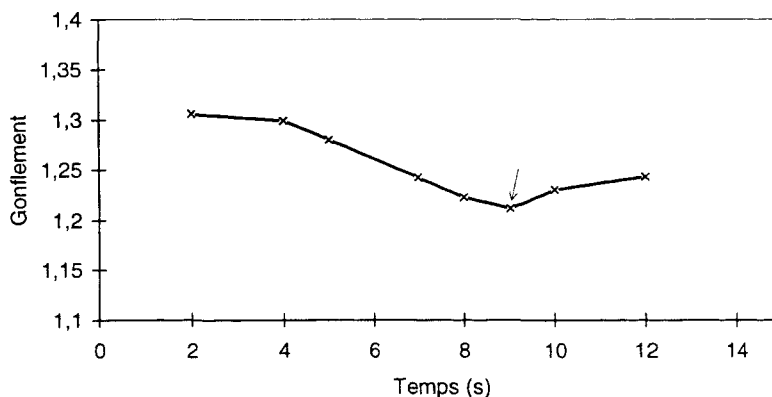


Figure III.3 : Evolution en fonction du temps du gonflement diamétral instantané à l'air en sortie de filière d'extrusion dans le cas du polyéthylène basse densité FF30 extrudé à 170°C dans une filière de diamètre 3 mm, de longueur 3 mm et d'angle d'entrée 60°. Distance de mesure par rapport à la filière 5 cm. Méthode de la caméra.

III.2.2. La photographie

Le dispositif expérimental correspondant à la méthode de mesure par photographie est semblable au précédent. Le gonflement diamétral instantané à l'air est mesuré à une distance fixe de l'extrémité de la filière, en fonction du temps, à l'aide d'un appareil photographique (Canon OS 500) monté sur pied, équipé d'un objectif de 70 mm et d'un moteur assurant trois prises de vue par seconde. Un film bleu transparent, associé à un double éclairage direct (2 x 800 watts) restitue un spectre comparable à celui de la lumière du jour. Un fond noir et mat, placé derrière l'extrudat, minimise les reflets et optimise le contraste de l'image. Y sont fixés un cylindre de diamètre calibré et connu (fournissant la référence métrique lors du dépouillement), un réglelet (permettant de fixer la distance par rapport à l'extrémité de la filière pour laquelle les mesures sont réalisées), une bande de film adhésif (où sont inscrites les conditions d'essai) et un chronomètre (fournissant la référence temporelle). Les clichés sont ensuite dépouillés par projection. Les valeurs de gonflement diamétral instantané à l'air, obtenues par cette méthode, sont fortement affectées par les effets de la gravité, notamment aux vitesses élevées (les essais ont montré que dès la première photo déclenchée automatiquement, l'extrémité de l'extrudat se situe déjà à 6 cm de la filière). Un essai, utilisant une lentille binoculaire, intercalée entre l'extrudat et l'appareil photographique a été mis au point afin d'augmenter le grossissement. Il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir une image nette, en raison de l'aspect dynamique du phénomène de gonflement : à cause des mouvements générés par les vibrations lors de l'extrusion, il est difficile de focaliser l'appareil sur l'extrudat. La technique reste néanmoins très efficace en extrusion isotherme (dans un bain d'huile).

III.2.3. Méthode du "pinch-off"

Compte tenu de la simplicité de réalisation et d'utilisation de la méthode du pinch-off, un moule à dents (longueur 115 mm) a été fabriqué (cf. Figure III.4). Des essais de faisabilité ont été menés avec le polyéthylène FC20, une filière de longueur 33 mm, de diamètre 3 mm et d'angle d'entrée de 60° (Figure III.8). Le gonflement massique décroît lorsque la vitesse de rotation augmente, ce qui confirme les résultats obtenus par la méthode de la caméra. Cependant, la fiabilité de la méthode du pinch-off est médiocre car la coupe altère fortement l'extrudat. De plus, la distance à la filière à laquelle est effectué le prélèvement peut varier de 2 à 3 cm en fonction de la vitesse d'extrusion et la dispersion des résultats est importante. Néanmoins, cette technique simple peut permettre de valider, au moins en tendances, d'autres méthodes plus sophistiquées et automatisées, mais également plus difficiles à maîtriser.

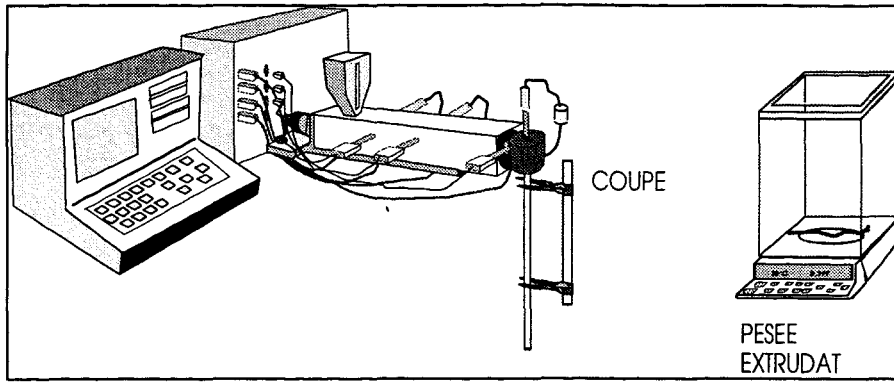


Figure III.4 : Dispositif expérimental de mesure du gonflement massique par la méthode du pinch-off

III.2.4. Micrométrie laser à balayage

Le fonctionnement d'un micromètre laser à balayage, constitué entre autres, d'un assemblage de miroirs et de lentilles, est présenté sur la figure III.5. L'élément à mesurer est éclairé par un faisceau laser et le diamètre de son ombre est mesuré électroniquement et transformé en tension proportionnelle continue.

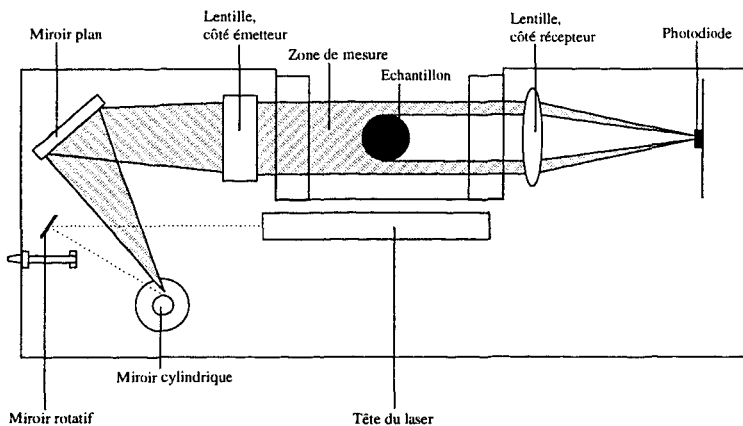


Figure III.5 : Schéma descriptif du fonctionnement d'un micromètre laser à balayage.

Le matériel utilisé est de marque Zumbach (type OEM.05R ODAC 81CMK) équipé d'un laser (hélium – néon) de longueur d'onde égale à 632,8 nm, dont la fréquence de scrutation est de 240 par seconde. Le balayage couvre une plage de 80 mm, ce qui permet la mesure de diamètres compris entre 1 et 78 mm, avec une précision dynamique de 0,02 mm, la résolution étant de 0,01 mm. La sensibilité de la tension analogique de sortie est de 0,1 mV par μm . La précision de la mesure n'est pas affectée par le déplacement axial de l'extrudat, ni par ses faibles vibrations transversales, pas plus que par l'intensité de l'éclairage extérieur. Le micromètre est relié à un enregistreur (cf. Figure III.6), et un générateur de tension permet de réaliser un décalage d'origine de façon à obtenir une lecture pleine échelle de 2 mm (200 mV) visant à optimiser la précision de la mesure (0,02 mm quel que soit le diamètre).

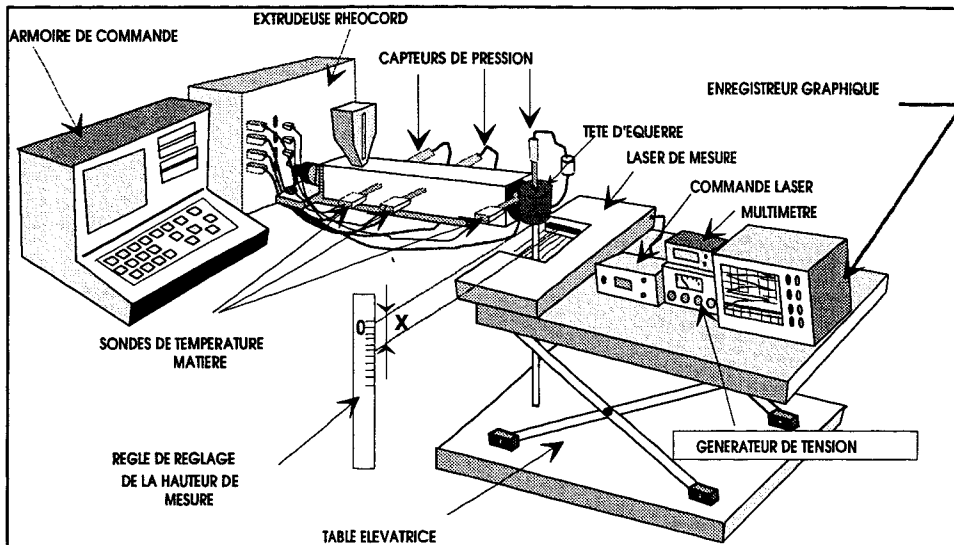


Figure III.6 : Schéma du dispositif expérimental de mesure du gonflement diamétral instantané à l'air par micromètre laser à balayage.

Cette méthode a été validée en termes de fiabilité, de répétabilité et de précision de mesure. L'appareillage utilisé est celui décrit par la figure III.6, et la procédure expérimentale est la suivante. Les consignes (de température et de vitesse) ayant été programmées sur l'extrudeuse, celle-ci est mise en fonctionnement. Lorsque le régime stabilisé est atteint, l'extrudat est sectionné au ras de la filière. Simultanément, le micromètre laser, fixé sur une table élévatrice amovible, est glissé sous la filière. L'évolution dans le temps du diamètre de l'extrudat, à une distance de 6 cm de l'extrémité de la filière est déterminée en fonction du temps.

La figure III.7 montre un exemple typique d'enregistrement. Le polymère utilisé est le Tecothane 1085A, la vitesse de rotation est de 150 tr/mn, la température d'extrusion est de 205°C. Le diamètre de la filière est de 5,69 mm, sa longueur de 33 mm et son angle d'entrée de 60°. La mesure est effectuée à 6 cm de la sortie de l'outillage. A l'instant $t = 0$, l'extrudat est coupé au ras de la filière. A l'instant $t = t_0$, il intercepte le faisceau laser. Le signal enregistré passe par un maximum correspondant à un diamètre de 7,42 mm, pour un temps caractéristique t_1 (de l'ordre de quelques secondes), puis décroît car les effets de gravité deviennent significatifs. Le diamètre de la filière étant de 5,69 mm, le gonflement diamétral instantané à l'air est de 1,30 ($7,42/5,69$).

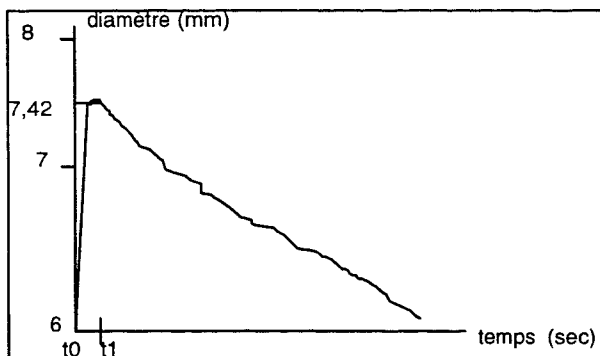


Figure III.7 : Exemple type de l'enregistrement de l'évolution dans le temps du gonflement diamétral à l'air par micromètre laser à balayage.

Des essais de répétabilité sur 5 jours ont été réalisés en utilisant le polyéthylène basse densité FC20, extrudé à 190 tr/mn, à 220°C au travers d'une filière de longueur 33 mm, de diamètre 3 mm et d'angle d'entrée 60°. Lors de chacune des campagnes d'essais, huit mesures ont été effectuées, espacées de 15 minutes. L'analyse des résultats montre que le gonflement diamétral instantané à l'air est mesuré avec une précision de 0,04, soit, dans ce cas particulier, de 2,5%, qui a été jugée satisfaisante.

De plus, la fiabilité de la méthode a été vérifiée en comparant les résultats obtenus par micrométrie laser à ceux issus d'une mesure par pinch-off, pour laquelle le gonflement massique peut être déterminé par la relation :

$$B_w = \frac{4 W}{\pi d^2 L \rho}$$

où d est le diamètre de la filière, L la distance entre les deux dents du couteau, ρ la densité du polymère et W la masse de l'extrudat. Compte tenu de la symétrie de la filière utilisée, ce gonflement massique permet de calculer le gonflement diamétral correspondant par la relation $B_d^2 = B_w$. L'influence de différents paramètres géométriques et technologiques sur le gonflement diamétral instantané à l'air du polyéthylène basse densité FC20 a été analysée par les deux méthodes. Les résultats obtenus conduisent à des conclusions similaires. L'influence de la vitesse de rotation est présentée sur la figure III.8. L'allure des courbes issues des deux méthodes est semblable. Le gonflement diamétral mesuré par micrométrie laser est cependant nettement supérieur à celui mesuré par la méthode du pinch-off. Cette différence est attribuée aux effets d'étirement plus importants dans le cas du pinch-off (distance de coupe 115 mm) que dans celui de la mesure laser (distance de mesure 60 mm). Au vu de ces résultats, la méthode de mesure par micrométrie laser, très simple dans son protocole d'essai, a été jugée fiable, précise et reproductible.

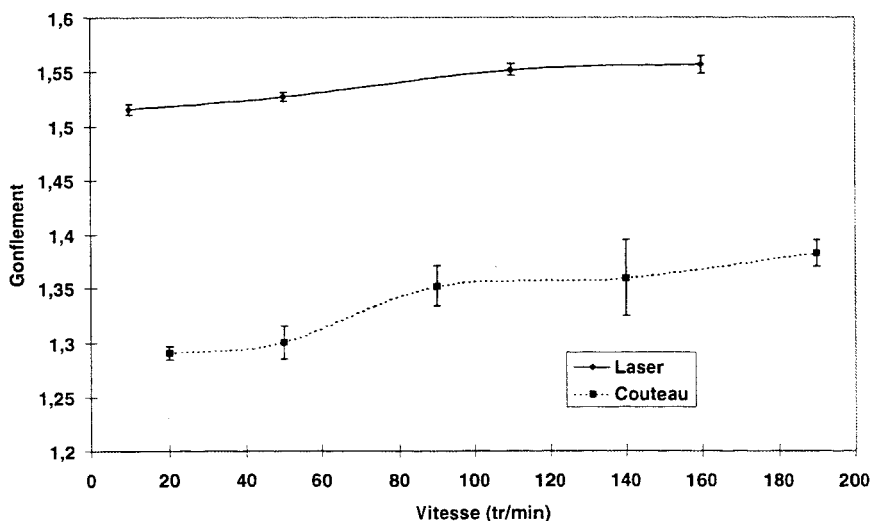


Figure III.8 : Comparaison des gonflements diamétraux instantanés à l'air mesurés par micrométrie laser et pinch-off pour le polyéthylène basse densité FC20 à 210°C.

III.2.5. Méthode du bain d'huile

L'analyse bibliographique (cf. chapitre I) a montré que seule l'extrusion isotherme dans un bain d'huile permet d'accéder aux valeurs du gonflement diamétral d'un extrudat totalement relaxé des contraintes élongationnelles générées lors du passage dans la filière, en éliminant les effets de gravité, de l'étirage et du refroidissement. Cette méthode a donc été testée en utilisant le dispositif expérimental mis au point et à disposition par Koopmans. Ce dispositif (cf. Figure III.9) est essentiellement constitué d'une chambre thermostatée en acier inoxydable, d'un diamètre de 20 cm et d'une capacité voisine de 12 litres, équipée d'une fenêtre de visualisation en double vitrage de verre borosilicaté, d'épaisseur 5 mm et éclairée par un spot de 800 watts. L'étanchéité de la chambre est assurée par des joints en Vyton. Elle est installée sur rails (permettant un déplacement horizontal contrôlé) supportés par une table élévatrice (permettant un déplacement vertical contrôlé) et isolée par des bandes de plâtre. Le fluide caloporteur utilisé est une huile silicone mise en circulation sous l'action d'une pompe et réglée à la température d'essai désirée. La variation de température entre la surface et le fond du bain est maintenue inférieure à 2°C. Un couvercle percé et isolé ferme la chambre pour assurer une perte d'énergie minimale. Un tube en verre en forme de J (diamètre 6 cm) isole l'extrudat des perturbations générées par la circulation du fluide caloporteur, et facilite son extraction après essai au moyen d'un bras fixé sur le côté de la chambre. L'acquisition des images est réalisée par une caméra CANON VISION (référence EX1-HI8), équipée d'un objectif CANON ZOOM LENS 8-12 mm, et reliée à un moniteur et à magnétoscope, lui-même couplé à un système de traitement d'images.

Le problème essentiel de l'utilisation de cette méthode de mesure réside dans le choix du fluide caloporteur [Utracki75]. En effet, celui-ci doit être inerte, thermiquement stable à la température d'utilisation et transparent, tout en ayant une densité, à température d'essai, voisine de celle du polymère à étudier (écart inférieur à 0,1). Celle-ci doit donc être, avant tout, mesurée avec précision, ce qui n'est pas possible, à basse pression par la méthode PVT. Nous avons donc choisi de mesurer les densités des polyuréthanes, à température de transformation, par immersion dans un milieu liquide de masse volumique connue, suivant la méthode décrite par la norme AFNOR T51-561. Le montage expérimental et le détail de la procédure sont décrits en annexe 6. Les essais ont été réalisés au sein de la société Solvay à Bruxelles, dans le service "Etudes Générales - Mise en Oeuvre des Matières Plastiques". Malgré quelques imprécisions, liées à la détermination de la masse volumique du fluide d'immersion (en l'occurrence de l'huile), aux difficultés de lecture de la masse de l'échantillon immergé, et de compatibilité huile / polymère (se traduisant par la formation de bulles d'origine indéterminée à haute température), cette méthode a donné des résultats satisfaisants, présentés sur la figure III.10.

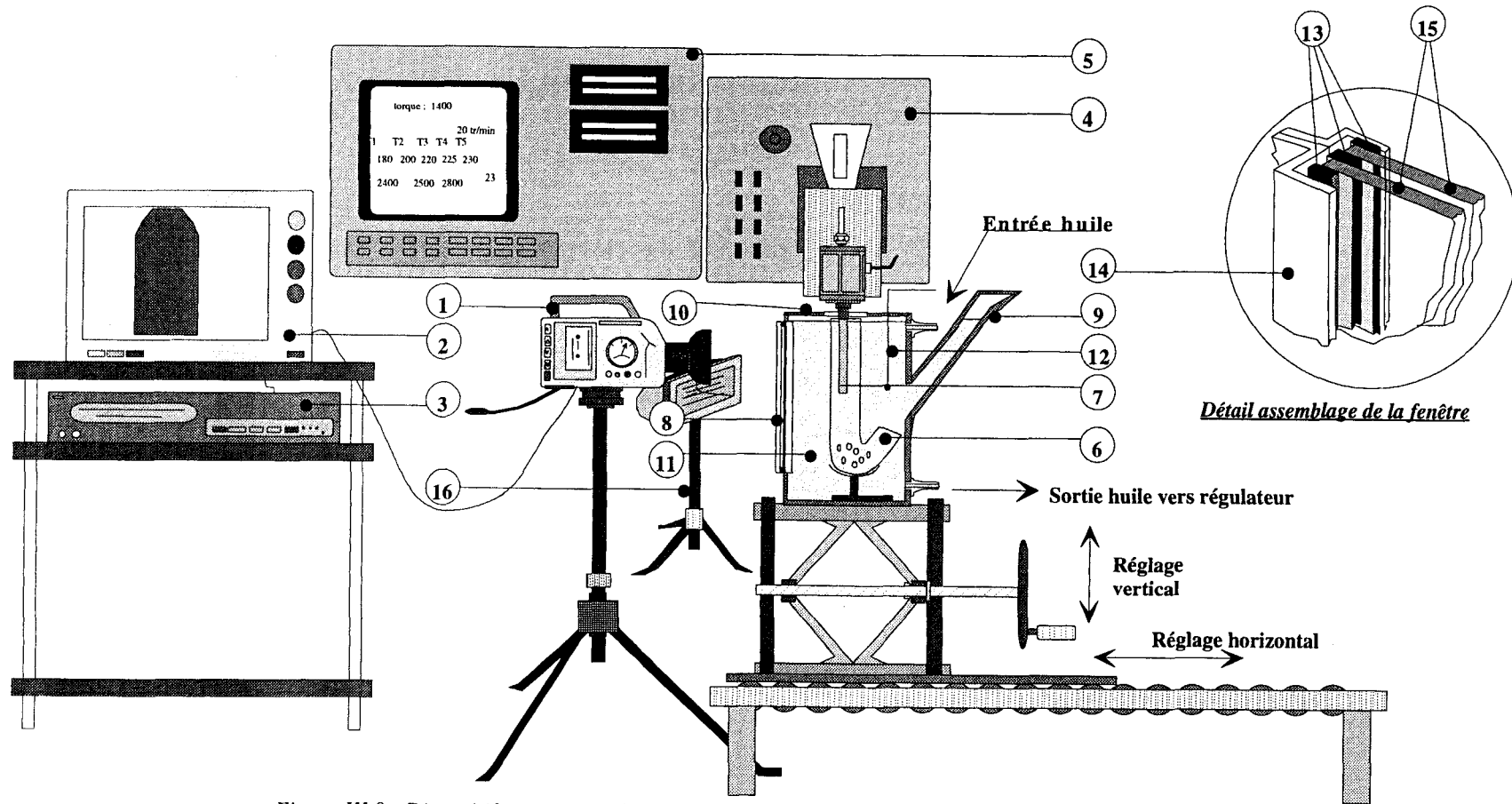


Figure III.9 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure du gonflement diamétral d'équilibre isotherme.

- 1-Caméra
- 2-Moniteur
- 3-Magnétoscope
- 4-Extrudeuse
- 5-Armoire de commande
- 6-Tube en J

- 7-Extrudat
- 8-Fenêtre
- 9-Bras
- 10-Couvercle percé
- 11-Huile silicone
- 12-Sonde de température

- 13-Joints en Viton
- 14-Couronne de maintien des parois
- 15-Verres borosilicatés
- 16-Spot 800 Watt

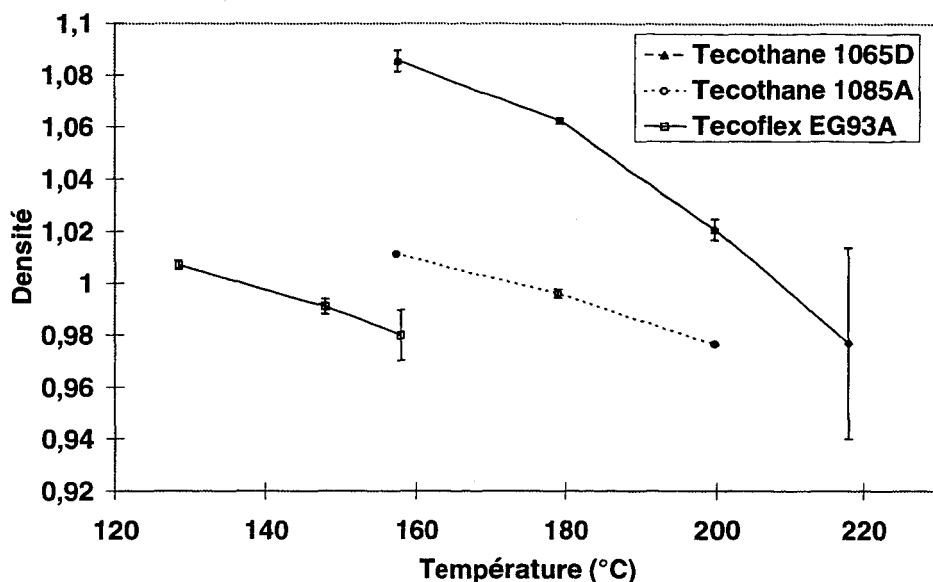


Figure III.10 : Densité des polyuréthanes de l'étude à température de transformation.

Les densités relativement élevées des polyuréthanes testés (proche de 1 à 180°C) rendent l'huile silicone standard, méthylée de densité égale à 0,85 à 180°C inutilisable pour l'application visée. Seules les huiles silicones phénylées conviennent. Parmi celles-ci, nous avons choisi l'huile Dow Corning 550, dont la densité (0,94 à 180°C) est proche de celle des polymères testés. Elle présente en outre l'avantage d'être non volatile, stable entre -40°C et 230°C, incolore et de posséder de bonnes capacités de transfert thermique. De plus, sa compatibilité avec les polyuréthanes de l'étude a été vérifiée par des essais de solubilité et de gonflement qui montrent une variation de poids négligeable (inférieure à 0,2%) après un séjour de 15 minutes dans ce fluide à 200°C pour le Tecothane 1085A et à 160°C pour le Tecoflex EG93A.

Le deuxième problème à résoudre, lorsque l'on souhaite utiliser cette méthode de mesure, réside dans la mise au point d'une procédure expérimentale rigoureuse et reproductible, compatible avec les conditions imposées par le procédé de transformation et le comportement des polymères étudiés. Une étude spécifique visant à mettre au point et à valider le mode opératoire et la procédure de dépouillement adoptés ainsi qu'à quantifier la précision de la mesure, a donc été réalisée.

Le montage original a cependant subi quelques adaptations. Ainsi, la méthode de la caméra (permettant l'acquisition de 25 images par seconde) a été préférée à celle de la photographie (limitée à l'acquisition de 3 photos par seconde).

M. Koopmans utilise comme référence dimensionnelle un réglet disposé à côté de la fenêtre d'observation (à environ 5 cm de l'extrudat) que nous avons considéré comme peu fiable dans la mesure où :

- nous avons jugé insuffisante la précision dimensionnelle d'un réglet pour la détermination du diamètre du jonc;
- par cette méthode, M. Koopmans ne prend pas en compte les problèmes de diffraction dans l'huile puisque le réglet se trouve à l'air et le jonc dans l'huile;
- le réglet ne se trouvant pas dans le même plan focal que l'extrudat, il est impossible de se focaliser sur le polymère et sur le réglet simultanément lors d'une mesure ($a \neq b$).

La distance focale étant différente entre l'extrudat et le réglet, la précision de la mesure du jonc est affectée (cf. Figure III.11).

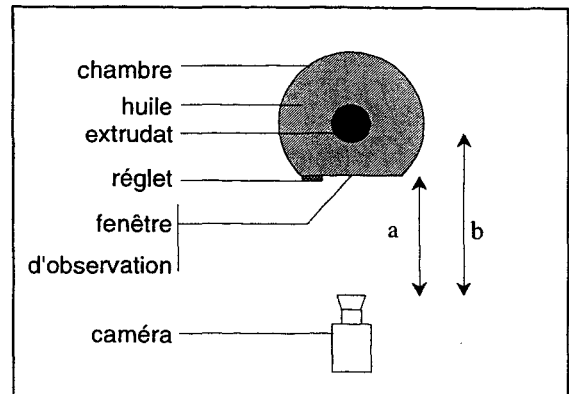


Figure III.11 : Représentation de la chambre de Koopmans en vue de dessus

Filmer dans le même plan focal que l'extrudat une cale étalon très précise de $4 \pm 0,001$ mm, immergée dans la chambre thermostatée, permet de résoudre les problèmes expérimentaux liés d'une part à la faible précision dimensionnelle du réglet et d'autre part à la diffraction de la lumière dans l'huile. Il est cependant impossible de filmer simultanément l'extrudat et la cale étalon qui peut être fixée au couvercle. Lors de son entrée dans l'huile, soumis à de petites vibrations lors de l'extrusion, le jonc effectue des mouvements oscillatoires et vient adhérer à la cale étalon. Une cale étalon amovible est donc filmée dans le tube en J de la chambre (à la même distance focale que le jonc) puis retirée avant chaque essai.

Lorsque la température de consigne du bain est atteinte (phase nécessitant environ 1 heure) et que l'extrudeuse est en un régime stabilisé, le polymère est coupé au ras de la filière. Simultanément, le bain est déplacé sous la tête de l'extrudeuse et la caméra est déclenchée. L'extrudat s'écoule directement dans le tube. Lorsqu'il atteint une longueur de 5 à 10 cm, la rotation de la vis de l'extrudeuse est arrêtée. Le diamètre est observé pendant 15 minutes, période pendant laquelle l'absorption d'huile est considérée comme négligeable [Utracki75, Garcia81, Koopmans92]. Le film est ensuite dépouillé au moyen d'une analyse d'image. Des mesures de diamètre sont effectuées à 0,5 cm de l'extrémité de l'extrudat de sorte que la qualité de la coupe n'altère pas celle des résultats. On peut noter ici que le choix du fluide caloporteur semble judicieux, puisque les polyuréthanes restent en équilibre dans l'huile.

Des essais préliminaires ont montré que le gonflement maximum est atteint très rapidement (quelques secondes à 1 mn : Figure III.14) contrairement aux phénomènes observés par Orbey, Dealy et Koopmans (7 à 8 mn) [Orbey84, Koopmans92]. Le début de l'enregistrement est donc très important pour l'étude du gonflement de ces polymères. Il n'est donc pas possible de laisser la caméra fixe et d'attendre l'apparition de l'extrudat dans le champ de vision. Il est indispensable de suivre en continu son extrémité. Cette manipulation supplémentaire complexifie la méthode déjà délicate et limite l'étude à des vitesses de cisaillement corrigées en paroi relativement faibles.

Les enregistrements (dont un exemple est présenté sur la figure III.12) sont dépouillés grâce au système informatisé de traitement d'images (APHELION 97). Les grandeurs caractéristiques mesurées sont décrites sur la figure III.13. On distingue deux zones spécifiques sur les courbes d'évolution du gonflement isotherme, à 0,5 cm de l'extrémité de la filière, en fonction du temps, qualifiées respectivement de zone de gonflement intermédiaire (correspondant à l'évolution transitoire de la grandeur mesurée) et de zone de gonflement maximal (correspondant à la stabilisation du gonflement isotherme). Sont pris en compte dans le dépouillement, pour chaque essai, les grandeurs suivantes :

- le gonflement diamétral isotherme d'équilibre, B_{eq} , défini comme le gonflement maximum de l'extrudat relaxé de toute contrainte;
- le temps d'équilibre, t_{eq} , (temps nécessaire pour obtenir le gonflement isotherme d'équilibre);
- la constante de temps caractéristique de l'évolution temporelle du gonflement, CT , intersection entre la tangente à l'origine et l'horizontale du gonflement isotherme d'équilibre;
- la pente à l'origine de la courbe.

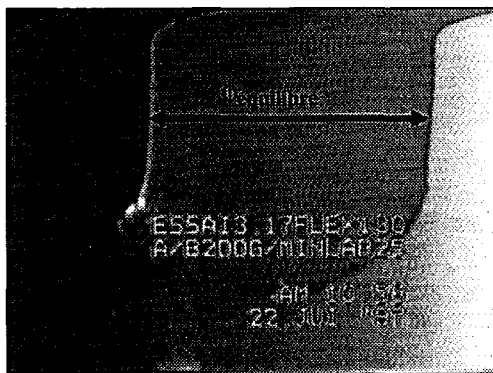


Figure III.12 : Image typique du gonflement isotherme du Tecoflex EG93A extrudé à 90 tr/mn dans une filière de diamètre 5,69 mm, de longueur 33 mm et d'angle d'entrée 60°.

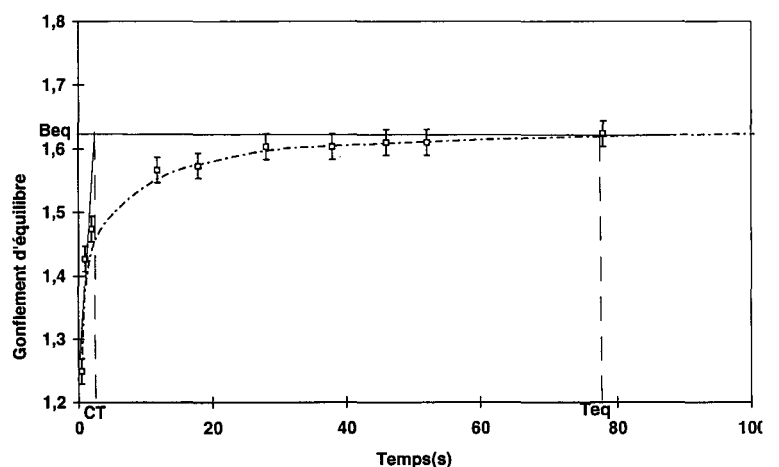


Figure III.13 : Evolution type du gonflement isotherme en fonction du temps - Définitions des grandeurs caractéristiques.

L'expérience a montré qu'aucun des polyuréthannes testés ne peut supporter un séjour de 15 minutes dans un bain d'huile réglé à la température de transformation. L'extrudat s'effondre en effet bien avant. Les températures maximales de bain supportables par le Tecothane 1085A (température d'extrusion 200°C) et le Tecoflex EG93A (température d'extrusion 160°C) sont respectivement de 160 et de 135°C. Une étude complémentaire a montré que le choix de ces températures de bain n'a que peu d'incidence sur les valeurs mesurées de gonflement isotherme (cf. figure III.14). Les valeurs précisées précédemment ont donc été adoptées.

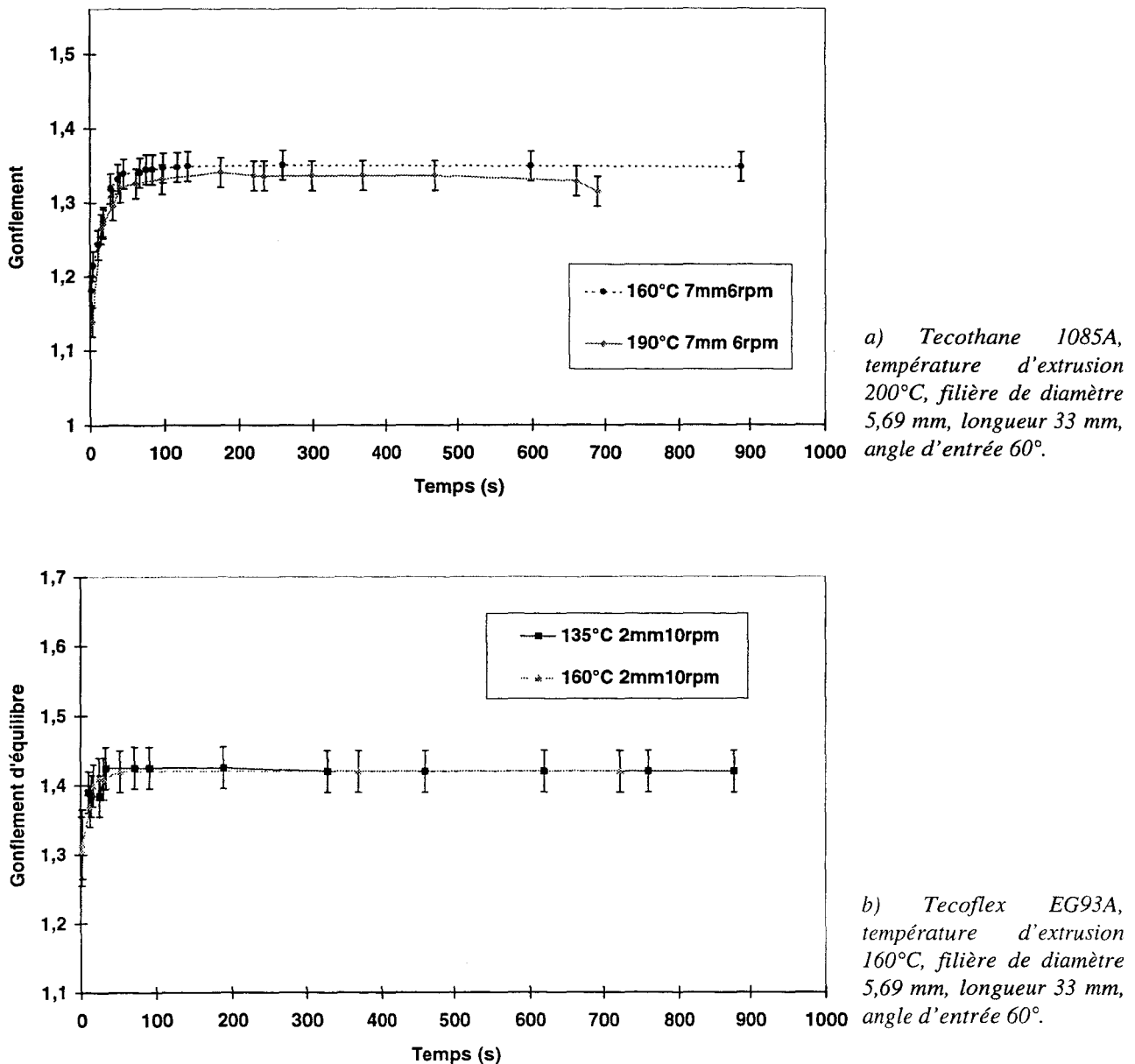


Figure III.14 : Incidence de la température du bain sur les valeurs de gonflement isotherme mesurées sur deux polyuréthannes.

Certains essais ont fait l'objet d'un double dépouillement : informatisé et manuel. Dans ce dernier cas, certaines images ont été sélectionnées, imprimées sur transparents puis projetées

sur un écran. Le diamètre de l'extrudat est alors mesuré avec un réglet. Cette méthode, nettement moins précise, permet cependant de valider, au moins en tendances, la procédure informatisée (cf. Figure III.15).

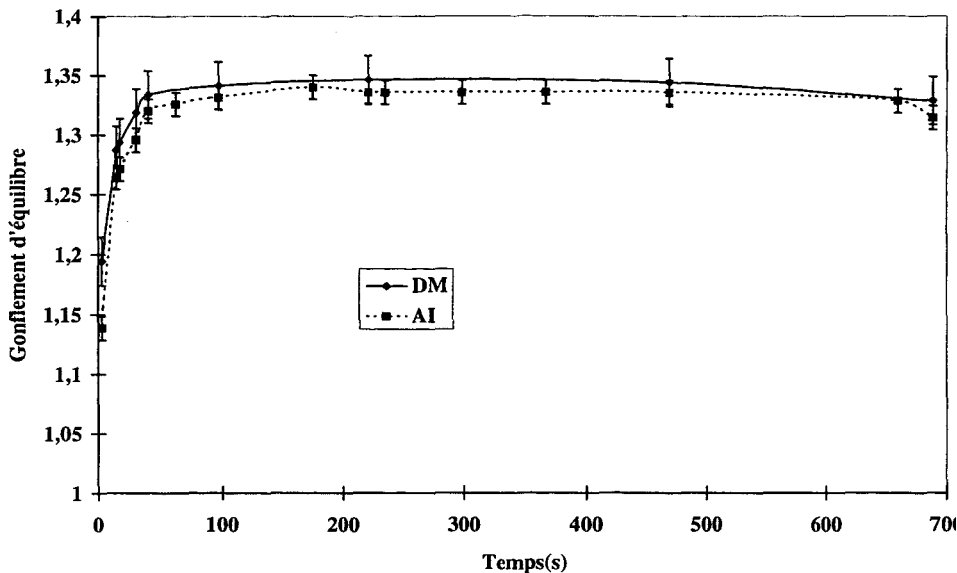


Figure III.15 : Validation ponctuelle du dépouillement informatisé par un dépouillement manuel des enregistrements de gonflement isotherme.

Ponctuellement également, certains essais ont été répétés à 6 reprises. L'écart type sur la mesure du gonflement isotherme d'équilibre est de 0,02. En règle générale cependant, compte tenu de la complexité de la méthode, les mesures n'ont été réalisées que deux fois dans les mêmes conditions. De plus, l'erreur de lecture par analyse d'image du diamètre de l'extrudat a été estimée à 3 pixels pour le Tecothane 1085A (plus opaque) et à 6 pixels pour le Tecoflex EG93A (plus transparent). Celle-ci est donc inversement proportionnelle au diamètre mesuré. La précision de chaque mesure est donc imposée par la valeur maximale de chacune des sources d'erreur cités.

Du fait des difficultés expérimentales liées à l'exploitation de cette technique de quantification, la validation par une autre méthode plus classique n'a pas été réalisée. Les modifications apportées à la méthodologie originale ont été jugées suffisantes pour en assurer la fiabilité.

En conclusion, compte tenu de sa fiabilité, de sa répétabilité et de sa précision, la micrométrie laser à balayage a été retenue comme méthode de mesure du gonflement diamétral instantané à l'air.

Malgré la complexité de la méthode, la mesure du gonflement diamétral isotherme d'équilibre, supprimant les effets de gravité, d'étirage et de refroidissement sera réalisée sur le dispositif expérimental de Koopmans, adapté conformément à la procédure décrite précédemment.

III.3. Résultats relatifs aux polyéthylènes

Comme le souligne l'étude bibliographique, un nombre important de paramètres sont en mesure d'influencer le comportement de l'extrudat après cessation de l'état de contrainte (cf. Chapitre I). De plus, l'amplitude de leurs effets dépend notamment des caractéristiques moléculaires et rhéologiques du polymère, sans qu'il soit pour autant possible de les prévoir a priori. C'est pourquoi une étude préliminaire a été engagée sur l'un des polyéthylènes, en l'occurrence le polyéthylène haute densité Boréalys 2490, afin de déterminer, pour ces polymères, les paramètres d'influence significatifs ainsi que leur plage de variation optimale. L'étude précise de l'incidence des paramètres retenus sur le gonflement sera ensuite présentée.

III.3.1. Choix des paramètres de l'étude et de leur plage de variation optimale

Les paramètres testés ici sont : la température d'extrusion, la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de la filière et la géométrie de l'outillage (longueur, diamètre et angle d'entrée). Deux profils thermiques ont été choisis. Le premier correspond aux préconisations du fournisseur (Profil 1). Pour le deuxième, toutes les consignes de température ont été augmentées de 20°C (Profil 2). L'influence de la longueur de la filière a été testée en utilisant des outillages de diamètre 3 mm, d'angle d'entrée 60° et de longueurs 33, 43 et 53 mm. L'influence du diamètre de la filière a été étudiée en utilisant des outils de longueur 33 mm, d'angle d'entrée 60° et de diamètres 3 et 5,69 mm. Enfin, l'influence de l'angle d'entrée a été quantifiée en utilisant des filières de diamètre 3 mm, de longueur 33 mm et d'angle d'entrée 60, 90, 120 et 150°. L'ensemble des paramètres expérimentaux testés est repris sur la tableau III.2. Le gonflement diamétral à l'air (instantané ou différé) est caractérisé par le rapport de gonflement du jonc D/d . Dans ce cas, un rapport de gonflement de 1 ne correspond à aucune variation du diamètre de l'extrudat qui, pour cette étude, est mesuré par micrométrie laser à balayage.

Paramètre	Température d'extrusion		Géométrie de la filière									
	Profil1	Profil2	D (mm)		L (mm)			Alpha (°)				
			3	5,69	33	43	53	60	90	120	150	
Température d'extrusion	X		X		X				X			
		X	X		X				X			
Diamètre filière	X		X		X				X			
	X			X	X				X			
Longueur filière	X		X		X				X			
	X		X			X			X			
	X		X				X		X			
Angle filière	X		X		X				X			
	X		X		X					X		
	X		X		X						X	
	X		X		X							X

Tableau III.2 : Paramètres de l'étude préliminaire sur le polyéthylène haute densité Boréalys 2490 - Vitesses de cisaillement corrigées à la paroi de la filière balayées entre 5 et 150 s⁻¹.

Tous ces essais ont été réalisés sur une plage de gradients de vitesse corrigés à la paroi de l'outillage variant de 5 à 150 s⁻¹. Les résultats sont présentés sur la figure III.16. Les principales conclusions sont les suivantes :

- une variation de $\pm 20^{\circ}\text{C}$ par rapport au profil thermique standard est suffisante pour entraîner des modifications significatives de gonflement diamétral instantané à l'air, quelle que soit la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de la filière;

- deux longueurs extrêmes de filière (33 et 53 mm) pour un diamètre de 3 mm sont nécessaires pour observer une variation significative du gonflement;

- les diamètres 3 et 5,69 mm permettent de couvrir une plage de vitesses de cisaillement commune suffisante à l'observation de gonflements nettement différents : ils seront retenus pour la suite de l'étude;

- le domaine précis de gradients de vitesse corrigés à la paroi de la filière sera alors déterminé par les caractéristiques rhéologiques du polymère et la géométrie de la filière choisie;

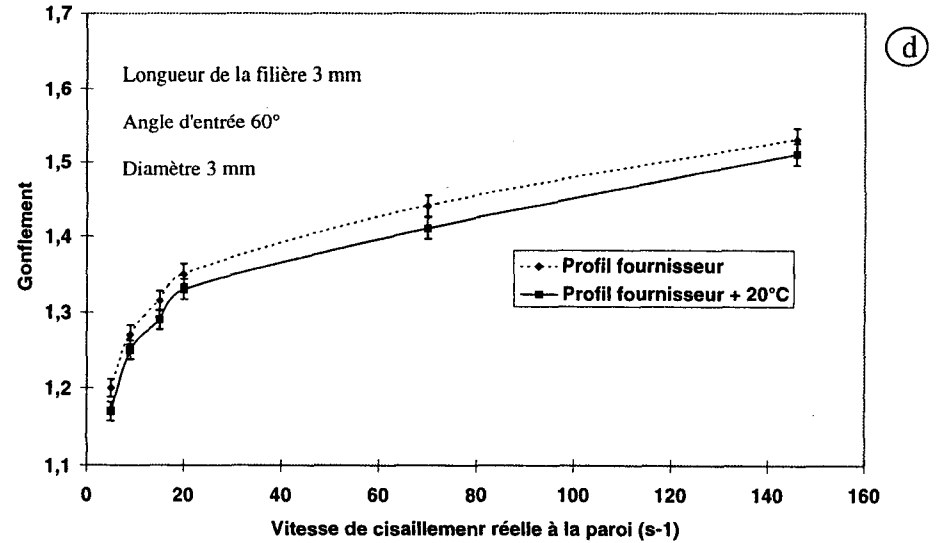
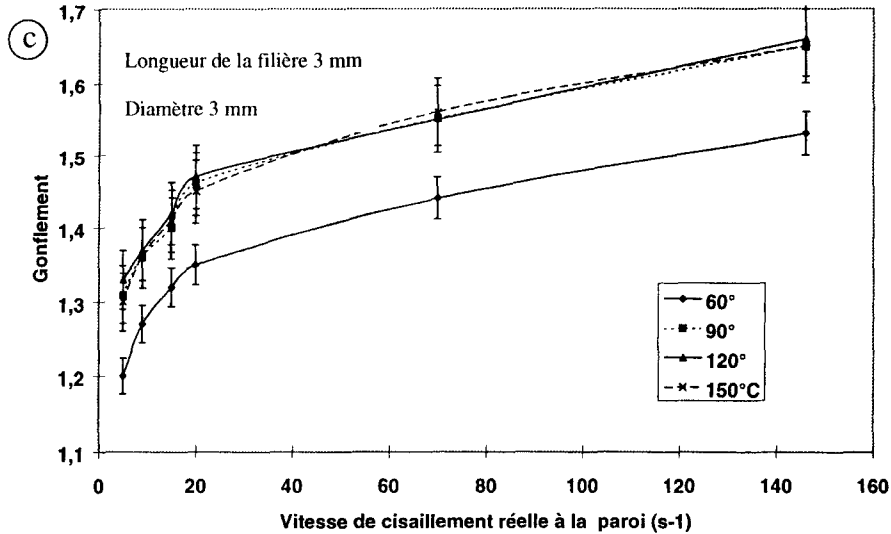
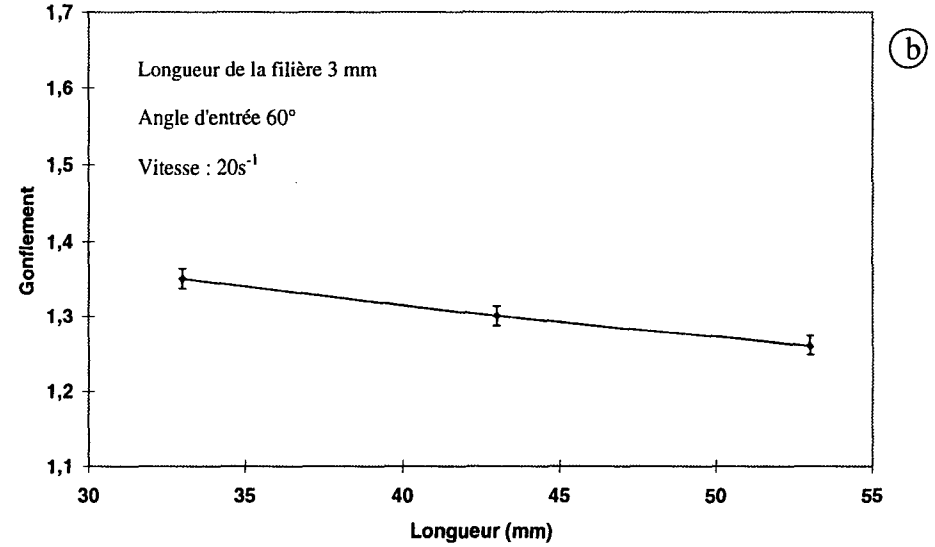
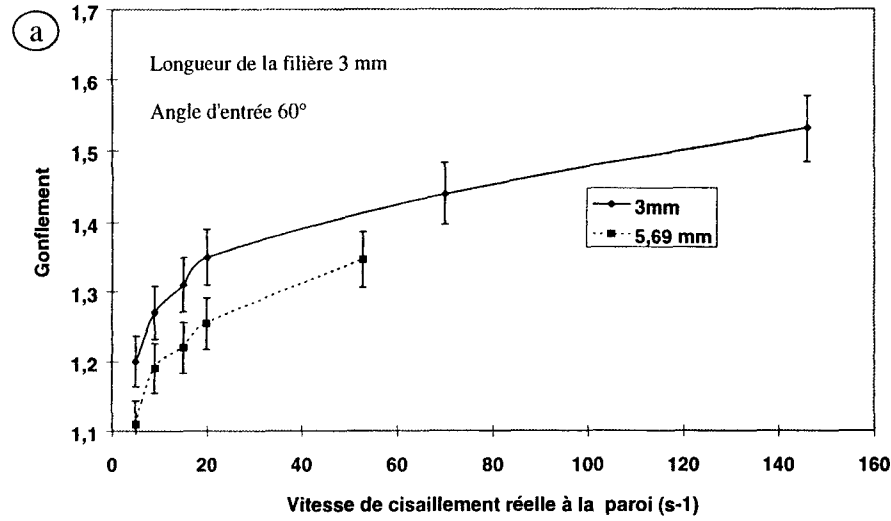


Figure III.16 : Incidence des paramètres géométriques et technologiques sur le gonflement à l'air du polyéthylène haute densité Boréalys 2490 - résultats de l'étude préliminaire.
 -a- Incidence du diamètre de la filière sur le gonflement du Boréalys
 -b- Incidence de la longueur de la filière sur le gonflement du Boréalys
 -c- Incidence de l'angle d'entrée sur le gonflement du Boréalys
 -d- Incidence de la température sur le gonflement du Boréalys

Compte tenu des remarques précédentes, de l'analyse de la littérature et des résultats d'essais préliminaires, l'étude des paramètres d'influences du gonflement diamétral à l'air des polyéthylènes sera réalisée par plan d'expérience suivant la méthode Taguchi, pour laquelle 5 paramètres actionneurs et 3 interactions ont été retenus (cf. Figure III.17). Trois niveaux seront considérés pour mettre en évidence d'éventuels effets non linéaires (cf. Tableau III.3)

Tex : température d'extrusion

Gamma point : vitesse de cisaillement

Géom : géométrie de la filière

D : distance depuis la filière

Tête : température de la tête d'extrusion

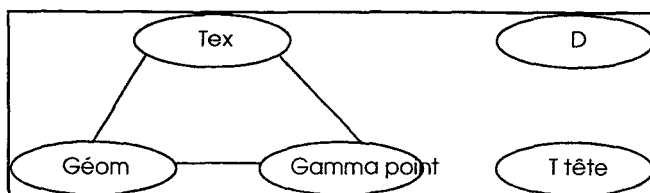


Figure III.17 : Graphe linéaire associé à ce plan d'expérience.

Paramètre	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Géométrie de la filière L / d / alpha (mm et °)	33 / 3 / 60	53 / 3 / 60	33 / 5,69 / 60
Température d'extrusion (°C)	Profil fournisseur - 20	Profil fournisseur	Profil fournisseur + 20
Vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de la filière	10	15	20
Distance de mesure par rapport à l'extrémité de la filière (mm)	2	6	20
Température en filière *	Zone4 - 20	Zone4	Zone4 + 20

* Température de la dernière zone conseillée par le fournisseur

Tableau III.3 : Niveaux associés aux paramètres de l'étude du gonflement diamétral instantané à l'air des polyéthylènes.

Les 27 séries d'expériences effectuées sont récapitulées dans la matrice d'expérience présentée en annexe 7.

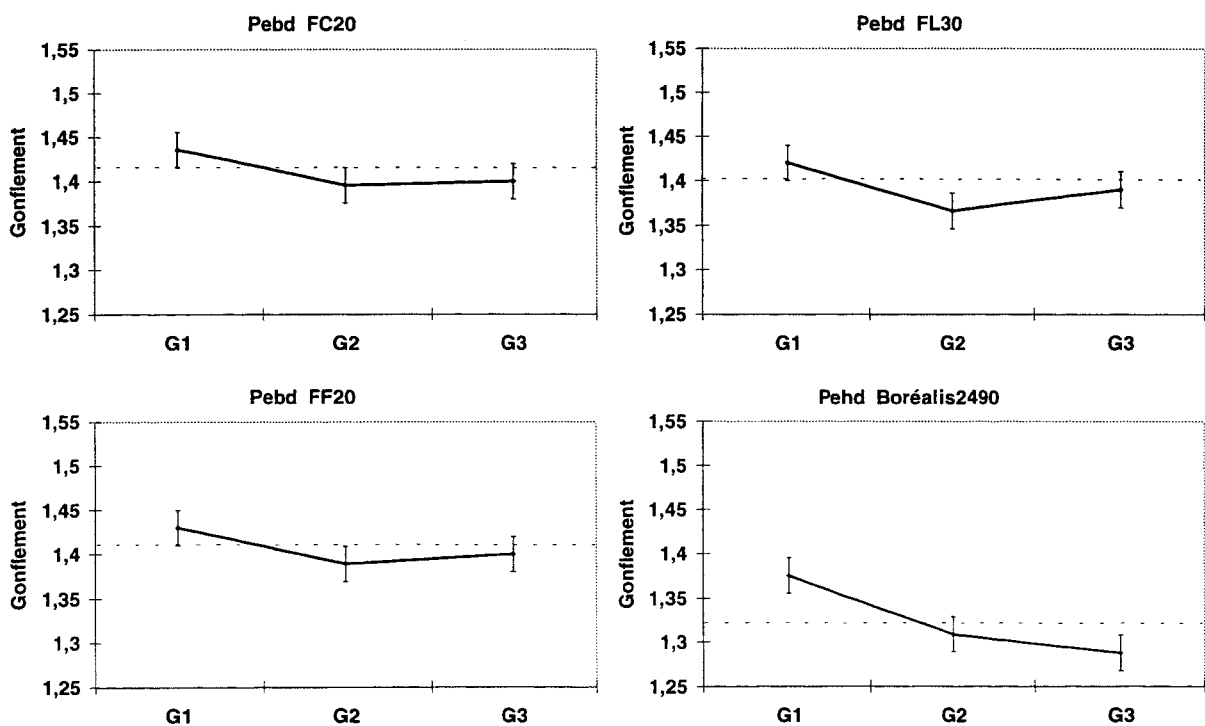
III.3.2. Résultats et discussion

Chaque essai a été répété trois fois, après un temps de stabilisation de 30 minutes. Le détail des résultats de ce plan d'expérience et de son exploitation (y compris les résultats des essais de validation) est renvoyé en annexe 7. Ne seront fournis dans la suite que les résultats les plus importants ainsi que les conclusions de l'étude.

Pour l'ensemble des polyéthylènes, le gonflement diamétral instantané à l'air diminue lorsque la **longueur de la filière** augmente (à diamètre et angle d'entrée fixes), ce qui est conforme aux résultats publiés dans la littérature (cf. Figure III.18) : une augmentation de la longueur de la filière induisant un temps de résidence plus important, atténue l'effet mémoire

du polymère et diminue le gonflement. On peut cependant remarquer qu'une augmentation de longueur de 20 mm se traduit par une diminution relative de gonflement diamétral instantané à l'air de 2,4%, pour le polyéthylène basse densité FC20, de 2,1% pour le polyéthylène basse densité FL30, de 2,1% pour le polyéthylène basse densité FF20 et de 6,4% pour le polyéthylène haute densité Boréalys 2490. Le Pehd est donc plus sensible à la variation de longueur de la filière.

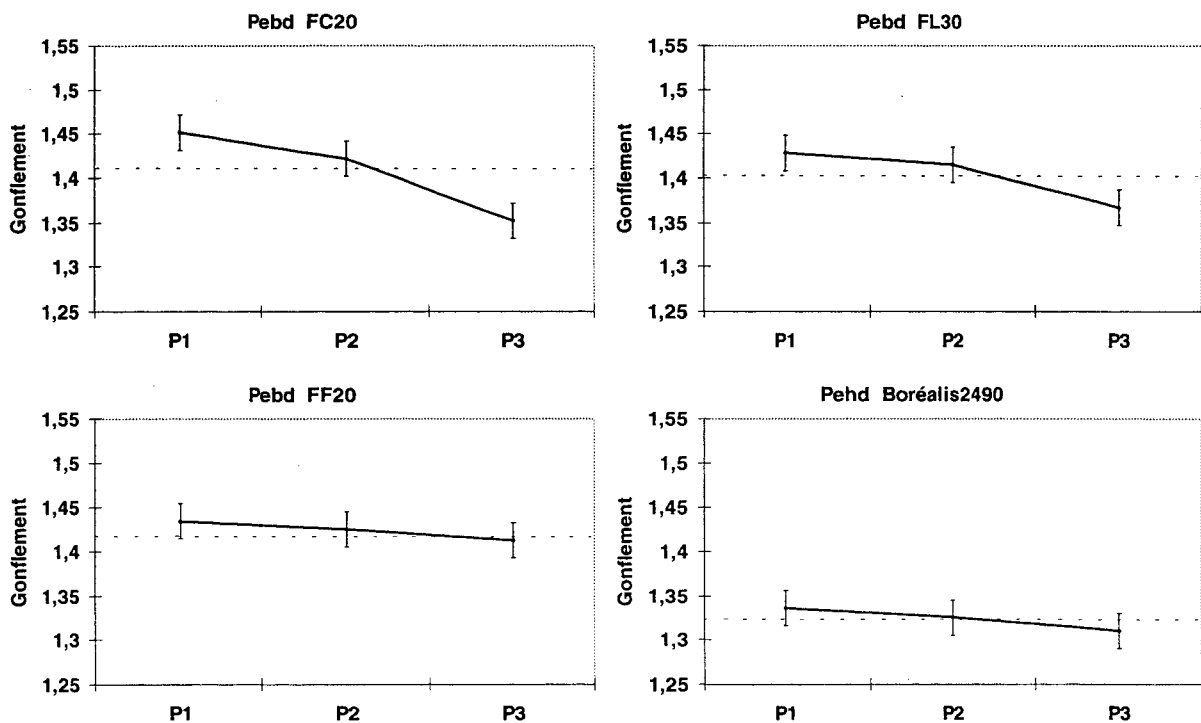
De même, une augmentation du *diamètre de la filière* entraîne, quel que soit le polyéthylène considéré, une diminution du gonflement diamétral instantané à l'air, phénomène attribué par DiRaddo [Diraddo92] à une diminution de l'amplitude des contraintes élongationnelles générées à l'entrée de l'outillage. Pour une variation de diamètre de 3 à 5,69 mm, la variation relative de gonflement est de 2,8% pour le polyéthylène basse densité FC20, de 3,1% pour le polyéthylène basse densité FL30, de 2,9% pour le polyéthylène basse densité FF20 et de 5% pour le polyéthylène haute densité Boréalys 2490. Le gonflement diamétral instantané à l'air du PEhd est plus sensible à une variation de diamètre de filière que celui des Pebd.



- le niveau 1 de la géométrie correspond à une filière de longueur 33 mm, diamètre 3 mm
- le niveau 2 à une filière de longueur 53 mm et diamètre 3 mm
- le niveau 3 à une filière de longueur 33 mm, de diamètre 5,69 mm

Figure III.18 : Influence des paramètres géométriques sur le gonflement diamétral instantané à l'air des quatre polyéthylènes de l'étude. Graphes des effets. La ligne en pointillés matérialise le gonflement moyen sur l'ensemble du plan d'expérience de chacun des polymères.

Le gonflement diamétral instantané à l'air est d'autant plus important (cf. Figure III.19) que la *température d'extrusion* est faible (ce qui est également conforme aux résultats publiés jusqu'ici), phénomène attribué par Han [Han76] à une augmentation de la perte de charge de l'écoulement en filière. On peut cependant remarquer que la variation du phénomène observé en fonction de la température d'extrusion est relativement importante et non linéaire pour les polyéthylènes basse densité FC20 et FL30, alors qu'elle est relativement faible et linéaire pour le polyéthylène basse densité FF20 et le polyéthylène haute densité Boréal 2490. En s'appuyant sur les travaux de Han et Orbey [Orbey83], on peut attribuer cette influence relativement faible de la température d'extrusion pour ces deux derniers polymères à une augmentation significative de l'autoéchauffement généré par l'écoulement en filière. Cette hypothèse a été confirmée par des mesures de la température du polymère en sortie d'outillage qui ont montré un échauffement important pour le polyéthylène haute densité et le polyéthylène basse densité FF20 (respectivement de 10 et 25°C) et a contrario relativement faible pour les deux autres références.



P2 : Profil conseillé par le fournisseur / P1 = P2-20°C / P3 = P2+20°C

Figure III.19 : Influence de la température d'extrusion sur le gonflement diamétral instantané à l'air des quatre polyéthylènes de l'étude. Graphe des effets.

Comme l'a montré l'analyse bibliographique, une augmentation de *la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de la filière* entraîne une augmentation de l'énergie élastique récupérable qui se traduit par une augmentation du gonflement diamétral instantané à l'air (cf. Figure III.20). On enregistre cependant des amplitudes de variation nettement plus faibles que celles publiées. Il faut souligner que la plage de gradients de vitesse testée ici, est très étroite (de 0 à 20 s⁻¹), limitant les amplitudes de variation du gonflement observables.

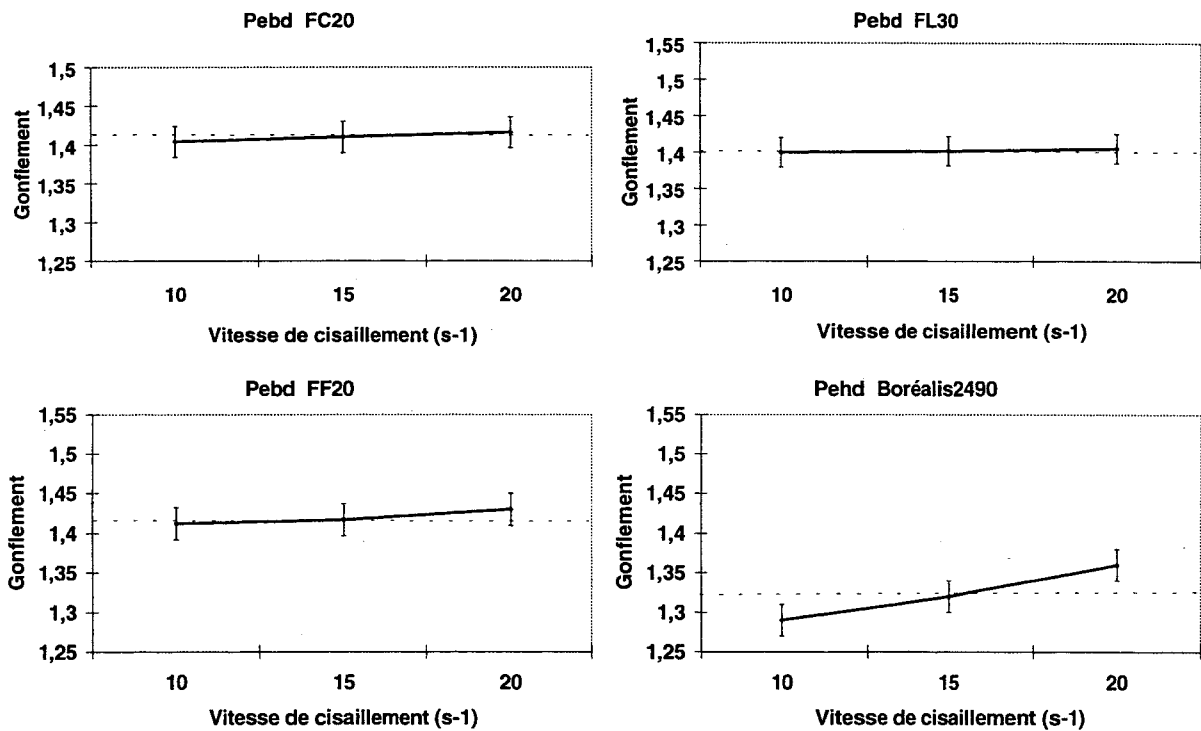


Figure III.20 : Influence de la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de la filière sur le gonflement diamétral instantané à l'air des quatre polyéthylènes de l'étude. Graphes des effets.

Les graphes de la figure III.21 mettent clairement en évidence le caractère différé du phénomène de gonflement. On observe en effet une augmentation rapide puis une relative stabilisation vers une valeur d'équilibre du gonflement diamétral à l'air, en fonction de *la distance de mesure*, traduisant une relaxation progressive mais toujours incomplète des contraintes élongationnelles générées à l'entrée de la filière et pendant l'écoulement. On peut noter par ailleurs, les variations relatives extrêmes de gonflement diamétral à l'air entre 2 et 20 cm des polyéthylènes basse densité FF20 (10%) et FL30 (5%). Cette différence de comportement peut être attribuée à la plus faible déformabilité du FF20 sous l'effet de la gravité, c'est-à-dire une viscosité plus élevée, caractérisée par un indice de fluidité à 190°C plus faible.

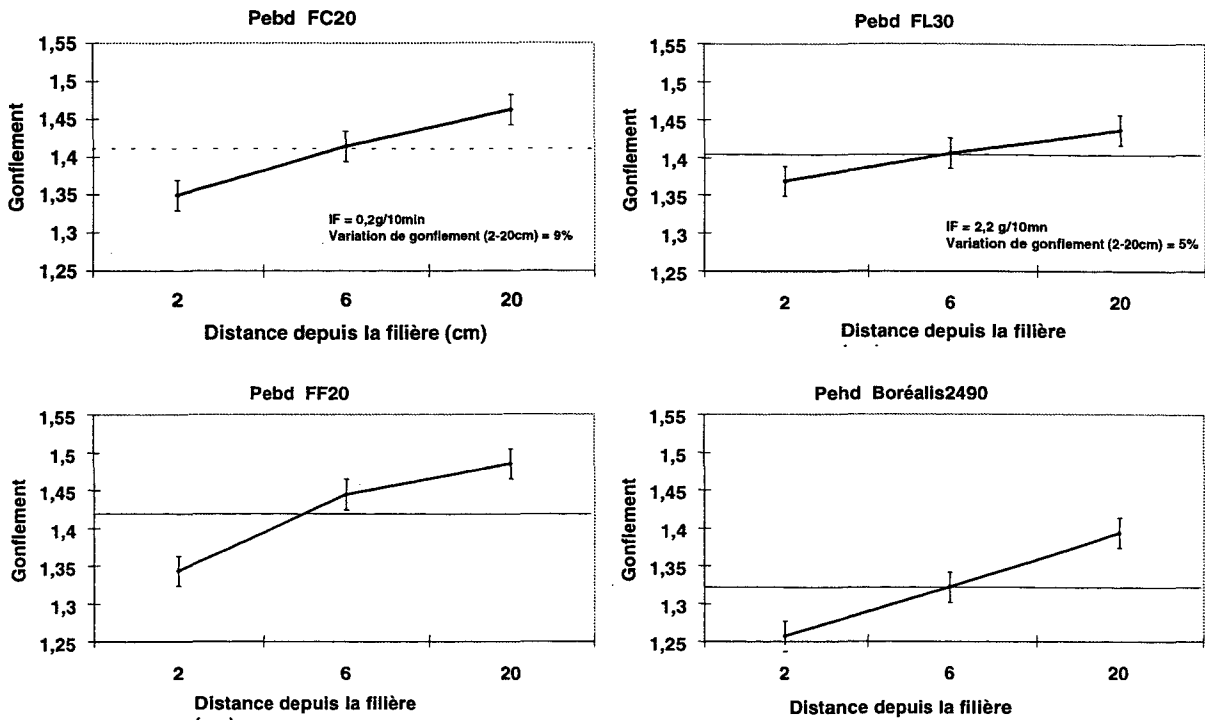


Figure III.21 : Influence de la distance de mesure sur le gonflement diamétral à l'air des quatre polyéthylènes de l'étude. Graphe des effets.

La température de filière a une incidence négligeable et non significative sur la valeur mesurée du gonflement diamétral instantané à l'air des quatre polyéthylènes étudiés (cf. Figure III.22)

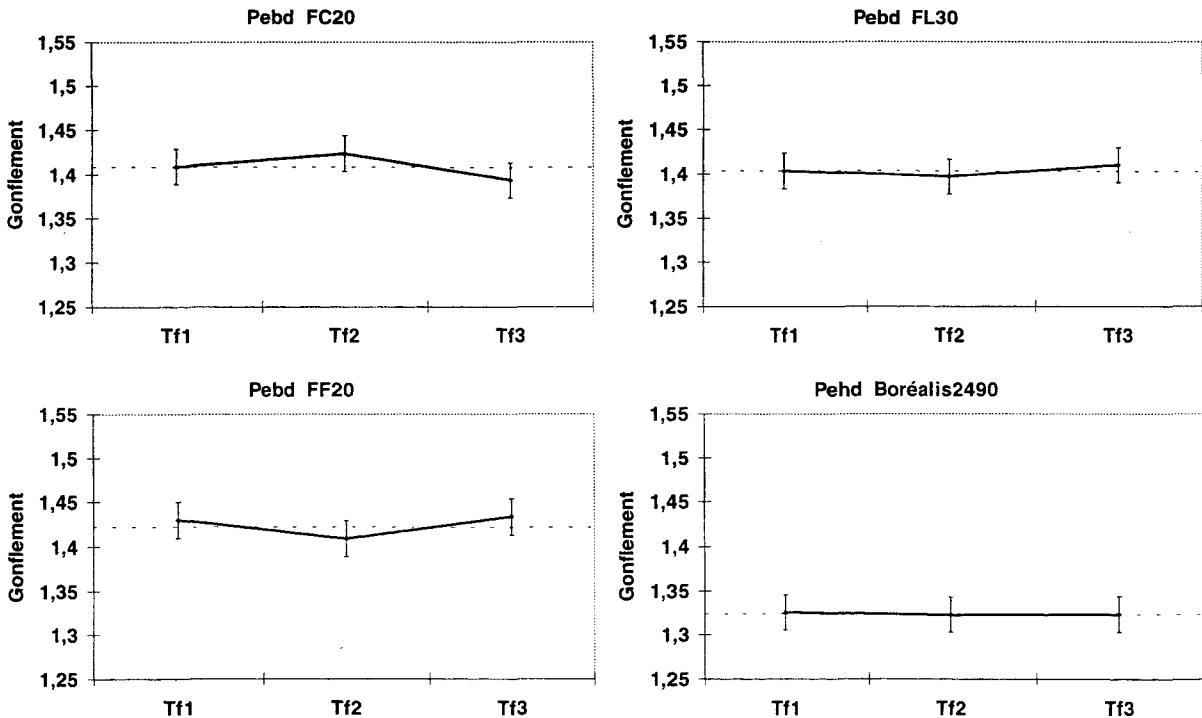


Figure III.22 : Influence de la température de tête de filière sur le gonflement diamétral à l'air quatre polyéthylènes de l'étude. Graphe des effets. Tf = Température de la zone $4 \pm 20^{\circ}\text{C}$.

Enfin, l'analyse statistique *des interactions* montre qu'elles n'ont aucun effet significatif sur la valeur mesurée du gonflement diamétral instantané à l'air des quatre polyéthylènes de l'étude (cf. Figure III.23).

L'ensemble des influences des paramètres étudiés sur le gonflement diamétral instantané ou différé à l'air des quatre polyéthylènes peut être synthétisé tableau III.4.

Matière	MFI	Densité	T _{extrusion} (°C)	B _{moy}	Coefficients de Fisher-Snédecor	Facteurs significatifs
FC 20 (PEbd)	0,27	0,922	220	1,4086	A : 52 B : 42 C : 1,5 D : 52 E : 3,6	*** *** ***
FL30 (PEbd)	2,2	0,924	170	1,4045	A : 10 B : 9,3 C : 0,08 D : 12 E : 0,5	* * *
FF20 (PEbd)	0,75	0,921	200	1,4242	A : 52 B : 3 C : 6,1 D : 118,5 E : 3,9	*** ***
Borealis (PEhd)	0,3	0,921	220	1,3238	A : 853 B : 69 C : 105 D : 1906 E : 0,84	**** *** *** ****

A : Géométrie de la filière; B : Température d'extrusion; C : Vitesse de cisaillement réelle en paroi; D : Distance depuis la filière; E : Température de filière

Tableau III.4 : Influence comparée des différents paramètres sur le gonflement diamétral à l'air des polyéthylènes.

Globalement, l'analyse statistique de ce plan d'expériences, suivant la méthode de Fisher-Snedecor montre que :

- les interactions retenues n'ont pas d'incidence significative sur les valeurs mesurées du gonflement diamétral instantané à l'air des quatre polyéthylènes;

- les gonflements de polyéthylènes basse densité sont du même ordre de grandeur, les différents paramètres étudiés les influencent de façon similaire. Leur caractérisation rhéologique ayant également montré des grandes similitudes de comportement (cf. Chapitre II, figure II.5). Cette figure (II.5) met cependant en exergue un comportement nettement différent sur le PEhd. Le gonflement des polyéthylènes haute densité est nettement plus faible que celui des autres polyéthylènes;

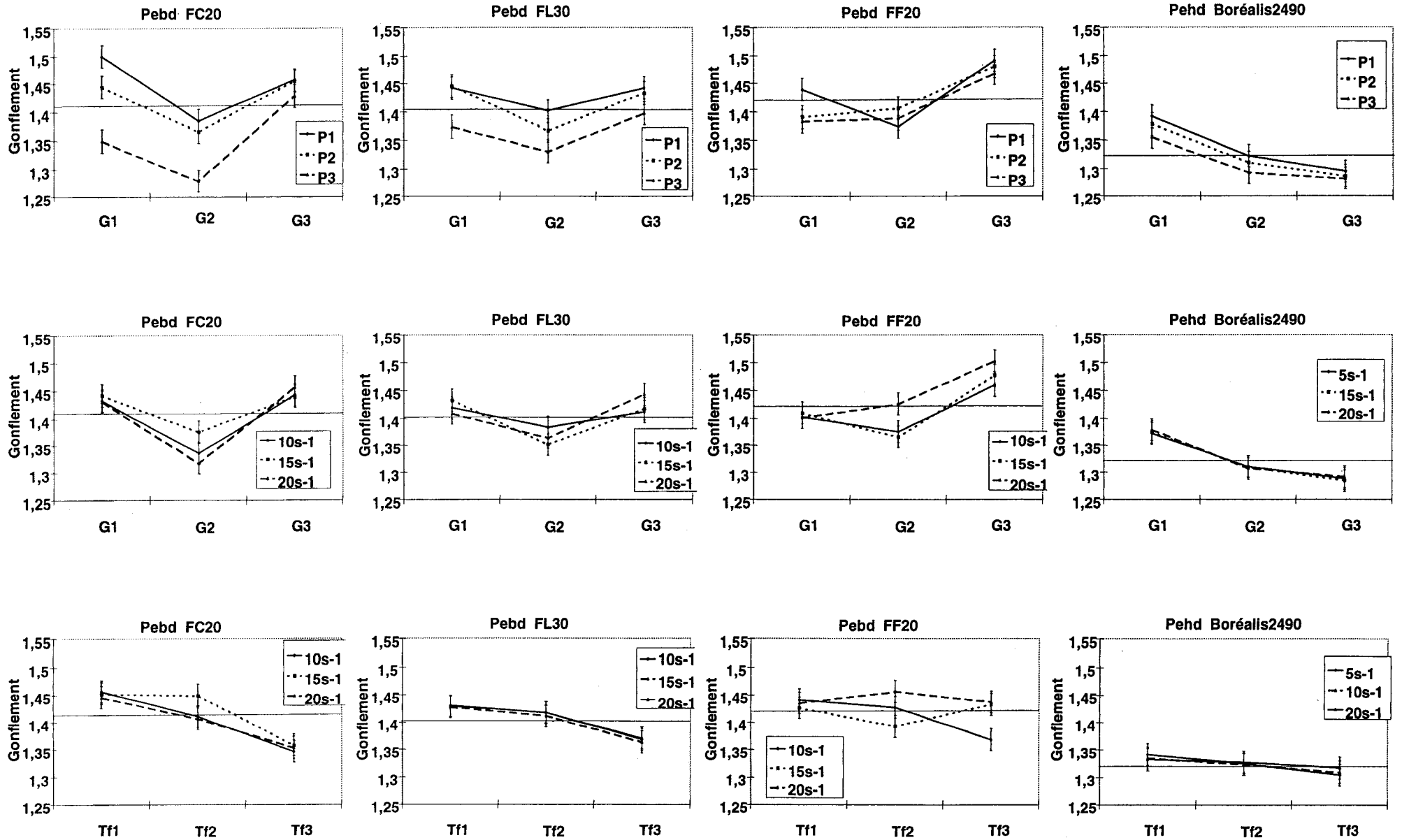


Figure III.23 : Incidence des interactions sur le gonflement des PE. Graphe des effets.

Son élasticité, caractérisée par la première différence de contraintes normales pour une contrainte de cisaillement donnée est également plus faible (cf. Chapitre II). On peut attribuer ces comportements à la présence d'une part, de branchements plus nombreux [Kim95, Seriai91, Vlachopoulos72, Guiot98, Chrétien90], d'autre part de charges [Hamielec83] qui limitent l'élasticité et bloquent le processus de relaxation, et donc le gonflement.

- les paramètres d'influence du gonflement diamétral à l'air du polyéthylène basse densité FC20, sont, par ordre d'importance décroissante : la géométrie de la filière, la température d'extrusion et la distance de mesure. En revanche, la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de la filière et la température en tête d'outillage n'ont pas d'incidence significative sur le phénomène observé;

- les paramètres d'influence du gonflement diamétral à l'air des polyéthylènes basse densité FL30 et FF20, sont, par ordre d'importance décroissante: la distance de mesure, la géométrie de la filière et la température d'extrusion;

- les paramètres d'influence du gonflement diamétral à l'air du polyéthylène haute densité Boréalys 2490, sont, par ordre d'importance décroissante : la distance de mesure, la géométrie de la filière, la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage, et dans une moindre proportion, la température d'extrusion;

- la vitesse de cisaillement corrigée en paroi de filière n'a d'effet que sur le gonflement diamétral instantané à l'air du polyéthylène haute densité.

III.3.3. Conclusion

La méthode de mesure du gonflement diamétral à l'air, par micrométrie laser à balayage, a été validée sur le polyéthylène haute densité Boréalys 2490. En effet, les différentes évolutions observées, en fonction des paramètres de structure, géométriques et technologiques sont cohérentes par rapport aux divers résultats déjà publiés. Cette méthode permet la mesure du gonflement diamétral instantané, mais également du gonflement différé, mais dans ce cas, les effets de gravité ne sont pas éliminés. Le gonflement diamétral d'un extrudat relaxé de toutes contraintes, n'est donc pas accessible par cette technique.

Par ailleurs, l'analyse détaillée de l'influence des paramètres structuraux, géométriques et technologiques sur le gonflement diamétral instantané à l'air des quatre polyéthylènes de l'étude, a permis de distinguer la géométrie de la filière comme facteur d'incidence prépondérant, et n'a pas mis en évidence de singularité de comportement.

III.4. Résultats relatifs aux polyuréthannes

III.4.1. Choix des paramètres de l'étude et de leur plage de variation optimale

Les polyuréthannes thermoplastiques sont des polymères complexes, susceptibles de subir une forte évolution structurale lors de leur transformation industrielle par extrusion (cf. Chapitre II). La caractérisation de leur comportement en terme de gonflement en sortie de filière (niveaux, paramètres d'influence, amplitudes de variation) doit être plus fine que celle adoptée dans le cas de polymères plus simples tels que les polyéthylènes. De plus, leur forte sensibilité au processus de mise en oeuvre, réduit la plage de variation admissible des paramètres technologiques.

C'est pourquoi nous avons choisi de caractériser le comportement de ces polymères en terme de gonflement diamétral instantané à l'air (mesuré par la micrométrie laser à balayage) et de gonflement diamétral d'équilibre isotherme (mesuré en extrusion dans un bain d'huile thermostaté, associé à un enregistrement par caméra). Par ailleurs, nous ne nous sommes intéressés qu'aux seuls paramètres susceptibles d'admettre des variations significatives, à savoir les paramètres géométriques de la filière et la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage, imposée par les dimensions de la filière, les caractéristiques rhéologiques des polymères et le débit d'extrusion.

Compte tenu de ce qui a été énoncé précédemment, un seul profil thermique a été testé, pour chaque polyuréthane. Il s'agit des profils optimaux, déterminés au chapitre II, sachant que la culasse est systématiquement refroidie à l'eau pour ces polymères. Les températures de bain sont celles déterminées au paragraphe III.1. Les outillages testés sont identiques à ceux utilisés jusqu'à présent.

III.4.2. Gonflement diamétral instantané à l'air

L'analyse de l'influence du *débit d'extrusion* sur le gonflement diamétral instantané à l'air, ne présente que peu d'intérêt scientifique immédiat, puisqu'une valeur de débit donnée ne correspond pas, pour les divers polymères et les différentes filières utilisées, à une vitesse de cisaillement corrigée en paroi d'outillage, ni à une histoire thermo-mécanique identique. La comparaison entre les différents résultats est donc difficile à établir de façon rigoureuse. Cependant, cette analyse présente un intérêt industriel évident, c'est pourquoi elle est présentée ici.

Les figures III.24 à III.26 montrent que :

- le gonflement diamétral instantané à l'air croît avec le débit volumique d'extrusion, quel que soit le polyuréthane ou la filière considéré;
- pour un débit d'extrusion donné, les gonflements diamétraux instantanés à l'air des trois polyuréthanes sont nettement différents. Le Tecothane 1065D subit les élargissements de joncs les plus importants. En revanche, le Tecoflex EG93A présente des valeurs de gonflement relativement faibles pour un polymère non chargé;
- les gonflements diamétraux instantanés à l'air sont d'autant plus importants, à débit d'extrusion donné, que le diamètre de la filière est faible. Il faut cependant souligner que cette règle ne s'applique pas aux filières de grand diamètre, pour lesquelles on observe une inversion de tendance systématique. Compte tenu de la remarque précédente, concernant l'exploitation immédiate de l'influence du débit d'extrusion sur le gonflement, ces résultats ne peuvent pas être interprétés directement, en l'état.

Il est important de signaler que toutes les filières n'ont pas été testées sur la même gamme de débit puisque la filière 1 mm ne balaye qu'une faible plage de vitesses de cisaillement compte tenu de la pression générée dans la tête d'extrusion (800 bars à 15 tr/mn).

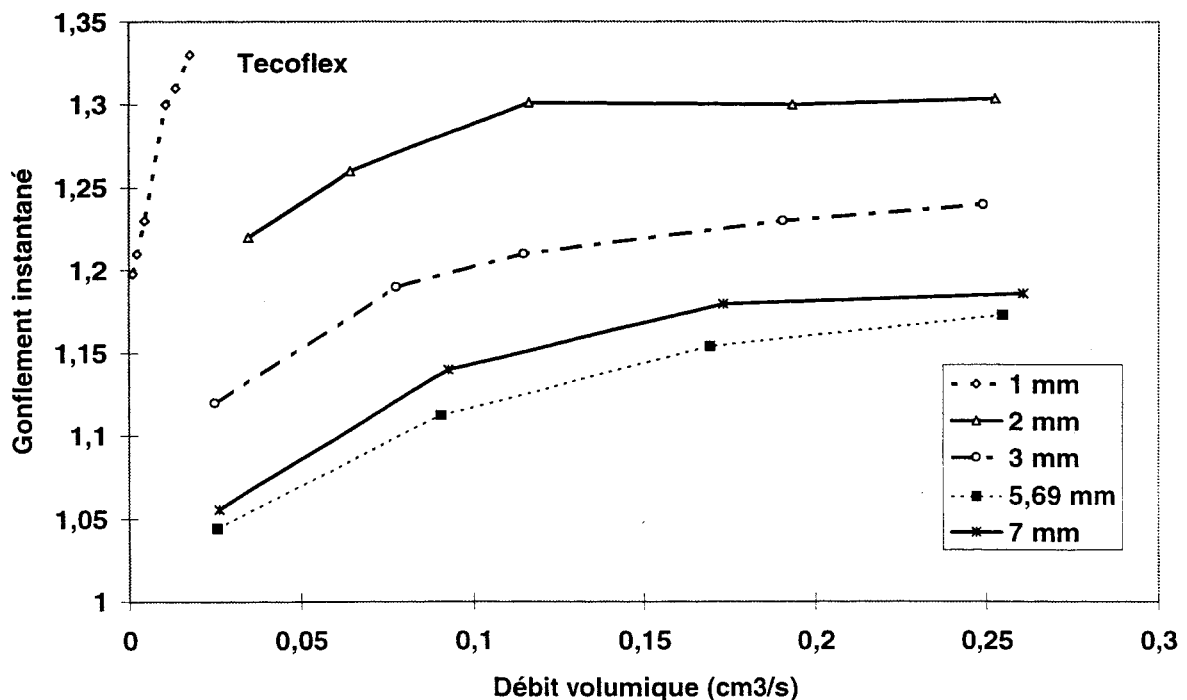


Figure III.24 : Influence du débit d'extrusion sur le gonflement diamétral instantané du Tecoflex EG93A à 160°C.

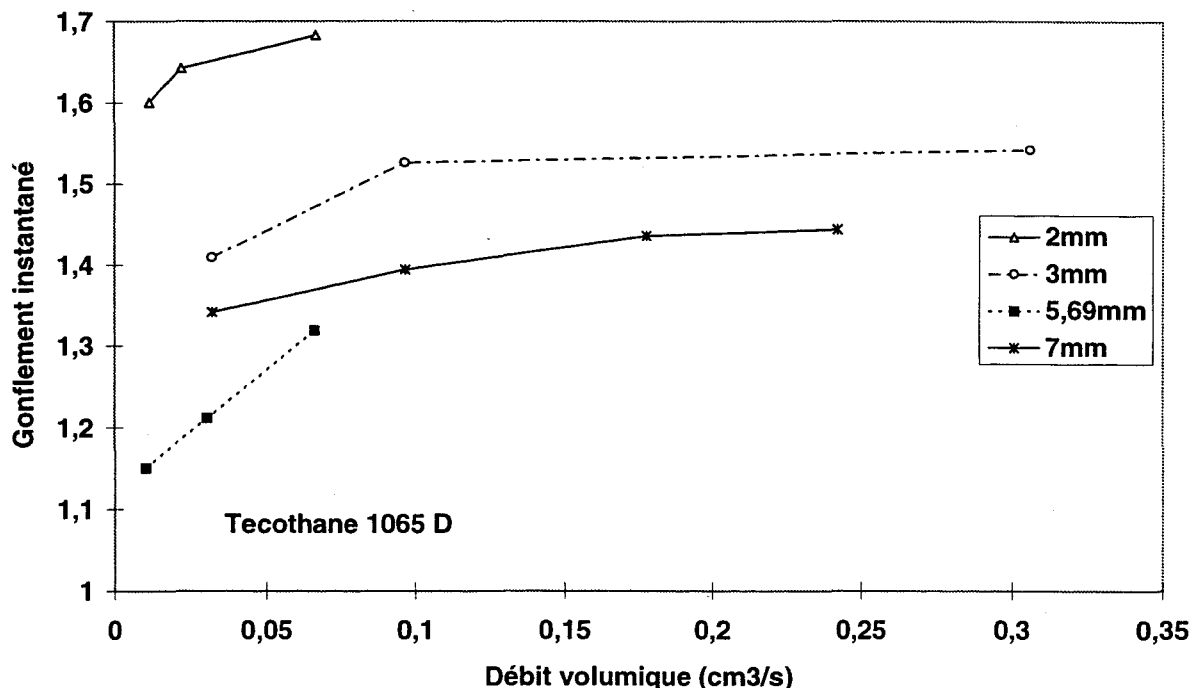


Figure III.25 : Influence du débit d'extrusion sur le gonflement diamétral instantané du Tecothane 1065D à 210°C.

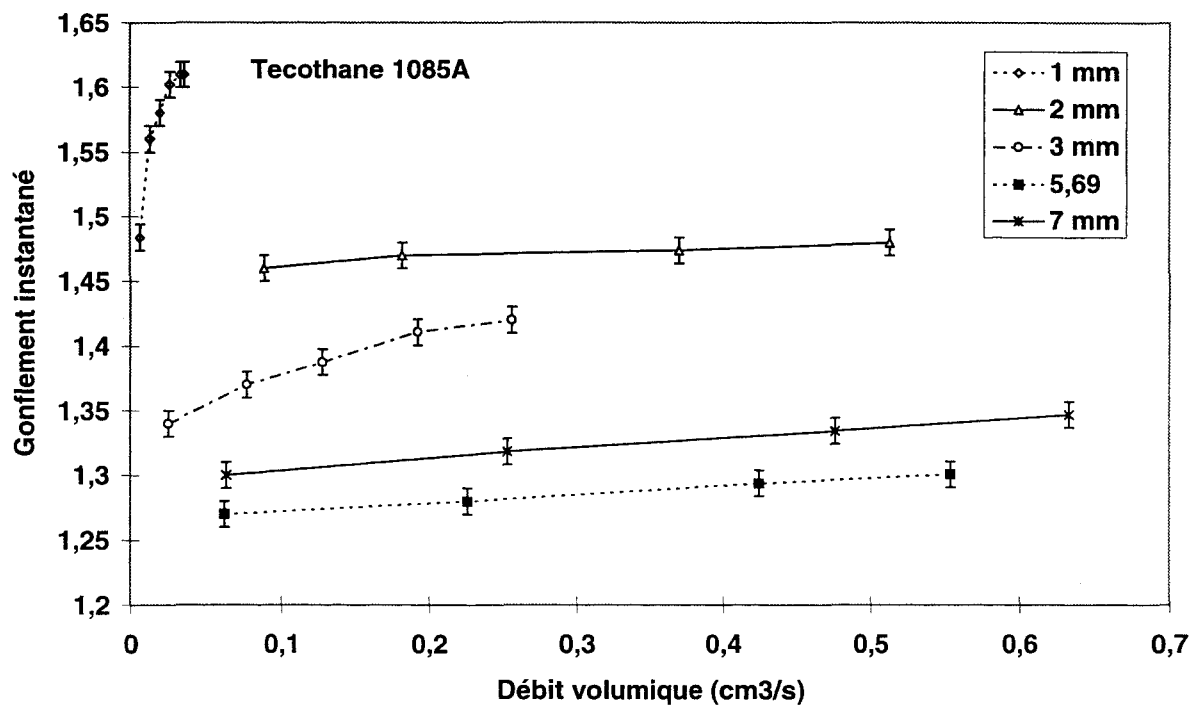


Figure III.26 : Influence du débit d'extrusion sur le gonflement diamétral instantané du Tecothane 1085A à 205°C.

La figure III.27 met en évidence, pour les trois polyuréthannes testés, un diamètre et une longueur de filière, que le gonflement diamétral instantané à l'air augmente avec la *vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage*, ce que l'on peut attribuer à une augmentation

correspondante de la contrainte élongationnelle générée par l'écoulement de cisaillement dans la filière et une augmentation de la déformation récupérable. Cependant, les amplitudes de variations observées sont très faibles.

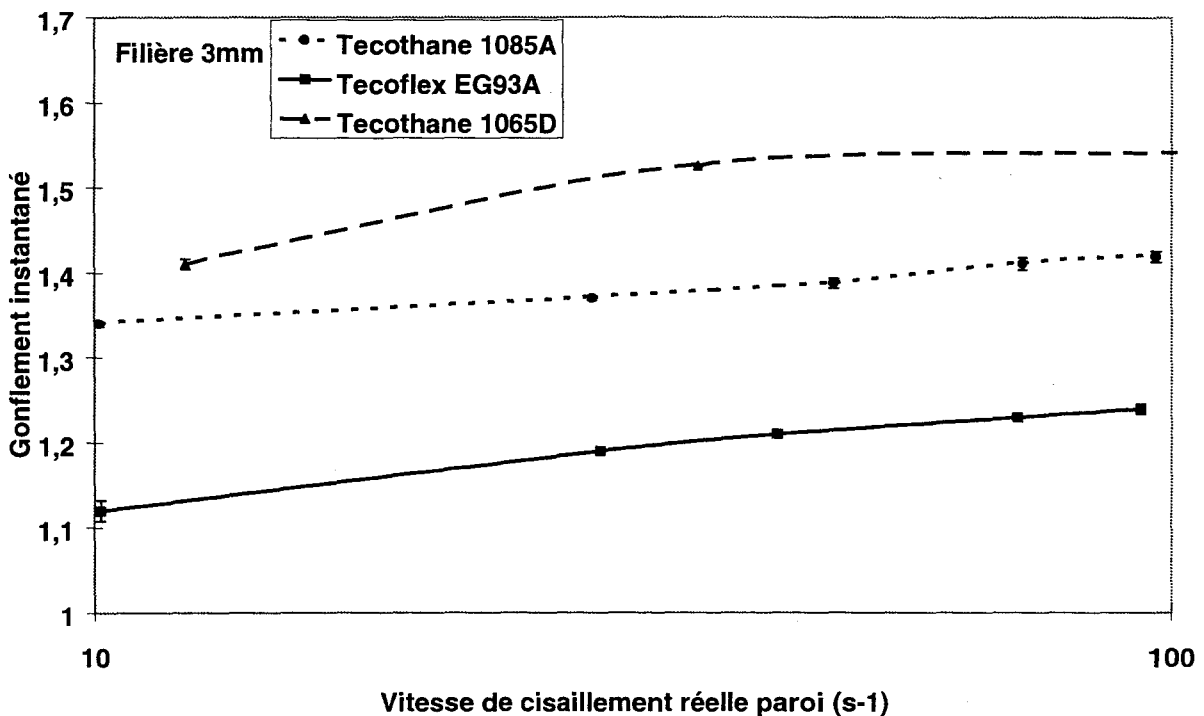


Figure III.27 : Influence de la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de la filière sur le gonflement diamétral isotherme instantané des trois polyuréthanes étudiés (filière de diamètre 3 mm et de longueur 33 mm).

Les figures III.28 à III.31 montrent l'influence du *diamètre de la filière* (longueur et angle d'entrée fixes) sur le gonflement diamétral instantané à l'air des trois polyuréthanes étudiés, pour diverses vitesses de cisaillement corrigées à la paroi de l'outillage. Le comportement du Tecothane 1065D (dans ces conditions d'extrusion) est conforme aux résultats rapportés dans la littérature, à savoir qu'une diminution du diamètre de la filière entraîne une augmentation de la déformation (et donc de la contrainte) élongationnelle d'entrée qui conduit à une augmentation du gonflement.

A l'inverse, les comportements du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A sont singuliers. On observe en effet, une inversion de tendance pour les diamètres élevés, qui n'a, à notre connaissance, jamais été rapportée dans la littérature. Il faut également souligner que les auteurs ne s'intéressent généralement pas à l'incidence du diamètre mais à celle du rapport L/D , à diamètre identique, ce qui revient à étudier l'incidence du temps de résidence du polymère sur le gonflement. Nous verrons (cf. Chapitre IV) que ce phénomène est lié à une variation non seulement de la contrainte élongationnelle d'entrée mais également du temps de séjour en température et sous cisaillement du polymère, donc à l'intensité de l'évolution de structure qu'il subit.

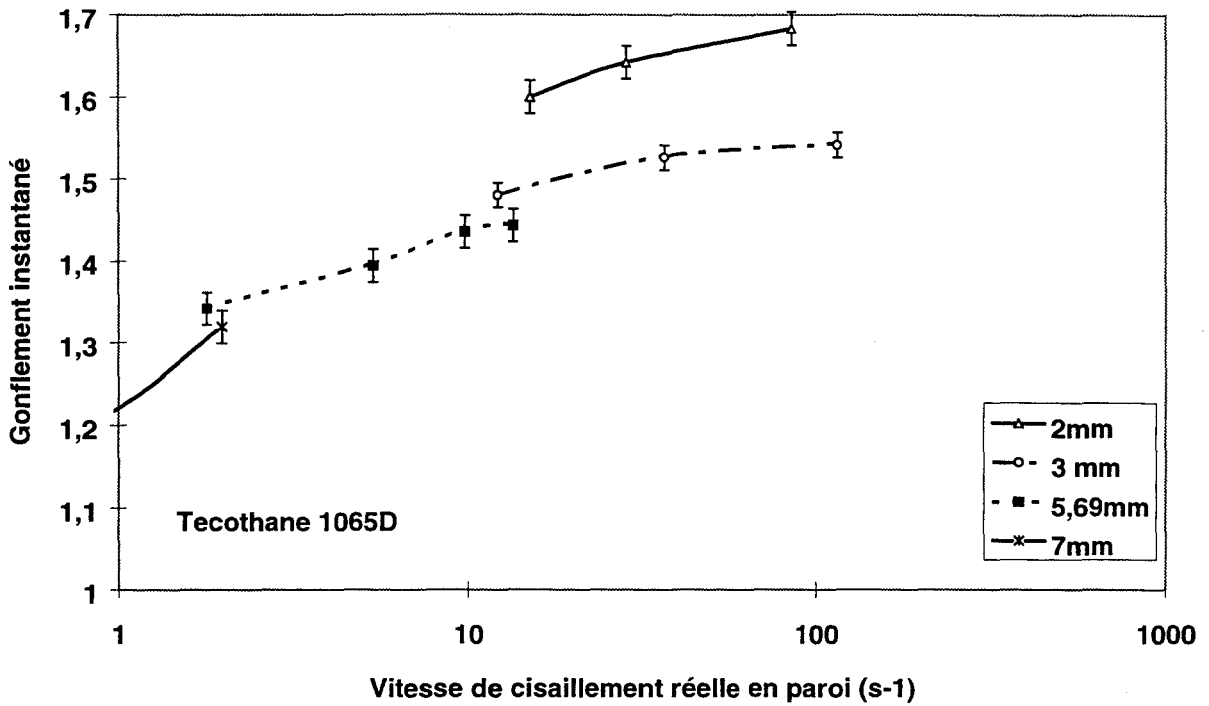


Figure III.28 : Influence du diamètre de la filière sur le gonflement diamétral isotherme instantané du Tecothane 1065D.

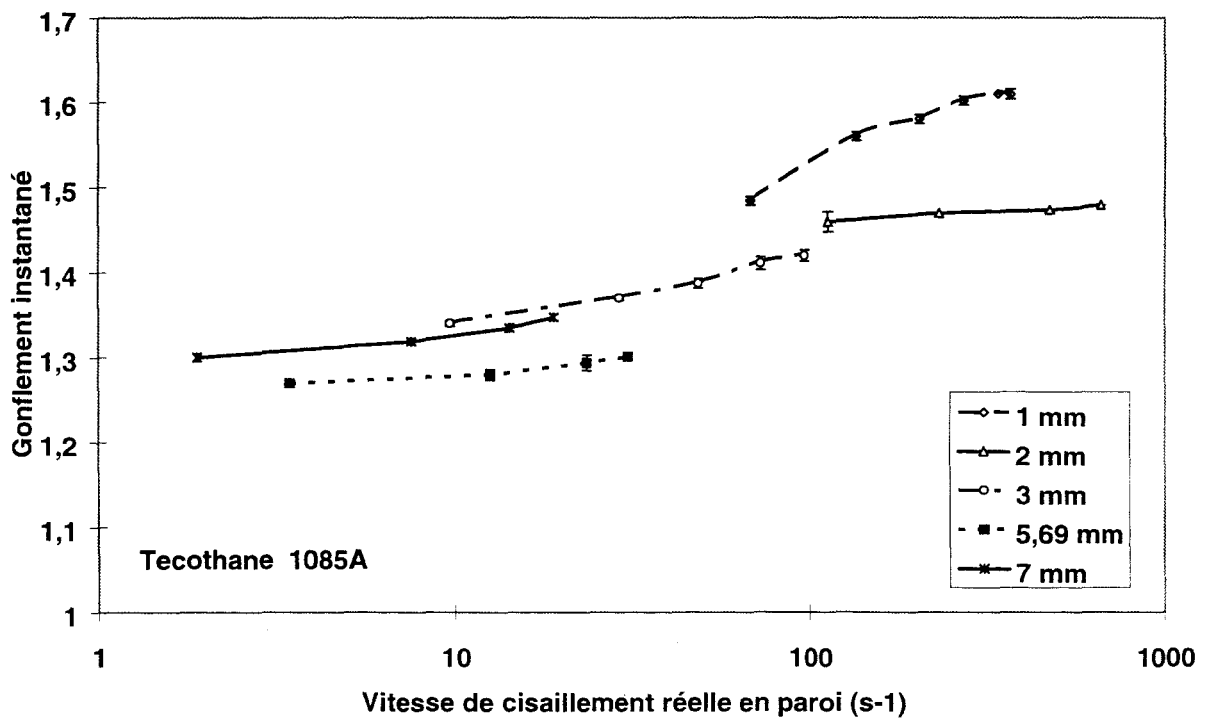


Figure III.29 : Influence du diamètre de la filière sur le gonflement diamétral instantané du Tecothane 1085A.

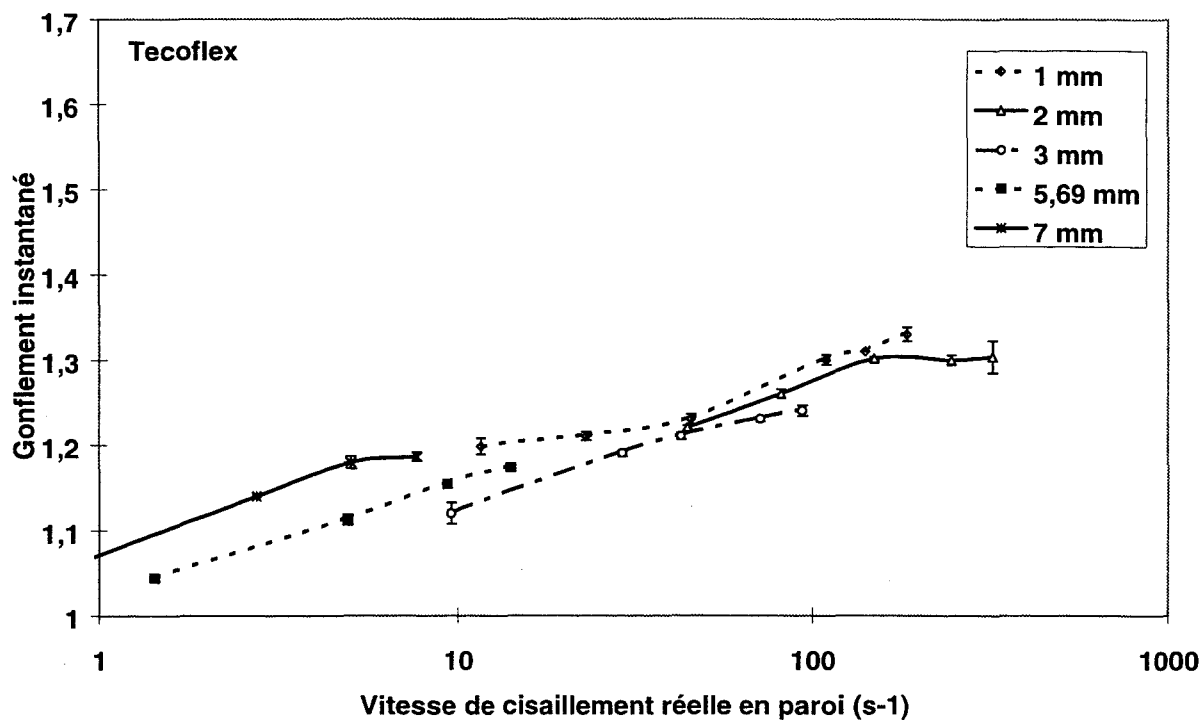


Figure III.30 : Influence du diamètre de la filière sur le gonflement diamétral instantané du Tecoflex EG93A

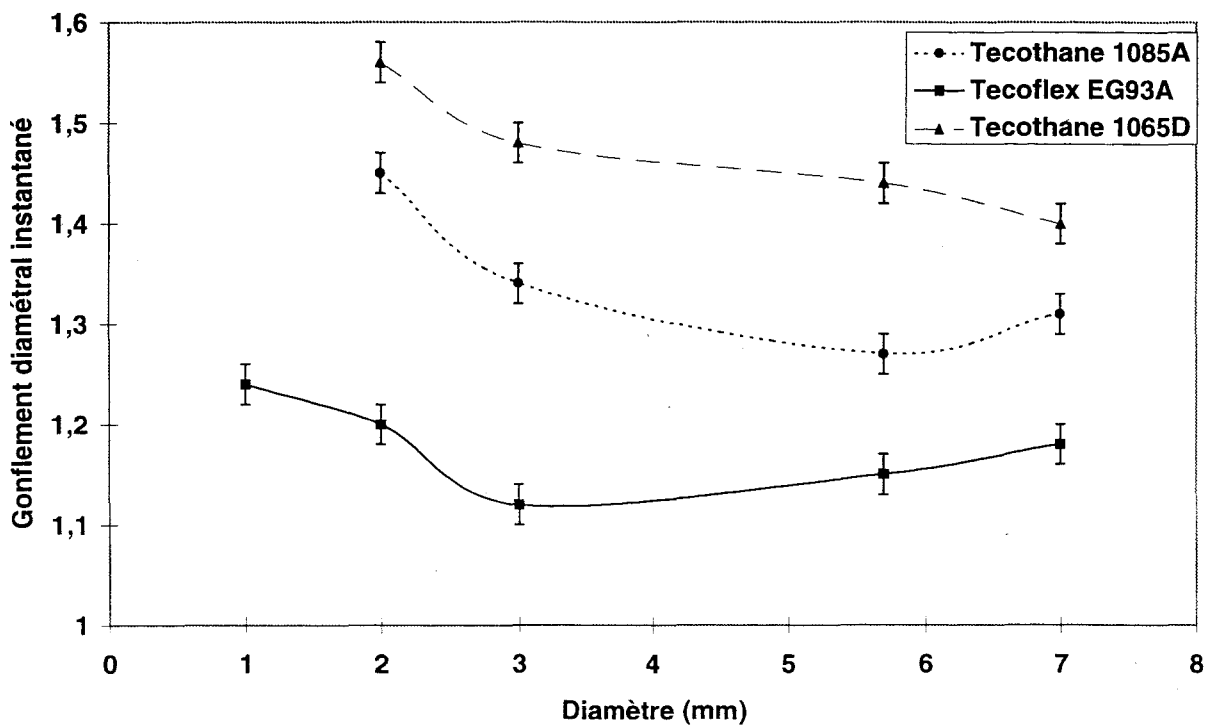


Figure III.31 : Influence du diamètre de la filière sur les gonflements diamétraux instantanés des polyuréthanes de l'étude à 10 s⁻¹.

L'influence mesurée de la *longueur de la filière* sur le gonflement diamétral instantané à l'air (à diamètre de filière et gradient de vitesse corrigé en paroi d'outillage fixes) est, quant à elle, conforme aux données bibliographiques (cf. Figure III.32), à savoir qu'une diminution de la longueur (à diamètre fixe) entraîne une réduction du temps de séjour dans le procédé, donc une relaxation moins complète de la contrainte élongationnelle d'entrée dans la filière et donc une augmentation du gonflement. Les valeurs de gonflement diamétral instantané à l'air du Tecoflex EG93A, sont proches des gonflements newtoniens. En d'autres termes, il n'engendre, même à faible longueur de filière qu'un gonflement modéré. Il est donc difficile d'observer une variation aussi importante de gonflement lors d'une variation de longueur que pour le Tecothane 1065D qui subit quant à lui un gonflement important.

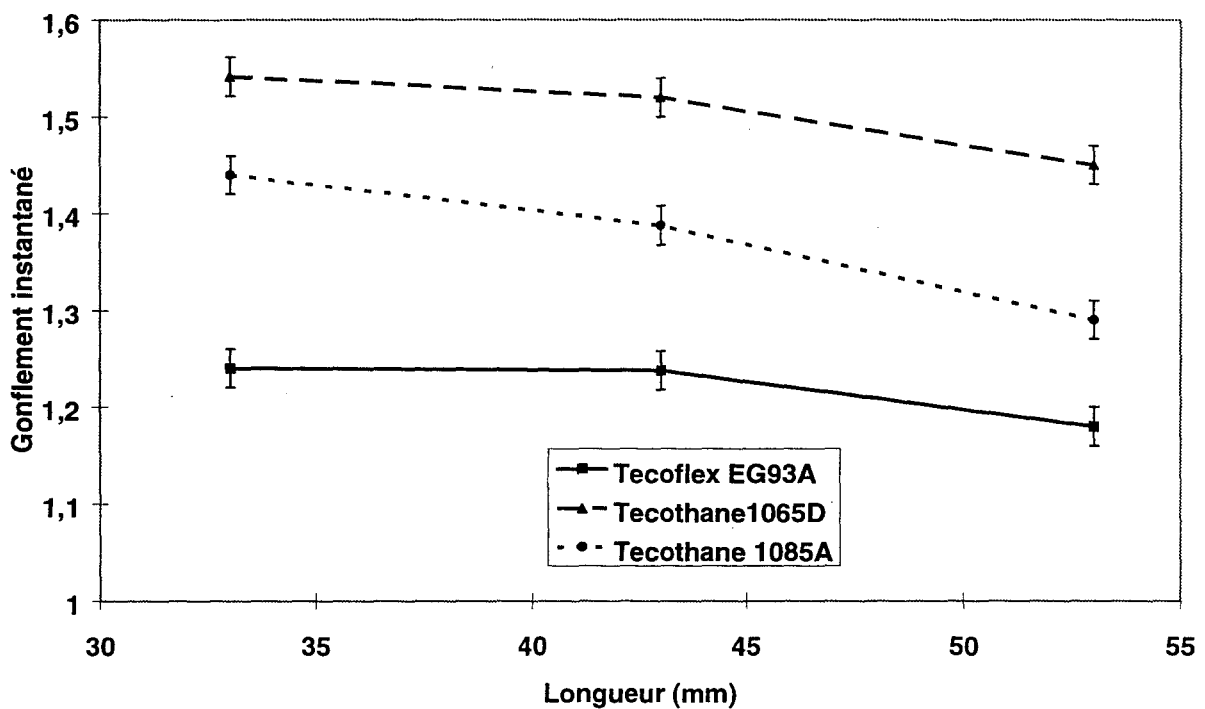


Figure III.32 : Influence de la longueur de la filière sur le gonflement diamétral instantané des trois polyuréthanes. $L/D=33/3; 43/3; 53/3$. Vitesse de cisaillement réelle en paroi : 100 s^{-1} .

Enfin, l'influence mesurée de *l'angle d'entrée* sur le gonflement diamétral instantané à l'air (cf. Figure III.33) est conforme aux résultats de la bibliographie. Au-delà d'un angle limite, voisin de 90° , l'écoulement à l'entrée de la filière est gouverné par la présence d'un vortex et le gonflement n'évolue plus. En deçà de cet angle limite, le gonflement est d'autant plus réduit que l'angle d'entrée est faible, la déformation élongationnelle d'entrée étant alors imposée plus progressivement.

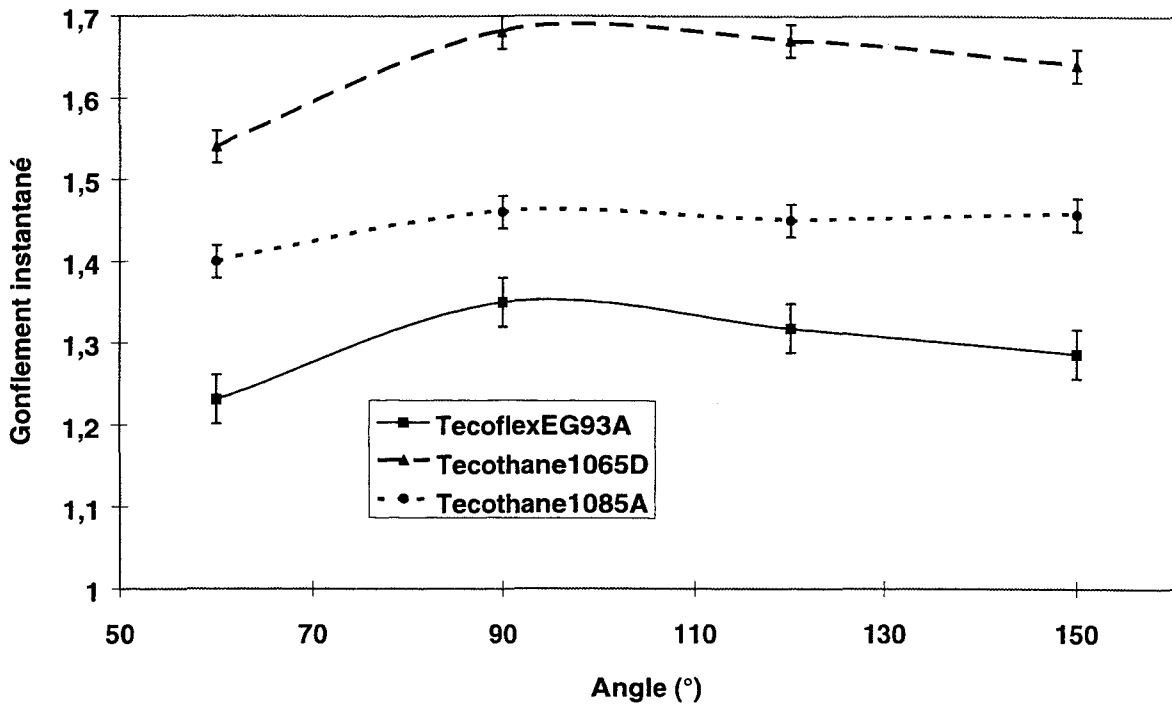


Figure III.33 : Influence de l'angle d'entrée de la filière sur le gonflement diamétral instantané des trois polyuréthanes à 100 s^{-1} .

En conclusion, les résultats obtenus en terme d'évolution du gonflement diamétral instantané à l'air des trois polyuréthanes de l'étude en fonction de divers paramètres géométriques et technologiques, sont en grande partie explicables par transposition des interprétations issues de la littérature. Un point particulier fait cependant ressortir un comportement singulier de ces polymères. Le diamètre de la filière présente une incidence non conforme aux conclusions de la littérature qu'il s'agira de confirmer en extrusion isotherme. Il conviendra alors d'explicitier clairement les mécanismes mis en jeu ainsi que leurs importances relatives (cf. Chapitre IV).

III.4.3. Gonflement diamétral isotherme d'équilibre

Compte tenu de la lourdeur de la procédure expérimentale et de l'instabilité du Tecothane 1065D, seuls le Tecothane 1085A et le Tecoflex EG93A font l'objet de cette caractérisation, pour laquelle les variables observées sont : le gonflement diamétral isotherme d'équilibre, le temps d'équilibre et la constante de temps (paramètres définis dans le chapitre précédent).

Une augmentation de la *vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage* (à diamètre, longueur et angle fixes) se traduit par une augmentation du gonflement diamétral isotherme d'équilibre (cf. Figures III.34 et III.35), due à une augmentation de la contrainte élongationnelle générée par l'écoulement de cisaillement dans la filière et l'augmentation correspondante de la déformation élastique récupérable. Ce résultat est conforme à ceux

rapportés dans la littérature et confirme ceux obtenus en gonflement diamétral instantané à l'air. Parallèlement, on observe (cf. Figures III.36 et III.37) une décroissance du temps d'équilibre. Celui-ci est par ailleurs nettement plus faible pour le Tecoflex EG93A que pour le Tecothane 1085A, ce qui peut être directement lié à son temps de relaxation (cf. chapitre II) également nettement inférieur à celui de l'autre polyuréthane. La mesure de la constante de temps caractéristique de l'évolution temporelle du gonflement diamétral isotherme des deux polymères est peu reproductible (cf. Figures III.38 et III.39), ce qui est directement lié aux limites de la procédure expérimentale. En effet, sa détermination est basée uniquement sur les dix premières secondes de l'enregistrement vidéo. Or, ces mesures sont précisément celles réalisées avec le plus d'incertitude à cause des vibrations transmises de l'extrudeuse au polymère. Ainsi, il n'a pas été possible de tracer la pente à l'origine, mais simplement en un point voisin, correspondant à un temps d'extrusion de 2 secondes. Or, dans ce laps de temps, suivant le polymère et les conditions d'essai, le gonflement d'équilibre peut être déjà atteint ou sur le point de l'être. L'ensemble de ces considérations explique pourquoi cette mesure n'est que très modérément fiable. Il faut noter également, que les constantes de temps du Tecoflex EG93A sont très faibles, ce qui permet difficilement de conclure, compte tenu des remarques précédentes, quant à son comportement. Néanmoins, si on ne s'intéresse qu'à l'enveloppe générale de ces courbes, on observe que la constante de temps, caractéristique de l'évolution temporelle du gonflement diamétral isotherme diminue lorsque la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de la filière augmente, ce qui peut, comme dans le cas du temps d'équilibre, être relié à une diminution du temps de relaxation (cf. Chapitre II).

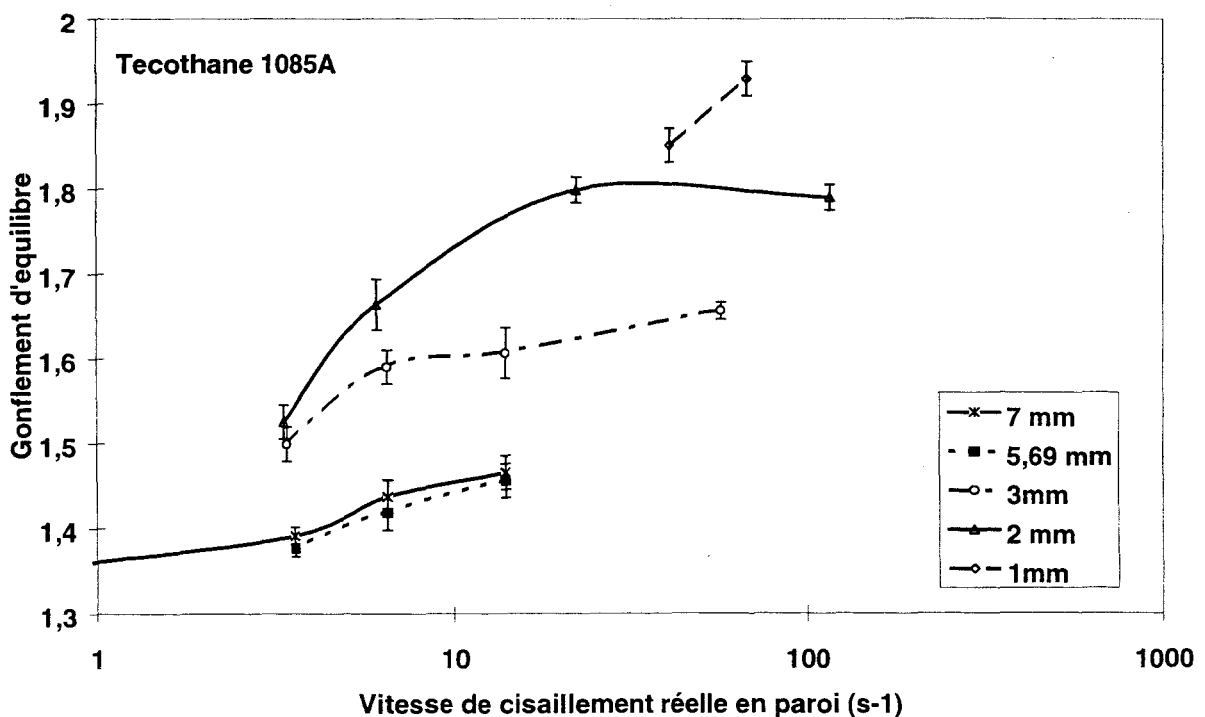


Figure III.34 : Influence de la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage sur le gonflement diamétral isotherme d'équilibre du Tecothane 1085A.

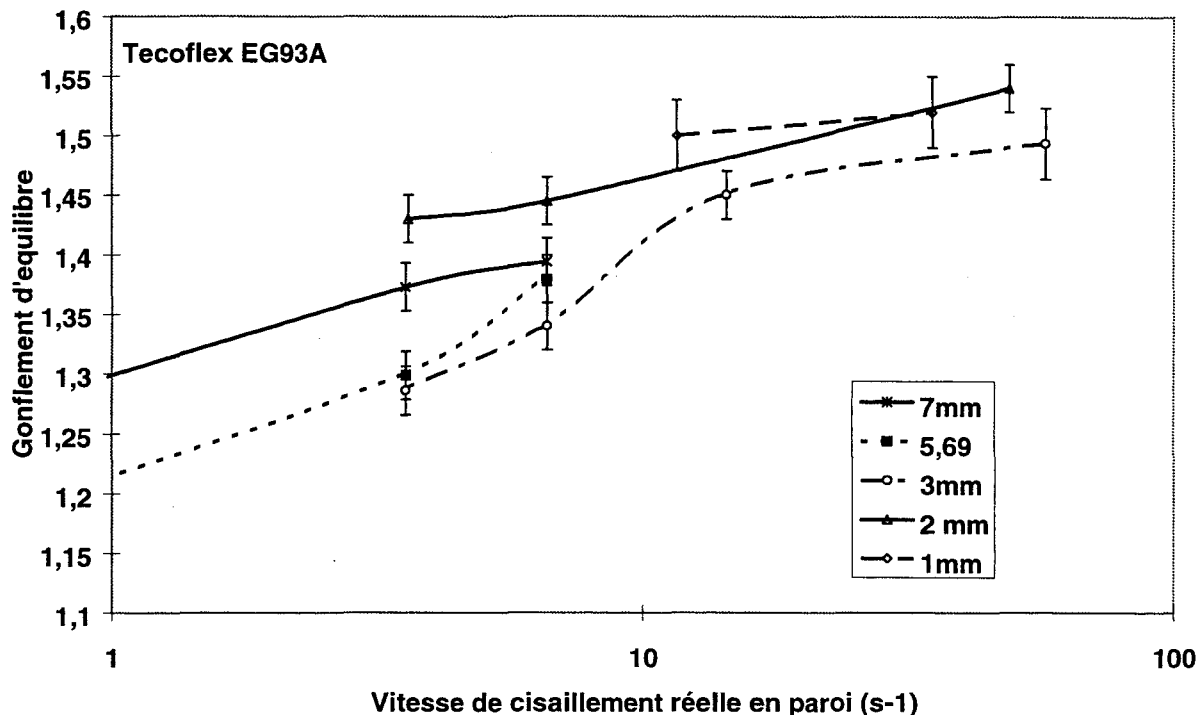


Figure III.35 : Influence de la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage sur le gonflement diamétral isotherme d'équilibre du Tecoflex EG93A.

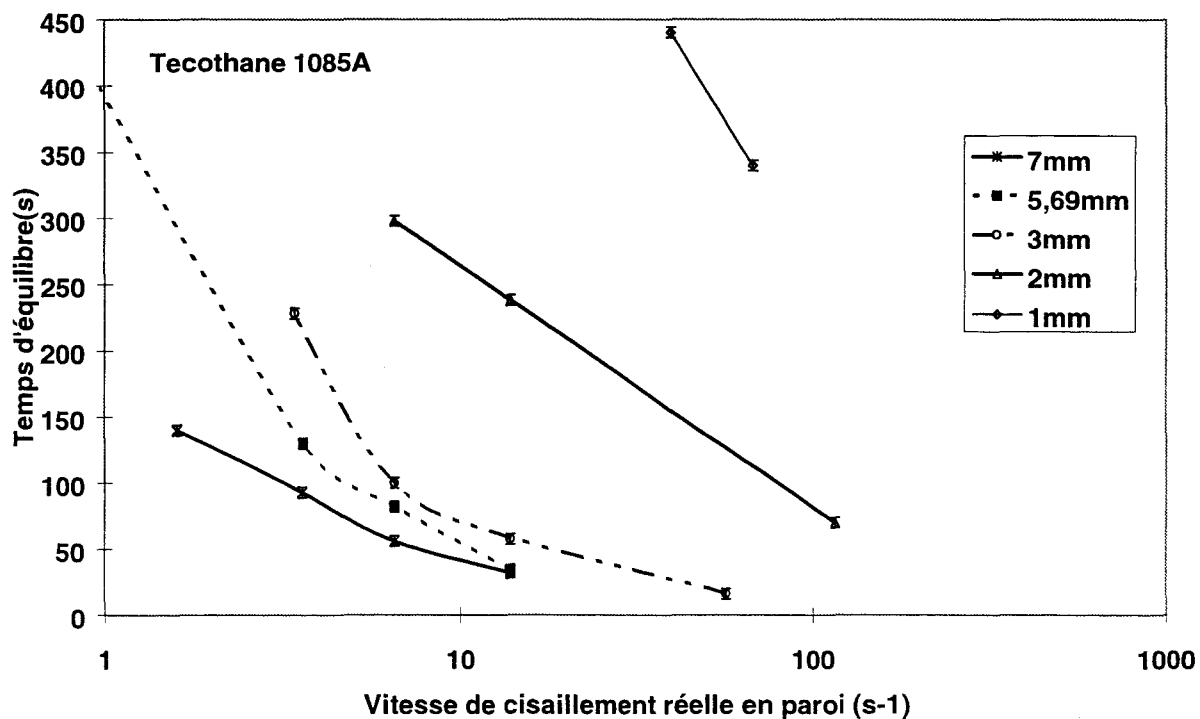


Figure III.36 : Influence de la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage sur le temps d'équilibre du Tecothane 1085A.

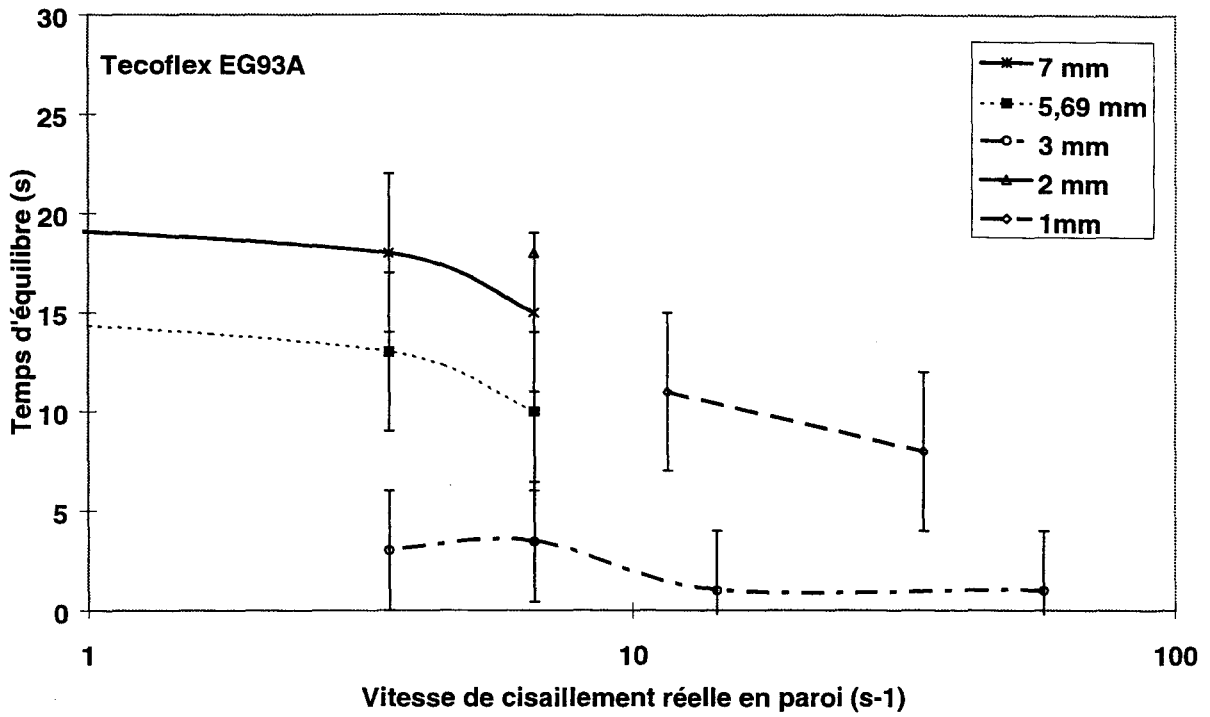


Figure III.37 : Influence de la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage sur le temps d'équilibre du Tecoflex EG93A.

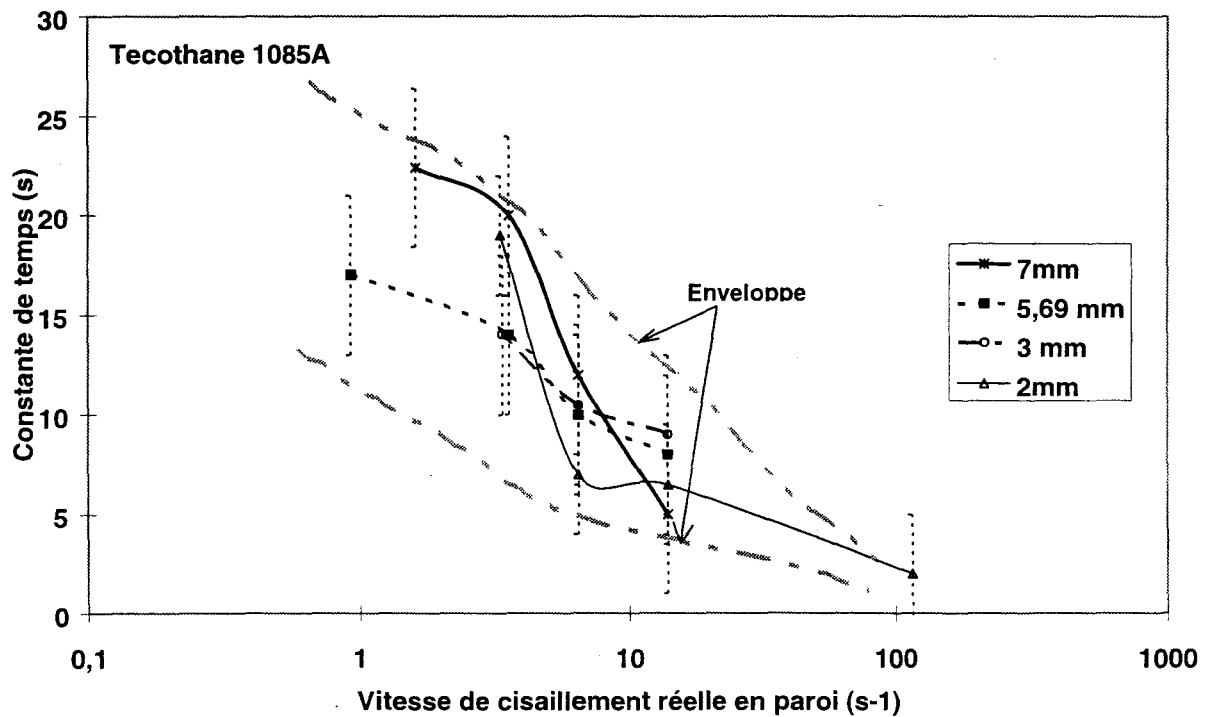


Figure III.38 : Influence de la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage et du diamètre de la filière sur la constante de temps caractéristique de l'évolution du gonflement diamétral isotherme du Tecothane 1085A.

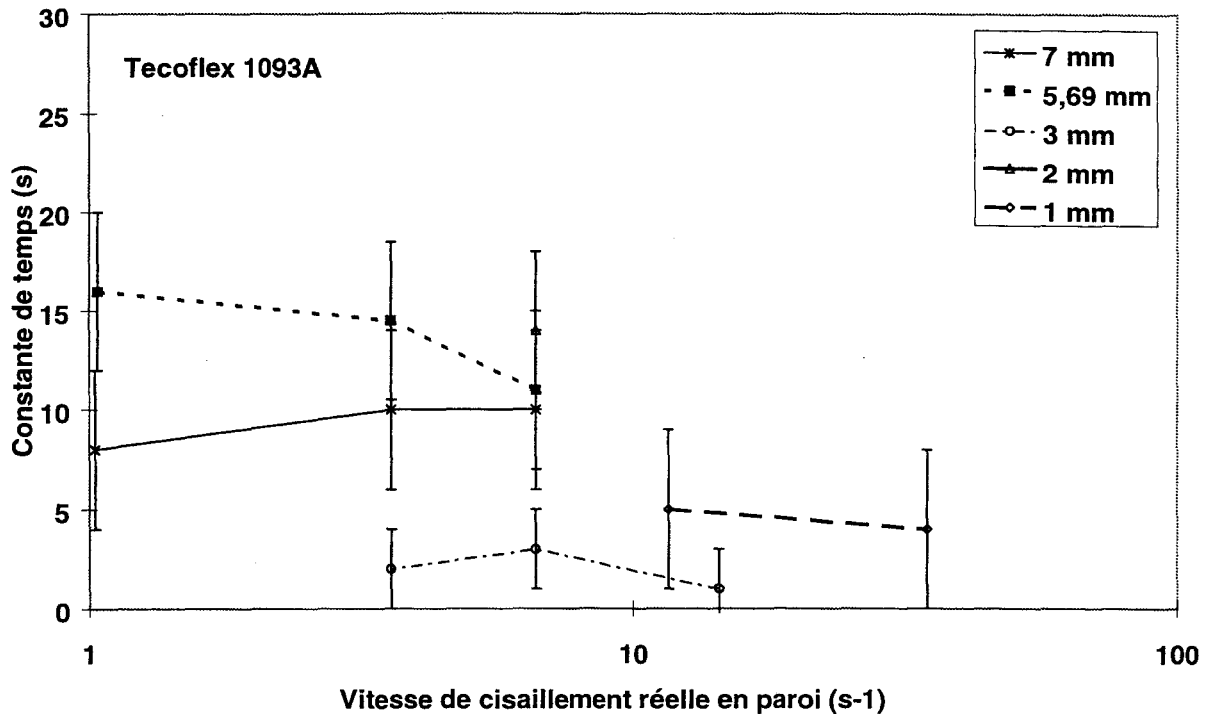


Figure III.39 : Influence de la vitesse de cisaillement corrigée à la paroi de l'outillage et du diamètre de la filière sur la constante de temps caractéristique de l'évolution du gonflement diamétral isotherme du Tecoflex EG93A.

La figure III.40 montre l'incidence du *diamètre de la filière* (à longueur, angle et gradient de vitesse corrigé à la paroi de l'outillage fixes) sur le gonflement diamétral isotherme d'équilibre des deux polymères. Comme dans le cas du gonflement diamétral instantané à l'air, on observe des comportements singuliers.

On observe en effet des minima de gonflement pour des valeurs de diamètres intermédiaires (5,69 mm pour le Tecothane 1085A et 3 mm pour le Tecoflex EG93A) confirmant par ailleurs l'incidence de ce paramètre sur le gonflement diamétral instantané à l'air. Ce phénomène est attribué, comme précédemment, à l'effet cumulé et antagoniste d'une augmentation de la déformation et de la contrainte élongationnelles d'entrée, mais également du temps de séjour du polymère dans le processus de transformation qui sera explicité en détail au chapitre suivant.

Le temps d'équilibre du Tecothane 1085A décroît nettement avec l'augmentation du diamètre de la filière (Figure III.41). Celui du Tecoflex EG93A est toujours beaucoup plus faible et son évolution est limitée et anarchique, l'imprécision de la mesure étant importante. La figure III.39 ne fait pas apparaître une réelle hiérarchie en terme d'influence du diamètre sur la constante de temps du Tecothane 1085A.

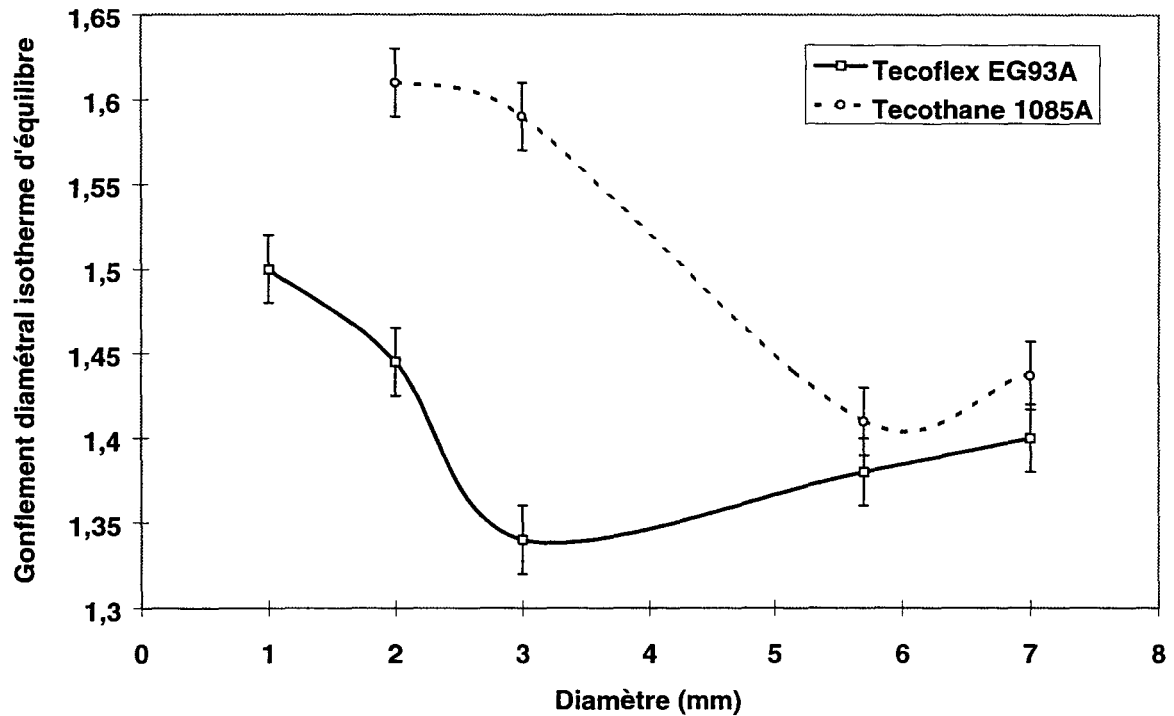


Figure III.40 : Influence du diamètre de filière sur le gonflement diamétral d'équilibre à 10 s^{-1} .

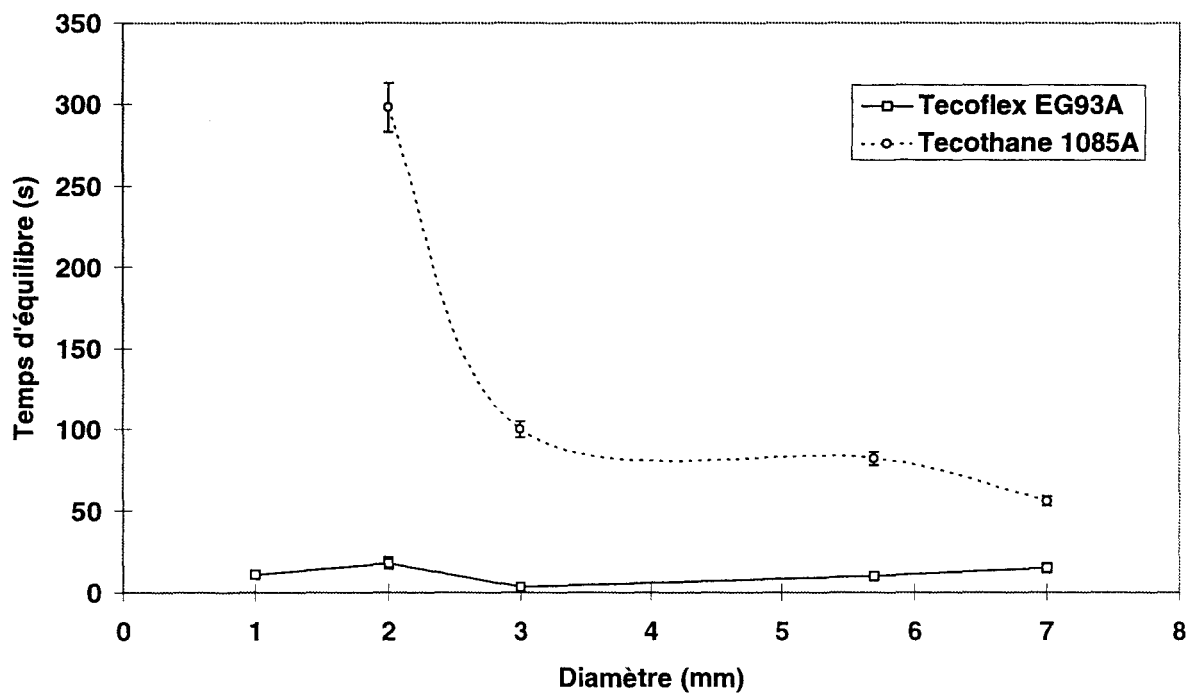


Figure III.41 : Influence du diamètre de filière sur le gonflement diamétral d'équilibre à 10 s^{-1} .

Une augmentation de la *longueur de la filière* entraîne une diminution du gonflement diamétral isotherme d'équilibre, puisque l'augmentation correspondante du temps de séjour dans la filière permet une relaxation plus complète de la contrainte élongationnelle d'entrée

(cf. Figure III.42). Au-delà d'une longueur de 43 mm, le gonflement diamétral isotherme d'équilibre du Tecoflex EG93A n'évolue pratiquement plus. On peut estimer que la relaxation de la contrainte élongationnelle d'entrée est complète. Parallèlement (cf. Figure III.43), on observe une légère augmentation des temps d'équilibre (plus prononcée pour le Tecothane 1085A que pour le Tecoflex EG93A). En revanche, aucune évolution significative n'est mise en évidence concernant les constantes de temps caractéristiques de l'évolution des gonflements diamétraux isothermes d'équilibres (cf. Figure III.44).

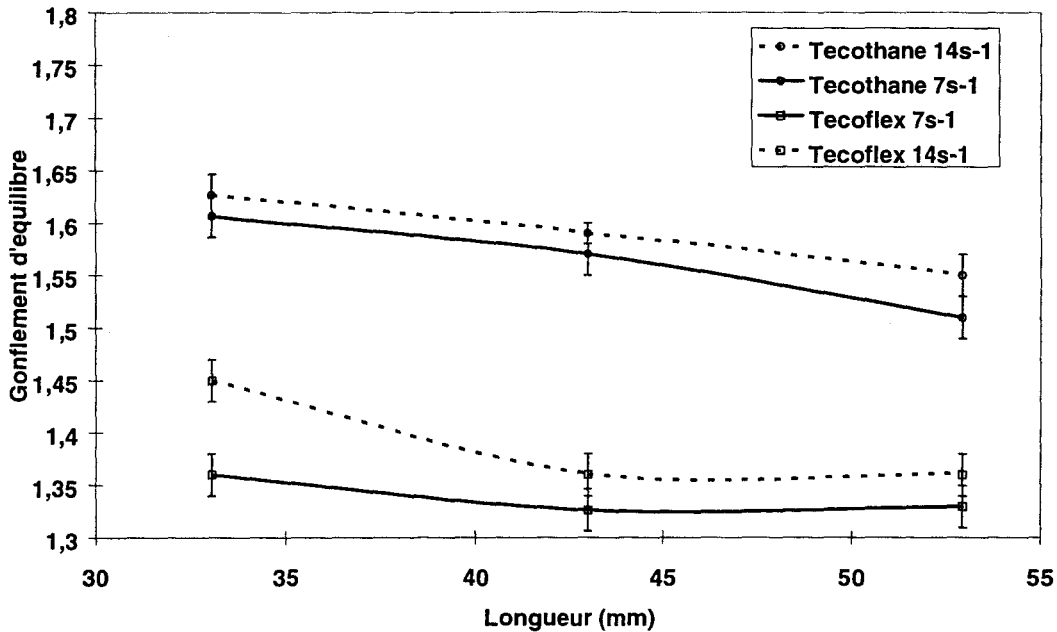


Figure III.42 : Influence de la longueur de la filière sur le gonflement diamétral isotherme d'équilibre du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A.

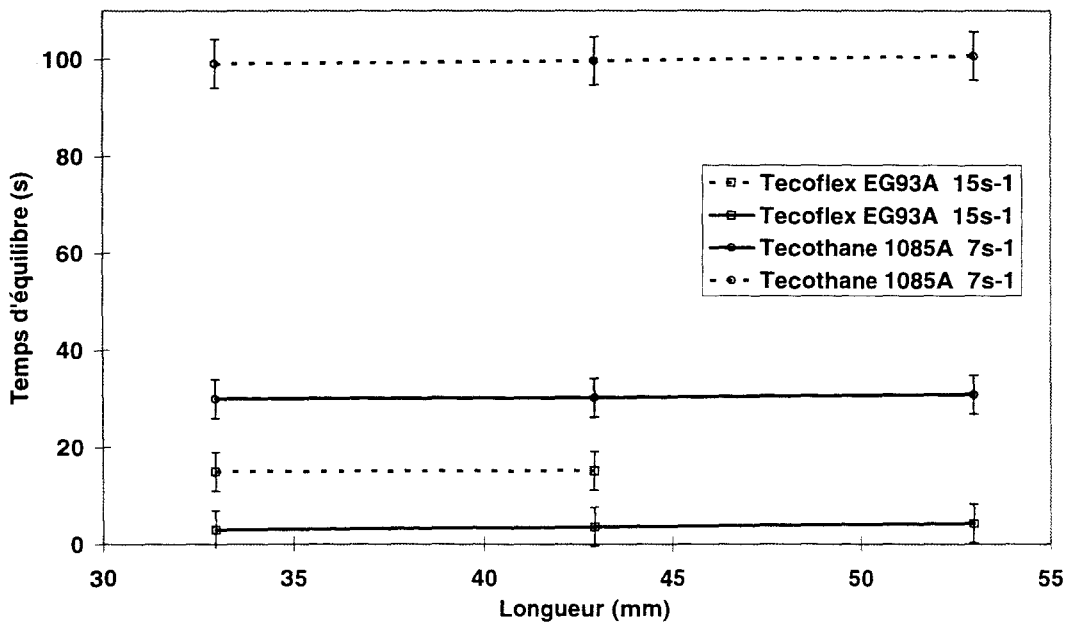


Figure III.43 : Influence de la longueur de la filière sur le temps d'équilibre du Tecoflex EG93A et du Tecothane 1085A.

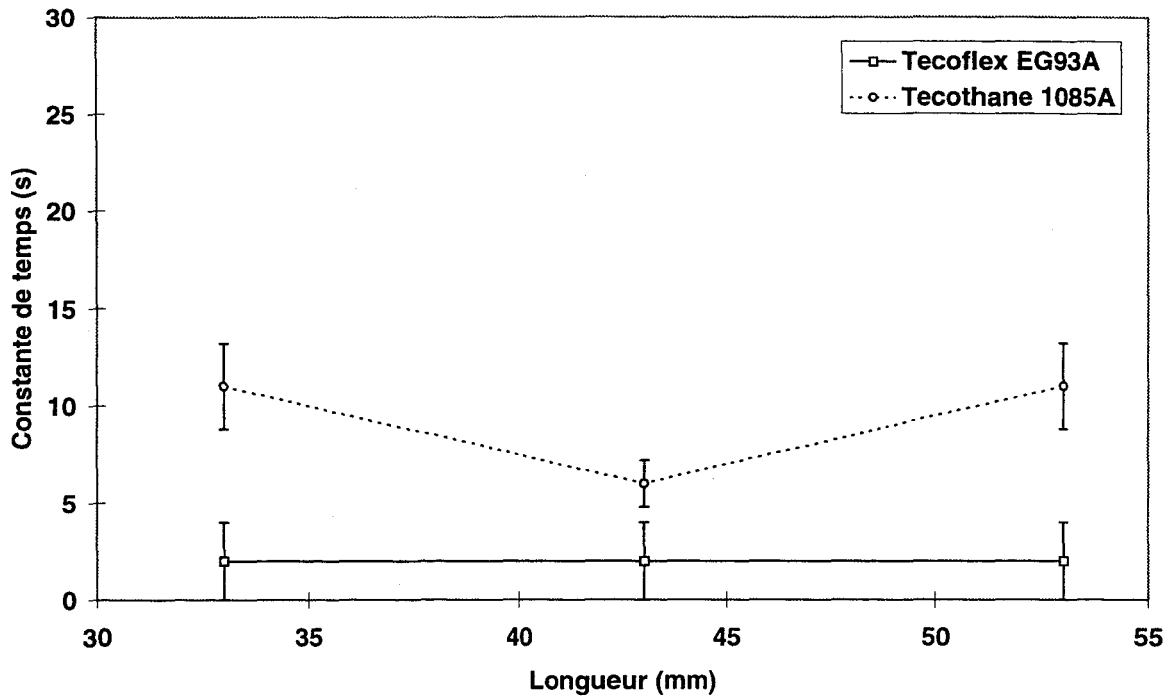


Figure III.44 : Incidence de la longueur de la filière sur la constante de temps du Tecoflex EG93A et du Tecothane 1085A.

Enfin, l'angle d'entrée a la même influence sur le gonflement diamétral isotherme d'équilibre que sur le gonflement diamétral instantané à l'air (cf. Figure III.45), mais n'a pas d'influence significative sur les temps d'équilibre et les constantes de temps.

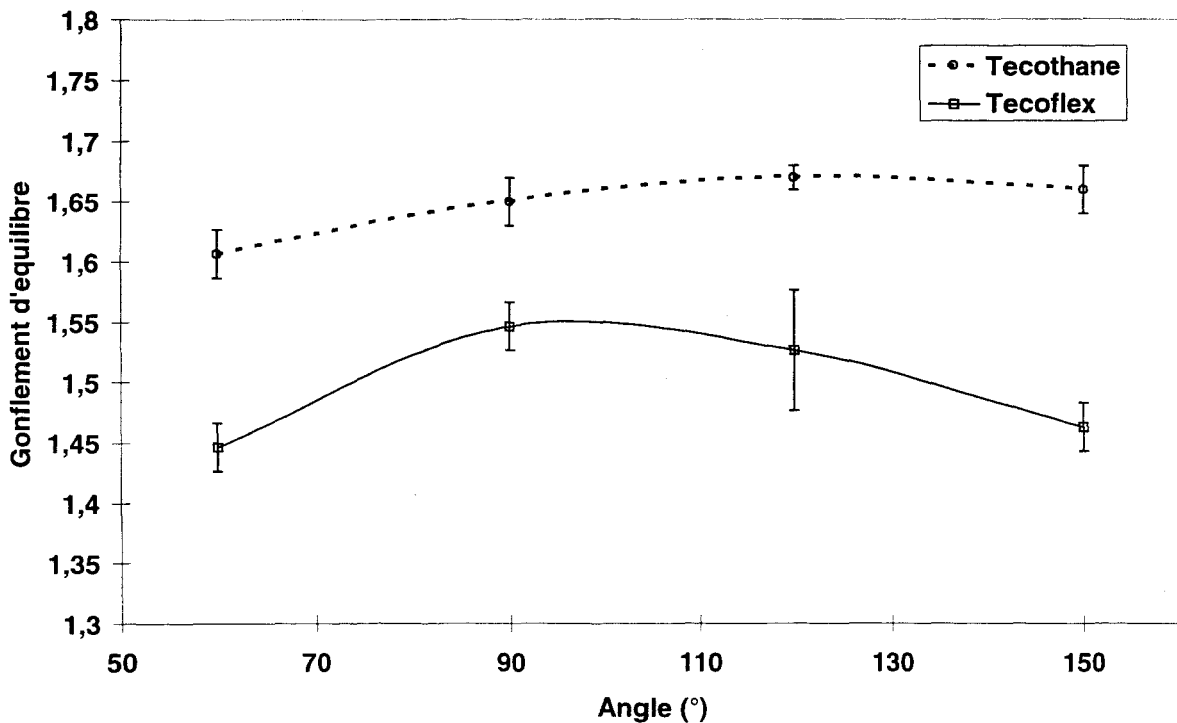


Figure III.45 : Influence de l'angle d'entrée de la filière sur le gonflement diamétral isotherme d'équilibre du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A.

En conclusion, le gonflement diamétral isotherme d'équilibre a été caractérisé par le gonflement d'équilibre, mais également par le temps d'équilibre et par la constante de temps de l'évolution temporelle du gonflement diamétral isotherme, ce qui constitue une réelle originalité par rapport aux diverses études publiées à ce jour. Les phénomènes observés en termes de paramètres d'influence sont en partie conformes aux résultats rapportés dans la littérature. Cependant, certaines incidences (influence du diamètre de la filière notamment) ont mis en évidence un comportement atypique qu'il conviendra d'explicitier et dont on s'efforcera de déterminer les mécanismes et leur importance relative.

III.4.4. Conclusion

Les gonflements diamétraux instantané à l'air et isotherme d'équilibre ont été déterminés pour deux polyuréthanes thermoplastiques. Les temps d'équilibre et constantes de temps ont également été mesurés, ce qui est relativement original.

Rappelons que le gonflement instantané à l'air prend en compte les effets de refroidissement et de gravité, alors que le gonflement d'équilibre isotherme les annule et intègre le caractère différé du phénomène.

Le gonflement instantané à l'air est mesuré à 6 cm de l'extrémité de la filière ce qui, compte tenu de la procédure expérimentale, correspond à des temps de séjour de l'extrudat à l'air inférieurs à 5 secondes (pour mémoire, les temps d'établissement du gonflement isotherme d'équilibre sont beaucoup plus longs et compris entre 10 et 500 secondes). Compte tenu des caractéristiques thermiques respectives de l'air et du polymère ainsi que des temps et températures mis en jeu, on peut estimer en première approximation que l'extrudat n'a pas le temps de refroidir entre la sortie de la filière et le point de mesure. Ainsi, le gonflement diamétral instantané à l'air mesuré ici peut être assimilé à un gonflement diamétral instantané isotherme perturbé uniquement des effets de gravité. On reviendra sur cette approximation lors de l'analyse de la stabilité dimensionnelle au chapitre V.

Une première analyse de ces résultats fait apparaître certaines anomalies de comportement.

La figure III.46 compare les gonflements diamétraux instantanés à l'air et isothermes d'équilibre des Tecothane 1085A et Tecoflex EG93A. Elle met en évidence des comportements analogues et atypiques pour les deux polymères, plus ou moins marqués et décalés suivant le matériau ou la grandeur considéré.

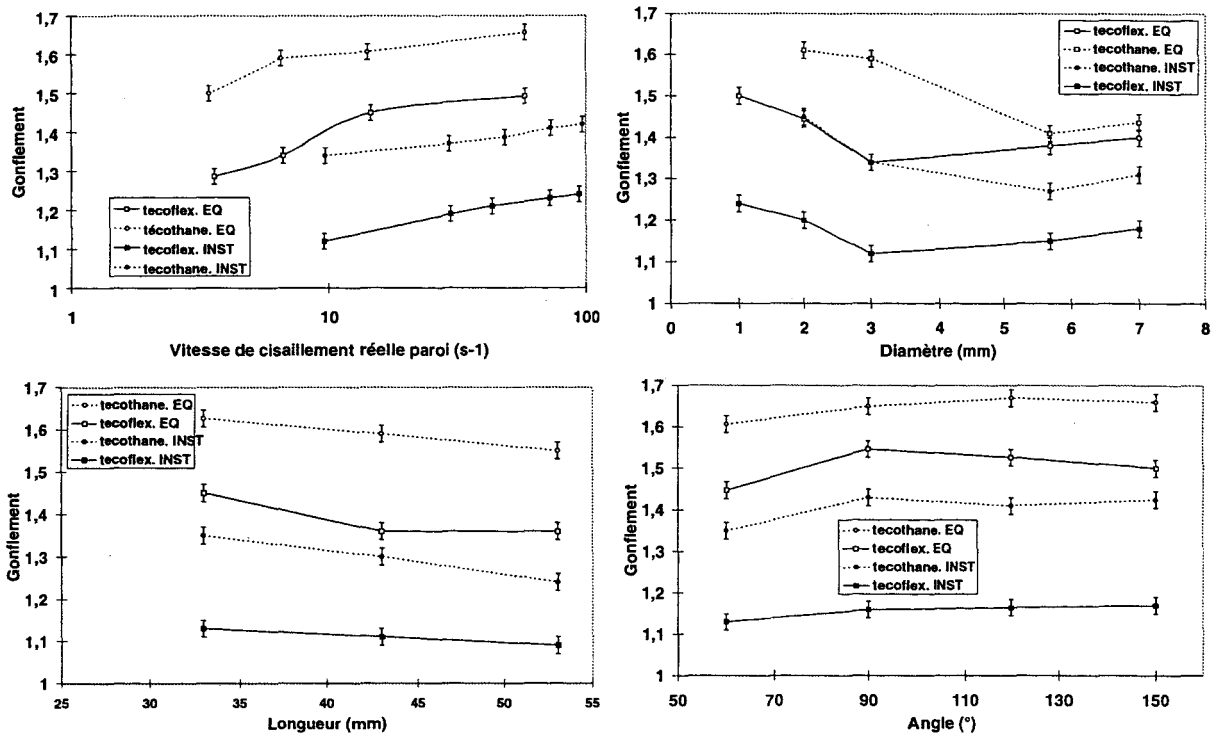


Figure III.46 : Comparaison des gonflements diamétraux instantanés (INST) à l'air et isothermes d'équilibre (EQ) des Tecothane 1085A et Tecoflex EG93A.

Les gonflements d'équilibre isothermes sont toujours supérieurs aux gonflements instantanés à l'air, mais tous sont influencés de façon similaire par les divers paramètres pris en compte.

Les écarts gonflement diamétral instantané à l'air / gonflement diamétral isotherme d'équilibre sont nettement plus importants pour le Tecoflex EG93A. Celui-ci est donc plus sensible aux effets de gravité et de refroidissement, ce qui est confirmé par un indice de fluidité à 190°C plus élevé.

Les gonflements du Tecothane 1085A sont toujours supérieurs à ceux du Tecoflex EG93A, qui s'explique par une élasticité plus importante de ce premier polymère (mise en évidence par une première différence de contraintes normales plus élevée).

Pour chacun des polyuréthanes, les gonflements passent par un minimum pour un diamètre de filière intermédiaire, indépendant du type de mesure (instantanée à l'air ou isotherme d'équilibre) de 3 mm pour le Tecoflex EG93A et voisin de 6 mm pour le Tecothane 1085A. Les évolutions des gonflements en fonction du diamètre de l'outillage sont similaires pour les deux polymères mais semblent décalées, et sont attribuées à une modification de structure.

La longueur de la filière présente peu d'incidence sur les gonflements. Ceux-ci sont maximaux pour des filières courtes, conséquence de temps de séjours réduits.

Les gonflements du Tecothane 1085A passent par un minimum pour un angle d'entrée de filière de 60°. L'évolution des gonflements du Tecoflex EG93A est similaire mais présente un profil plus tortueux.

Le tableau III.5 synthétise l'ensemble de ces résultats

	Tecothane 1085A	Tecoflex EG93A
Influence du diamètre et de la vitesse	<ul style="list-style-type: none"> ★ $B_{eq} \nearrow$ si $\dot{\gamma} \nearrow$ ★ $B_{eq\phi 5,69} < B_{eq\phi 7} < B_{eq\phi 3} < B_{eq\phi 2}$ ★ $T_{eq} \searrow$ si $\dot{\gamma} \nearrow$ ★ $T_{eq} \searrow$ si $\phi \nearrow$ ★ $CT \searrow$ si $\dot{\gamma} \nearrow$ 	<ul style="list-style-type: none"> ★ $B_{eq} \nearrow$ si $\dot{\gamma} \nearrow$ ★ $B_{eq\phi 3} < B_{eq\phi 5,69} < B_{eq\phi 7} < B_{eq\phi 2} < B_{eq\phi 1}$ ★ pas de réelle hiérarchie sur T_{eq} (faibles valeurs) ★ $CT \searrow$ si $\dot{\gamma} \nearrow$
Influence de la longueur	<ul style="list-style-type: none"> ★ peu de Δ mais $B_{eq} \searrow$ si $L \nearrow$ ★ $T_{eq} \searrow$ si $L \searrow$ ★ CT : difficultés de mesure 	<ul style="list-style-type: none"> ★ $B_{eq} L33 > B_{eq} L43 \cong B_{eq} L53$ ★ $T_{eq} \searrow$ si $L \searrow$ ★ CT : difficultés de mesure
Influence de l'angle d'entrée	<ul style="list-style-type: none"> ★ $B_{eq} 60^\circ < B_{eq} 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ ★ peu de Δ de T_{eq} ★ peu de Δ de CT 	<ul style="list-style-type: none"> ★ $B_{eq} 60^\circ < B_{eq} 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ ★ peu de Δ de T_{eq} ★ CT idem ★ pente \searrow si angle \nearrow (validité?)

Tableau III.5 : Synthèse de l'influence des divers paramètres étudiés sur les gonflements des Tecothane 1085A et Tecoflex EG93A.

En terme de gonflement diamétral, tant instantané à l'air que d'équilibre isotherme, les polyuréthannes thermoplastiques étudiés présentent des singularités de comportement, dont nous n'avons pas trouvé l'équivalent dans la littérature et qui justifient une analyse détaillée afin d'en préciser les origines et leur importance relative.

III.5. Conclusion

Après une évaluation précise des méthodes susceptibles de permettre la quantification des gonflements en sortie de filière d'extrusion des polymères retenus pour l'étude, deux techniques ont été sélectionnées, adaptées et validées. Il s'agit de la micrométrie laser à balayage pour la mesure du gonflement diamétral instantané à l'air, et de l'extrusion isotherme suivant la méthode de Koopmans pour la détermination du gonflement diamétral isotherme d'équilibre.

Compte tenu des caractéristiques thermiques respectives de l'air et des polymères, des temps et températures mis en jeu, et de la procédure expérimentale, on peut assimiler en première approximation le gonflement diamétral instantané à l'air au gonflement diamétral instantané isotherme, perturbé des seuls effets de la gravité.

Les incidences des différents paramètres structuraux, géométriques et technologiques ont été analysées en détail pour les deux familles de polymères. Les résultats obtenus dans le cas des polyéthylènes ne se distinguent pas de ceux publiés à ce jour pour d'autres matériaux et sont interprétables de façon classique.

En revanche, l'expérimentation a mis en évidence pour les deux polyuréthanes, un comportement singulier, plus ou moins marqué et décalé selon le polymère.

En particulier, pour les deux polyuréthanes, les gonflements (instantané à l'air et d'équilibre isotherme) passent par un minimum pour un diamètre de filière intermédiaire plus élevé pour le Tecothane 1085A que pour le Tecoflex EG93A.

CHAPITRE IV

***DISCUSSION ET INTERPRETATION
DU COMPORTEMENT SINGULIER
DES POLYURETHANNES
THERMOPLASTIQUES***

L'analyse expérimentale a mis en évidence un comportement atypique des polyuréthannes thermoplastiques en termes de gonflement diamétral, tant instantané à l'air qu'isotherme d'équilibre. On a, en particulier, montré une influence singulière du diamètre de la filière sur le sens et l'amplitude de la variation du gonflement, qui ne peut être interprétée directement en se référant aux phénomènes et mécanismes traditionnels décrits dans la littérature. Or, la caractérisation initiale de ces polymères (cf. Chapitre II) a fait ressortir une nette sensibilité de leurs propriétés rhéologiques macroscopiques aux temps de séjour sous sollicitation en température, attribuée, a priori, à une modification de structure. L'objectif ici, est de vérifier cette hypothèse et d'en expliquer les conséquences sur les gonflements mesurés.

Dans un premier temps, on vérifiera que la structure des polyuréthannes thermoplastiques utilisés ici est effectivement sensible au temps de séjour dans le procédé. On proposera alors plusieurs schémas réactionnels susceptibles de générer les modifications structurales observées.

On tentera ensuite de quantifier leur incidence sur les caractéristiques structurales et rhéologiques macroscopiques de ces matériaux, avant d'en analyser les conséquences perturbatrices sur les mécanismes générateurs de l'élargissement du jonc. Cette démarche permettra d'expliquer les phénomènes observés expérimentalement en terme d'influence des paramètres géométriques et technologiques sur l'amplitude et les temps d'établissement des gonflements.

IV.1. Modification structurale des polyuréthannes thermoplastiques dans le procédé

Pour tenter d'identifier les éventuelles modifications structurales dues aux temps de séjour en température des produits étudiés, divers échantillons de Tecothane 1085A ont été analysés par spectroscopie *infra-rouge* (dont le principe figure en annexe 8) sur un appareil de type Perkin Elmer 1720. Les granulés sont séchés 3h30 à 80°C, cisailés 3 minutes à 10 s⁻¹ (dans un rhéomètre) à 205°C, puis dissous dans du THF. Le produit obtenu est placé en étuve à 50°C. L'évaporation du solvant permet d'obtenir un film de faible épaisseur (0,2 mm) étuvé par la suite à 180°C pendant un temps variable (2 à 24 heures) et placé entre deux plaquettes

de KBr afin d'être analysé. La figure IV.1. compare les spectres infra-rouge obtenus sur des granulés de Tecothane 1085A « vierge » (spectre rouge), c'est-à-dire n'ayant subi qu'un étuvage de 3h30 à 80°C, et celui d'un échantillon cisailé, puis étuvé 24 heures à 180 °C (spectre bleu). Diverses altérations du spectre sont révélatrices de modifications structurales. On observe ainsi :

- une inversion des pics à 1700 et 1730 cm^{-1} (repère 1 figure IV.1); le premier étant caractéristiques de la liaison C=O liée, le deuxième de la liaison C=O libre [Wang96]. Le séjour du polyuréthane en température semble provoquer la rupture des liaisons hydrogènes assurant la cohésion moléculaire dans le domaine rigide. Le matériau transformé contient plus de liaisons C=O libre (pic à 1730 cm^{-1}) que le granulé;
- une nette réduction du pic à 1600 cm^{-1} , caractéristique de la liaison N-H (repère 2 figure IV.1);
- une disparition de l'épaule à 1080 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C-O dans la séquence rigide $-(\text{CO}-\boxed{\text{OC}})-$ (repère 3 figure IV.1).

La spectroscopie infra-rouge permet certes de confirmer la modification structurale, mais ne permet cependant pas de caractériser précisément la nature des réarrangements moléculaires. En effet, les multiples recombinaisons possibles du polymère avec de petites molécules (NH_2 , OH, amide) sont inobservables en IR, puisque les raies de longueur d'onde équivalentes sont déjà présentes dans le polyuréthane. Ces recombinaisons sont néanmoins susceptibles d'affecter significativement les propriétés physiques et chimiques du polyuréthane. Seule la RMN, dont nous ne disposons pas, aurait permis de les identifier clairement. On peut cependant imaginer divers mécanismes susceptibles de générer les modifications observées par infra-rouge.

Les polyuréthannes sont susceptibles d'être hydrolysés, dégradés chimiquement et thermiquement [Lemm84, Brown88, Ratner88]

Un grand nombre de composants chimiques (alcools, acides, cétone, esters, peroxydes, cycles aromatiques, ...) peut être à l'origine de la **dégradation chimique** des polyuréthannes synthétisés à partir de diisocyanate aromatique ou aliphatique tels que ceux de l'étude. En effet, immergés dans du diméthylformamide ou du THF à haute température (50-70°C), ces matériaux se dissolvent totalement [Gogolewski89].

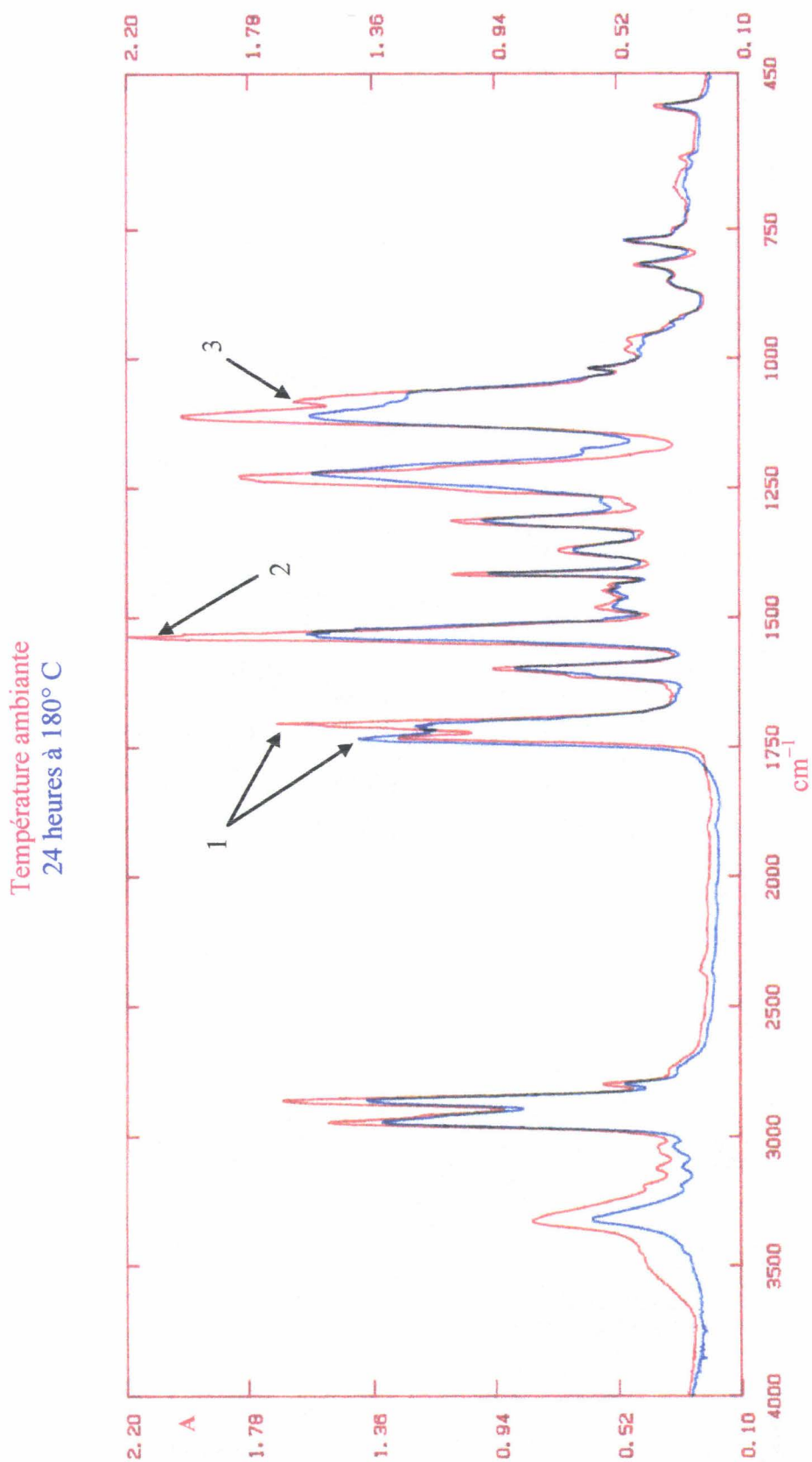


Figure IV.1 : Spectre IR du polyuréthane cisailé (bleu) et non cisailé (rouge)

Pour des températures inférieures à 80°C divers auteurs [Gogolewski89, Schollenberger71, Schollenberger73, Grassie78, Grassie79, Grassie80, Abu-Zeid73] s'accordent à penser que les polyuréthannes peuvent subir des modifications réversibles de leurs propriétés mécaniques, par affaiblissement des liaisons secondaires. Au-delà de 110°C en revanche, on peut observer des modifications irréversibles de la structure moléculaire, soit une **dégradation thermique** que Gogolewski attribue à un mécanisme schématisé sur la figure IV.2 [Gogolewski89].

Selon Hepburn et Oertel [Hepburn83, Oertel85], la dégradation thermique résulte de diverses réactions du polyuréthane avec divers agents chimiques qu'il contient toujours en quantités variables : eau, diamine, acide, oxygène, fonctions isocyanates (cf. Figure IV.3).

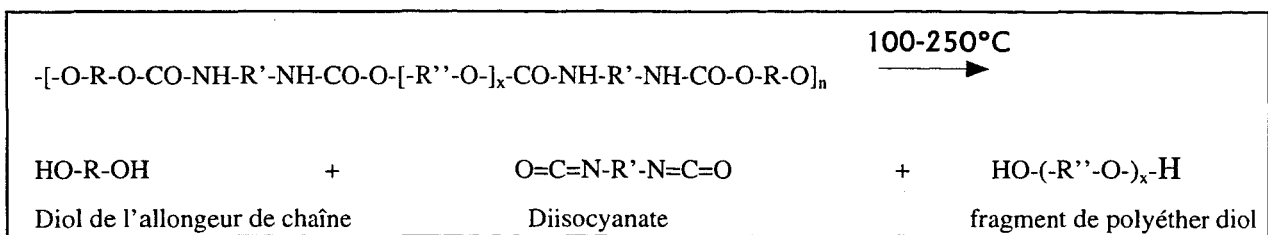
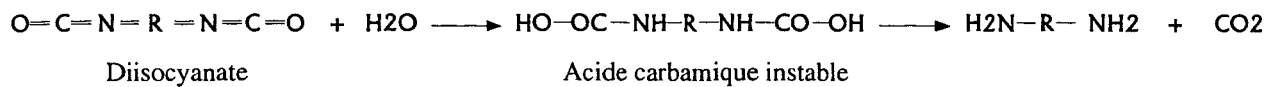
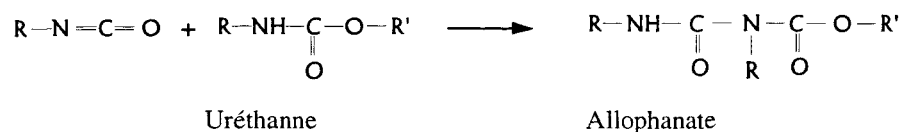
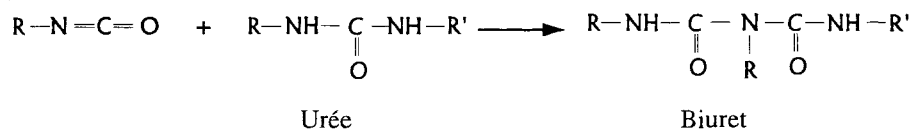
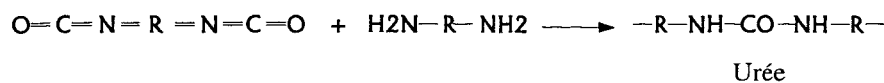


Figure IV.2 : Schéma de principe de la dégradation thermique des polyuréthannes proposé par Gogolewski [Gogolewski]

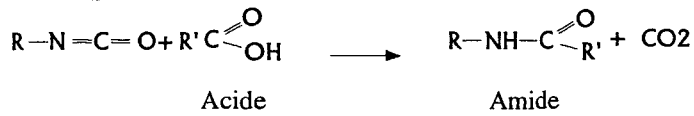
- Réaction avec l'eau



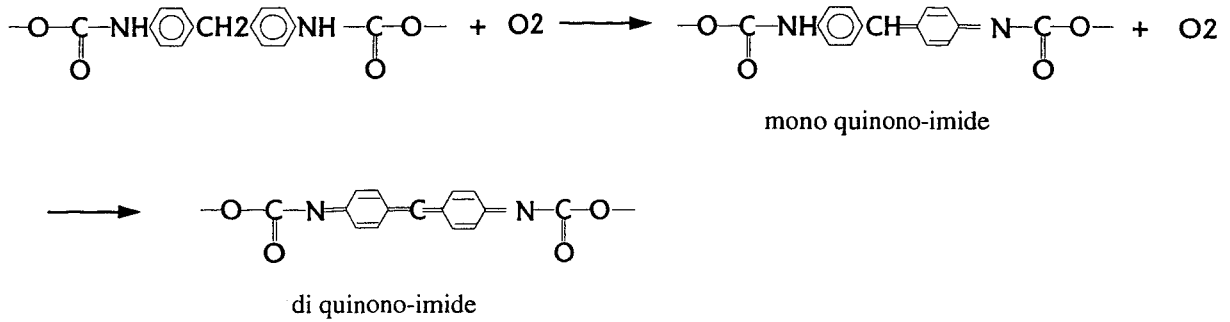
- Réaction avec une diamine



• Réaction avec un acide

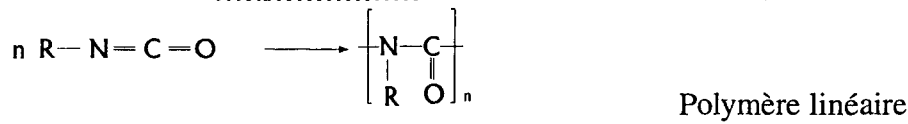


• Réaction avec l'oxygène

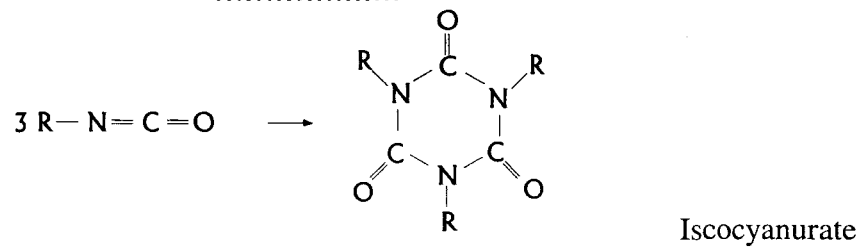


• Réaction entre fonctions isocyanates

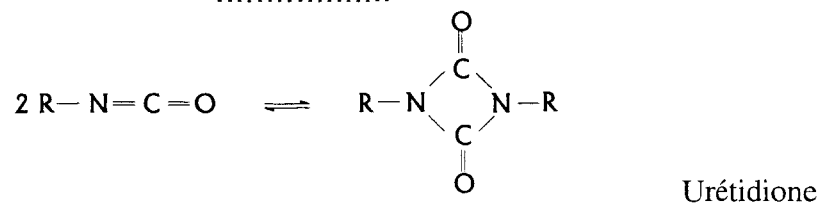
*Polymérisation



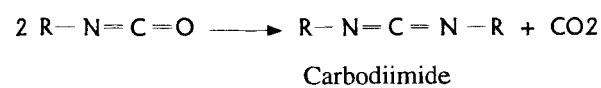
*Trimérisation



*Dimérisation



*Urétonimine



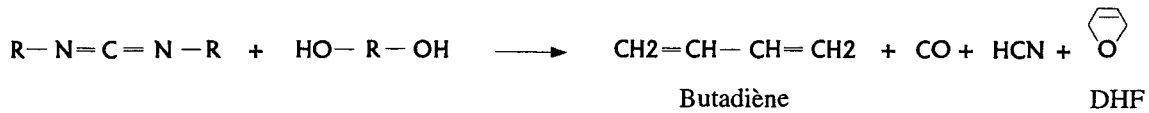
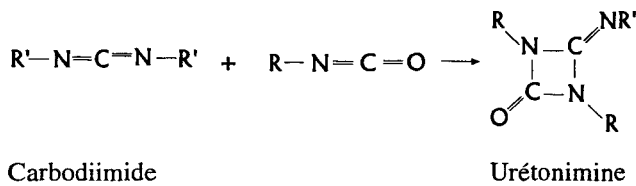


Figure IV.3 : Schémas de la dégradation thermique des polyuréthannes proposés par Hepburn et Oertel [Hepburn83, Oertel85].

Il est vraisemblable, que plusieurs de ces mécanismes interviennent ici, perturbés par l'histoire mécanique subie par le polymère lors de sa transformation (plastification et écoulement en filière). Il ne s'agit pas, ici, de les expliciter précisément, mais simplement de confirmer leur intervention. Il paraît établi, au vu de ces résultats, que l'extrusion des polyuréthannes thermoplastiques s'accompagne effectivement de modifications structurales complexes, dues notamment à une dégradation chimique et/ou thermique, aggravée par le travail mécanique fourni par la plastification et l'écoulement de cisaillement. Cette évolution n'est pas caractérisée par de simples coupures de chaînes. Celles-ci sont vraisemblablement associées à des recombinaisons complexes qu'il n'a pas été possible d'identifier avec précision, mais qui ne peuvent être sans conséquences sur la manifestation du phénomène de gonflement, puisque influençant les caractéristiques structurales et rhéologiques macroscopiques des polymères étudiés.

IV.2. Incidence sur les caractéristiques structurales macroscopiques

Il ne serait pas réaliste, compte tenu de la quantité d'essais à réaliser et du peu d'informations quantitatives accessibles, d'analyser par spectroscopie infra-rouge des échantillons de polyuréthannes ayant subi toutes les combinaisons d'histoires thermomécanique correspondant à toutes les mesures de gonflements (instantanés et isothermes) effectuées précédemment ; afin de relier précisément et quantitativement structure et augmentation de diamètre. On se limitera donc à mettre en oeuvre des tests qualitatifs permettant de juger de l'intensité des modifications structurales générées par les différentes conditions de mise en oeuvre.

Une brusque discontinuité de l'évolution de *l'indice de fluidité* en fonction du temps de séjour en température est révélatrice d'un changement d'état [Deterre97]. Ce type de test peut

donc être utilisé pour juger de l'effet de la mise en oeuvre sur l'intensité de la variation de la structure des deux polyuréthannes. Les essais sont réalisés sous une charge de 5 kg, à température de transformation (205°C pour le Tecothane 1085A et 160°C pour le Tecoflex EG93A) sur des échantillons préalablement étuvés 3h30 à 80°C, puis ayant séjourné des temps variables (compris entre 40 et 350 secondes, caractéristiques des temps de séjour dans le procédé de transformation) dans le fourreau du fluidimètre avant extrusion.

Les variations d'indice de fluidité sont plus importantes pour le Tecothane 1085A que pour le Tecoflex EG93A (cf. Figure IV.4). Cependant aucune discontinuité n'est observée. L'évolution est immédiate et progressive sur toute la gamme de temps testée, caractéristique d'une modification de structure rapidement initiée et continue pendant toute la transformation.

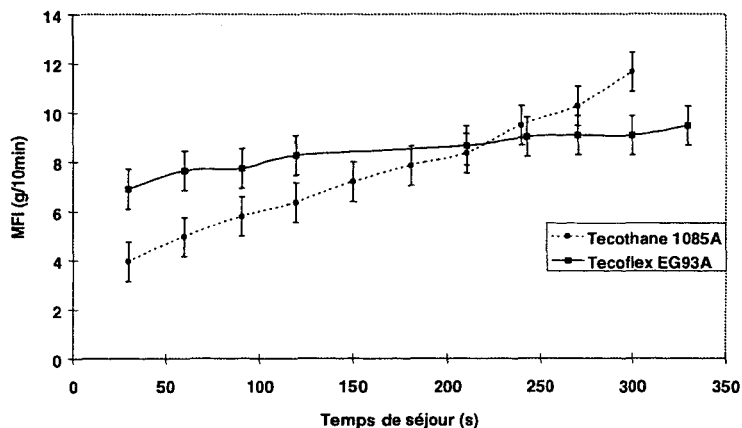


Figure IV.4 : Evolution de l'indice de fluidité (charge 5 kg) en fonction du temps de séjour en température

Ces résultats sont confirmés par des mesures de *viscosité en solution* sur le Tecothane 1085A. Pour tenir compte d'une éventuelle hydrolyse et des histoires thermomécaniques liées à la mise en oeuvre, les essais sont réalisés (suivant la procédure décrite en annexe 9) sur des échantillons ayant subi divers préconditionnements et transformations sur malaxeur à cylindres (cf. Tableau IV.1) et présentés figure IV.5. Les conclusions de cette étude permettront ensuite de réduire (en ne considérant que les facteurs influents) à quelques essais les mesures de masses moléculaires par GPC.

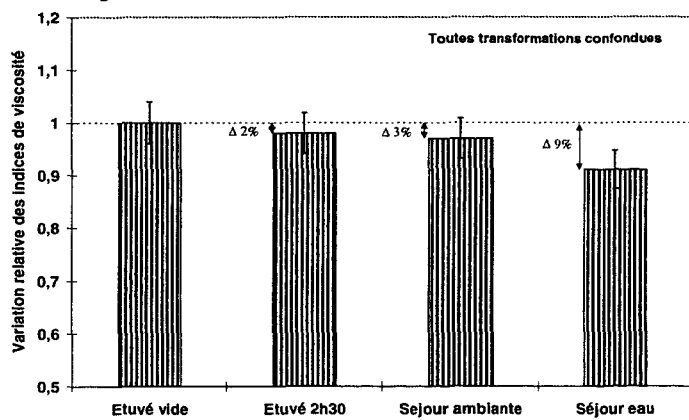
Conditionnement	Conditions de malaxage
<ul style="list-style-type: none"> • 16 h dans l'eau à 25°C • 16 h à l'air (conditions atmosphériques) • 3h30 en étuve à 80°C • 3h en étuve sous vide à 60°C 	<ul style="list-style-type: none"> • 3 mn à 100°C • 3 mn à 185°C • 5 mn 20 à 185°C • 10 mn à 185°C

Tableau IV.1 . Paramètres de l'analyse de l'évolution de l'indice de viscosité

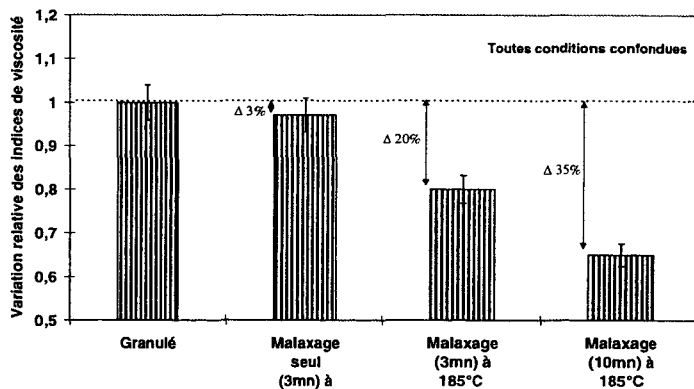
L'hydrolyse n'est pas responsable de la modification structurale. En effet, seul le pré-traitement extrême et peu réaliste en extrusion, consistant à immerger les granulés dans l'eau

pendant 16 heures conduit à des variations significatives (9%) de l'indice de viscosité (cf. Figure IV.5a). La littérature indique par ailleurs, que les polyetheruréthanes tels que les Tecothane 1085A et Tecoflex EG93A sont, contrairement aux polyesteruréthanes, peu sensibles à l'hydrolyse.

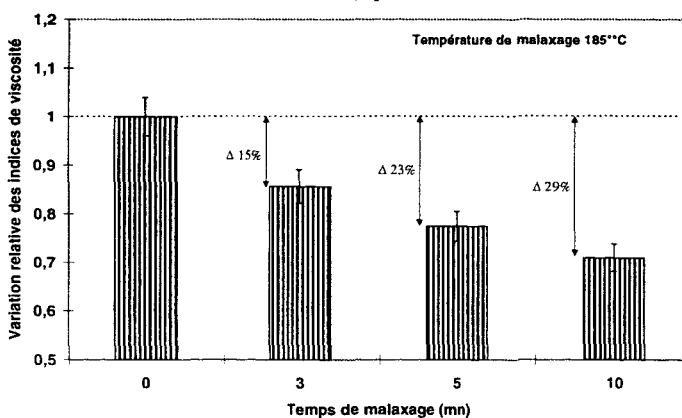
Un malaxage seul (à température faible de 100°C) n'engendre qu'une faible modification d'indice de viscosité, donc de structure significative (cf. Figure IV.5b). En revanche, une histoire thermomécanique caractéristique de la transformation industrielle (température supérieure à 100°C et malaxage) présente des effets majeurs (cf. Figure IV.5 b et c). En effet, quelle que soit sa durée, on observe alors une chute nette de l'indice de viscosité, d'autant plus marquée que le temps de séjour en température est élevé, tous préconditionnements confondus. Cependant, on n'observe pas, dans la gamme testée, de discontinuité d'évolution de l'indice de viscosité en fonction du temps ni de la température de malaxage, confirmant que l'évolution de structure est rapidement initiée et continue.



a)



b) préconditionnement 16 heures à l'ambiante



c)

Figure IV.5 : Influence de l'histoire thermomécanique et de l'humidité sur l'indice de viscosité du Tecothane 1085A. a) Influence du préconditionnement, b) Influence du malaxage et c) Influence du temps de malaxage.

L'effet combiné de la température et du cisaillement génère donc rapidement une évolution continue de la structure des polyuréthanes, dont le mécanisme principal reste certes inconnu mais n'est pas l'hydrolyse.

Des mesures par GPC de *distributions de la masse moléculaire* après extrusion, doivent permettre de juger de l'incidence des conditions de transformation réelles sur l'amplitude de cette modification. Pour cela, deux types d'extrudats ont été analysés, pour chaque polyuréthane. Les premiers correspondent à des extrusions à température de transformation standard, avec un gradient de vitesse corrigé à la paroi de la filière fixe, égal à 10 s^{-1} , dans des outillages de diamètres variables de 1 à 7 mm. Les seconds ont été obtenus par transformation aux mêmes températures, dans une filière de diamètre fixe égal à 2 mm, pour des gradients de vitesse corrigés en paroi variables de 3 à 100 s^{-1} .

Les masses moléculaires, représentatives de la structure du matériau doivent être mesurées en fonction du temps de résidence total qui comprend le temps de séjour dans la vis et le temps de séjour dans la filière.

$$t_{\text{filière}} = \frac{8 \cdot L}{\dot{\gamma} \cdot D} \quad t_{\text{vis}} = \frac{V_{\text{vis}}}{Q_{\text{vis}}}$$

L'ensemble des calculs des temps de résidence totaux figure en annexe 10. Les résultats à gradient de vitesse constant et diamètre différents sont présentés tableau IV.2. Les différences de temps de séjour entre les deux polyuréthannes proviennent du fait que les débits en sortie de vis et de filière sont nettement différents pour les deux polymères. Les résultats calculés ont ensuite été confirmés expérimentalement sur le Tecothane 1085A.

Diamètre de filière (mm)	1	2	3	5,69	7
Tecothane 1085A		7'15''	6'35''	3'34''	1'45''
Tecoflex EG93A	10'44''	10'06''	6'28''	1'07''	49''

Tableau IV.2 : Evaluation des temps de résidence dans diverses filières pour le Tecothane 1085A et le Tecoflex EG93A.

Il est essentiel d'insister sur le fait qu'à chaque diamètre de filière, pour une vitesse de cisaillement fixe, est associé un temps de séjour total du polymère dans l'extrudeuse.

Quels que soient le polymère et les conditions de transformation, la masse moléculaire de l'extrudat est toujours inférieure à celle du granulé initial. (cf. Figure IV.6a et b).

A gradient de vitesse fixe, une diminution du diamètre de la filière entraîne une augmentation du temps de séjour dans l'outillage donc une diminution de la masse moléculaire (cf. Figure IV.6). On peut noter que les variations relatives de masse moléculaires les plus importantes sont obtenues pour des diamètres faibles, correspondant à des temps de séjour longs. Elles sont importantes et rapides (en fonction du diamètre) puis se stabilisent pour des diamètres compris entre 3 et 5,69 mm pour les deux polyuréthannes. Les amplitudes de variation entre 2 et 7 mm sont cependant plus marquées pour le Tecothane 1085A (30%) que pour le Tecoflex EG93A (10%).

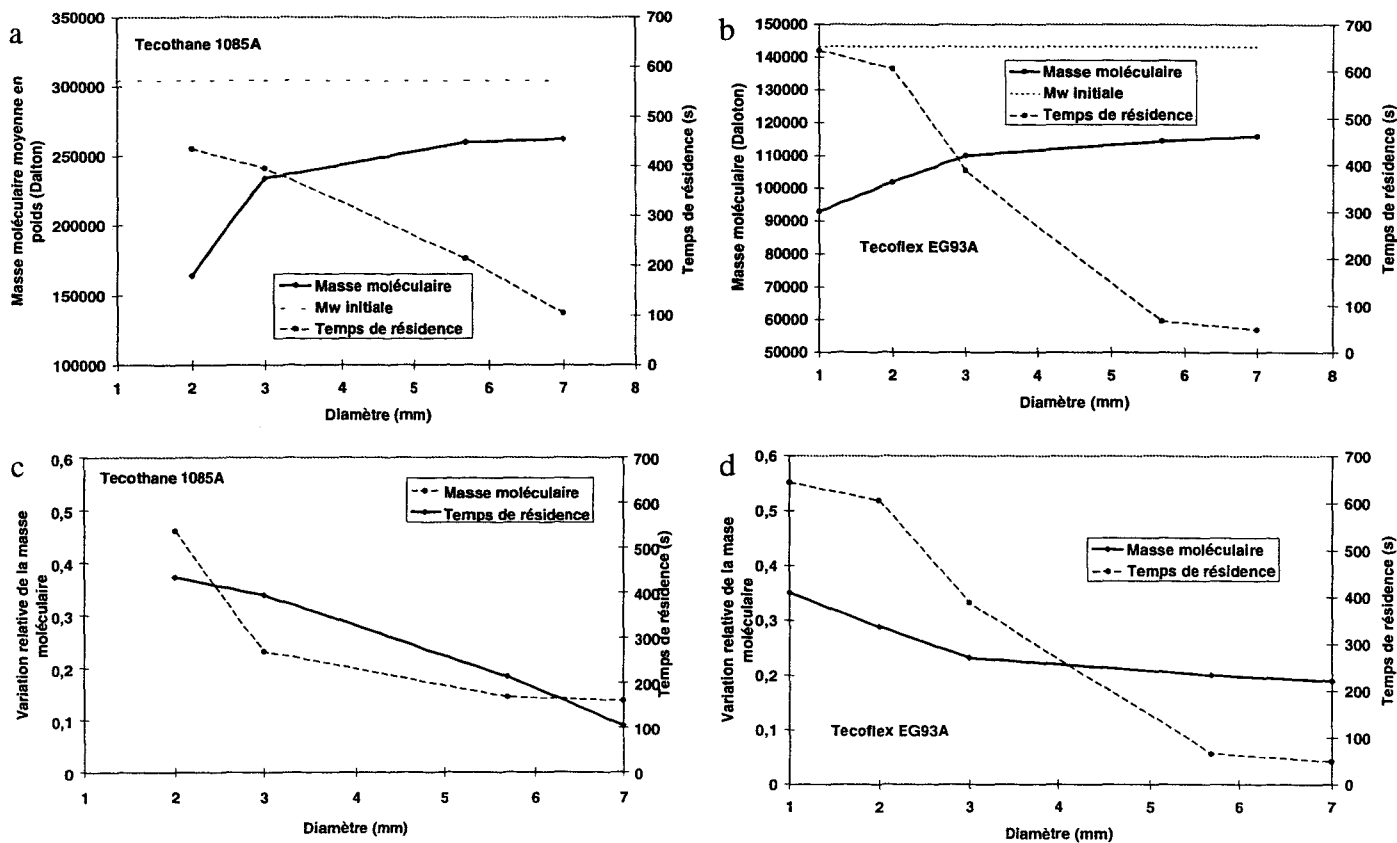


Figure IV.6 : Incidence du diamètre de la filière sur la masse moléculaire d'un extrudat de polyuréthane

A diamètre de filière fixe, une augmentation de la vitesse de cisaillement s'accompagne d'une modification de structure moindre(cf. Figure IV.7), liée à un temps de séjour en température sous cisaillement plus réduit (cf. Tableaux IV.3 et 4). Les variations de masse moléculaires maximales sont obtenues pour les gradients de vitesse corrigés faibles, c'est-à-dire des temps longs. Les variations sont importantes et rapides puis se stabilisent pour le Tecothane 1085A pour une vitesse de cisaillement corrigée voisine de 25 s^{-1} . Les gradients de vitesse testés pour le Tecoflex EG93A, ne permettent pas de conclure sur la stabilisation de l'évolution structurale au-delà de 25 s^{-1} .

Ces résultats confirment toutes les observations qualitatives notées précédemment (IF et indice de viscosité) concernant l'incidence du temps de séjour en température sous cisaillement sur la structure moléculaire.

Vitesse de cisaillement (s^{-1})	3,3	24,6	98,5
Temps de résidence (s)	10'44"	8'30"	3'10"

Tableau IV.3 : Evaluation des temps de résidence en fonction de la vitesse de cisaillement, pour un diamètre de filière égal à 2mm, pour le Tecothane 1085A.

Vitesse de cisaillement (s^{-1})	6,5	40
Temps de résidence (s)	10'06"	7'25"

Tableau IV.4 : Evaluation des temps de résidence en fonction de la vitesse de cisaillement, pour un diamètre de filière égal à 2 mm, pour le Tecoflex EG93A.

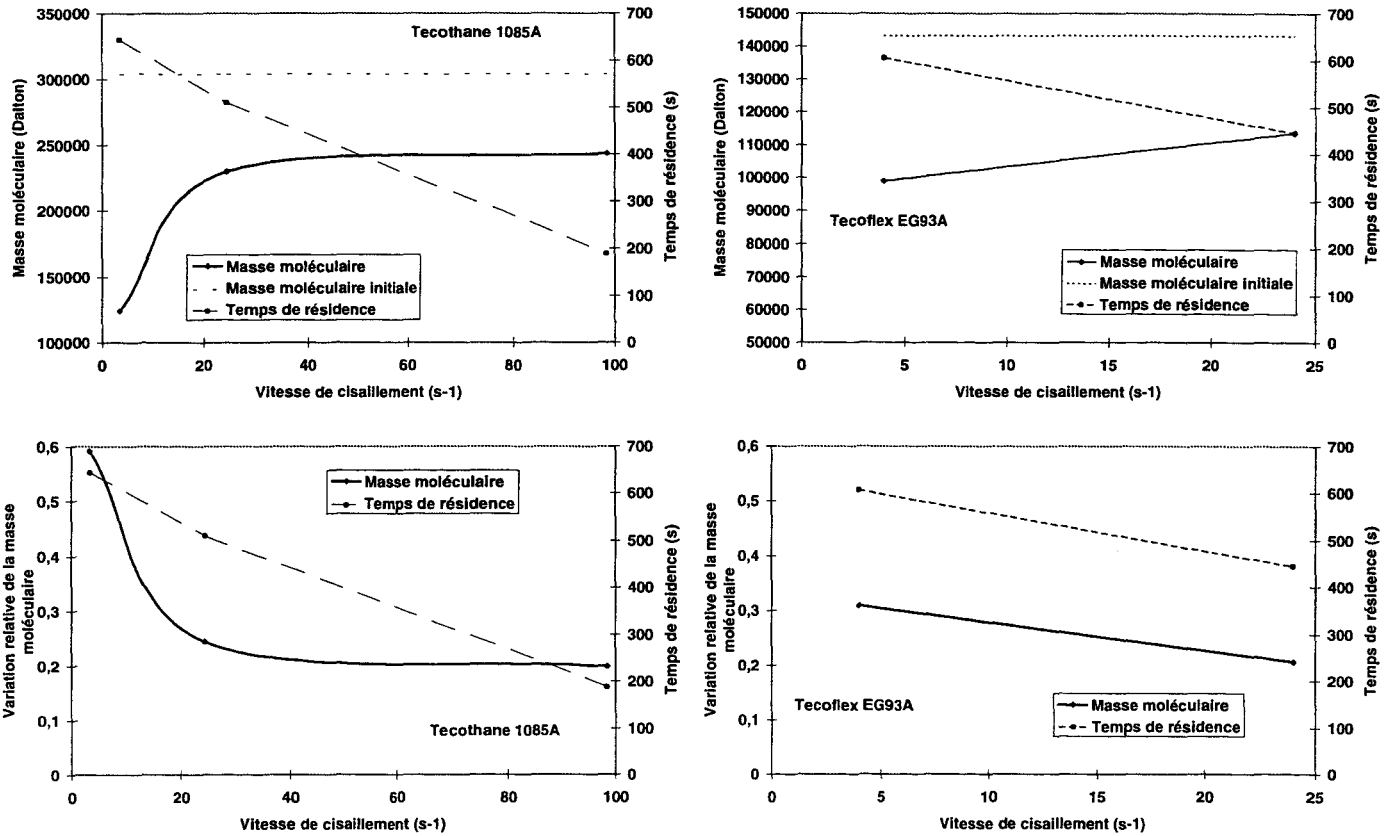


Figure IV.7 : Incidence de la vitesse de cisaillement corrigée sur la masse moléculaire d'un extrudat de polyuréthane

En conclusion, les diverses caractérisations réalisées, montrent que le procédé de transformation entraîne effectivement une modification de structure des polyuréthannes thermoplastiques qui se traduit macroscopiquement par une réduction de la masse moléculaire. Il ne s'agit pas d'une hydrolyse, mais plus vraisemblablement d'un ensemble de recombinaisons complexes.

Les modifications de masses moléculaires observées dépendent fortement du temps de séjour en température sous sollicitation. Les variations maximales sont obtenues aux temps de résidence longs, correspondant à l'utilisation de filières de petits diamètres et de faibles vitesses de cisaillement. Au-delà d'un diamètre critique (ou en deçà d'un temps caractéristique) la masse moléculaire n'évolue plus que très modestement pour les deux polyuréthannes.

Ces variations de structure ont vraisemblablement des conséquences non négligeables sur le comportement rhéologique de ces polymères, qu'il est cependant difficile de supposer en l'état, compte tenu de la complexité des mécanismes chimiques mis en jeu et de l'absence générale de corrélation entre paramètres structuraux et rhéologiques mise en évidence par l'analyse bibliographique.

IV.3. Incidence sur les caractéristiques rhéologiques macroscopiques

Toute modification structurale se traduit par une modification des caractéristiques rhéologiques des polymères. Cependant, l'analyse bibliographique n'a pas permis de définir de corrélation stricte entre paramètres de structure et rhéologie. Dans le cas particulier où les modifications structurales sont supposées plus complexes qu'une simple coupure de chaînes, il n'est pas évident que la masse moléculaire soit un indicateur suffisant de la modification du comportement en transformation des polyuréthanes. Les variations les plus importantes de ce paramètre ne correspondent pas nécessairement aux plus fortes altérations des caractéristiques rhéologiques et inversement.

Pour tenter de mettre en évidence une corrélation de ce type, *les modules de conservation* des deux polyuréthanes ont été déterminés, dans des conditions d'essais cohérentes par rapport aux histoires thermomécaniques qu'ils subissent dans les différentes configurations d'extrusion étudiées. Ainsi, les tests ont été réalisés à température de transformation. Les divers échantillons ont été pré-cisaillés sur rhéomètre rotationnel à vitesse de déformation fixe (10 s^{-1}) pendant des durées correspondant à leur temps de séjour réel dans le procédé pour des filières de diamètre variant entre 1 et 7 mm (plastification et écoulement en filière), puis soumis à un essai en balayage en fréquences multiples simultanées. Cette méthode de mesure permet de réaliser l'essai en un temps réduit. A titre d'exemple, un pré-cisaillage de 50 secondes pour le Tecoflex EG93A, suivi d'un balayage en fréquence est représentatif d'un état moléculaire du polymère en sortie de filière 7 mm (temps de résidence 49 secondes, cf. Tableau IV.2). Les résultats sont présentés figure IV.8a pour une fréquence de 10 rad/s. Le chapitre II a permis de mettre en évidence une relaxation de la *différence de contraintes normales N_1* et de la *contrainte de cisaillement τ* au cours du temps, caractéristique d'une évolution de structure. Pour des temps correspondant aux temps de séjour dans les filières étudiés (1-7 mm), les valeurs de N_1 et de τ (mesurées à 10 s^{-1}) sont relevées en fonction du temps de séjour dans les filières. Les figures IV.8 b et c représentent G' , N_1 et S_r en fonction du temps de résidence du polymère dans l'extrudeuse.

Quel que soit le paramètre rhéologique étudié, il décroît fortement aux temps courts, puis beaucoup plus progressivement au temps longs. Les temps critiques, au-delà desquels les propriétés rhéologiques restent relativement stables sont indépendants de la caractéristique observée et voisins de 3'30" pour le Tecothane 1085A et de 6'30" pour le Tecoflex EG93A (cf. Figure IV.8). L'altération du comportement consécutive à la modification structurale est donc nette et rapide (segments AF et JM figure IV.8a) puis beaucoup moins significative

(segments FI et MP) à partir d'un temps critique plus élevé pour le Tecoflex EG93A que pour le Tecothane 1085A. Or un temps de séjour en température sous cisaillement dans le procédé correspond à l'utilisation d'un diamètre de la filière (pour un gradient de vitesse donné) ou d'un gradient de vitesse (pour un diamètre de filière fixe) élevé et inversement. En d'autres termes, on peut globalement considérer que le temps de résidence du polymère dans l'extrudeuse est inversement proportionnel au diamètre de la filière. Ainsi, le comportement rhéologique sera plus affecté par l'utilisation de diamètres de filière (et par extrapolation, de vitesses de cisaillement importantes) ; les diamètres critiques (pour une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1}) étant respectivement voisins de 3 mm pour le Tecoflex EG93A et de 6 mm pour le Tecothane 1085A. Il est à noter également que toutes les évolutions mesurées, correspondent à une réduction de l'élasticité de ces polymères avec l'augmentation du temps de séjour en température sous cisaillement.

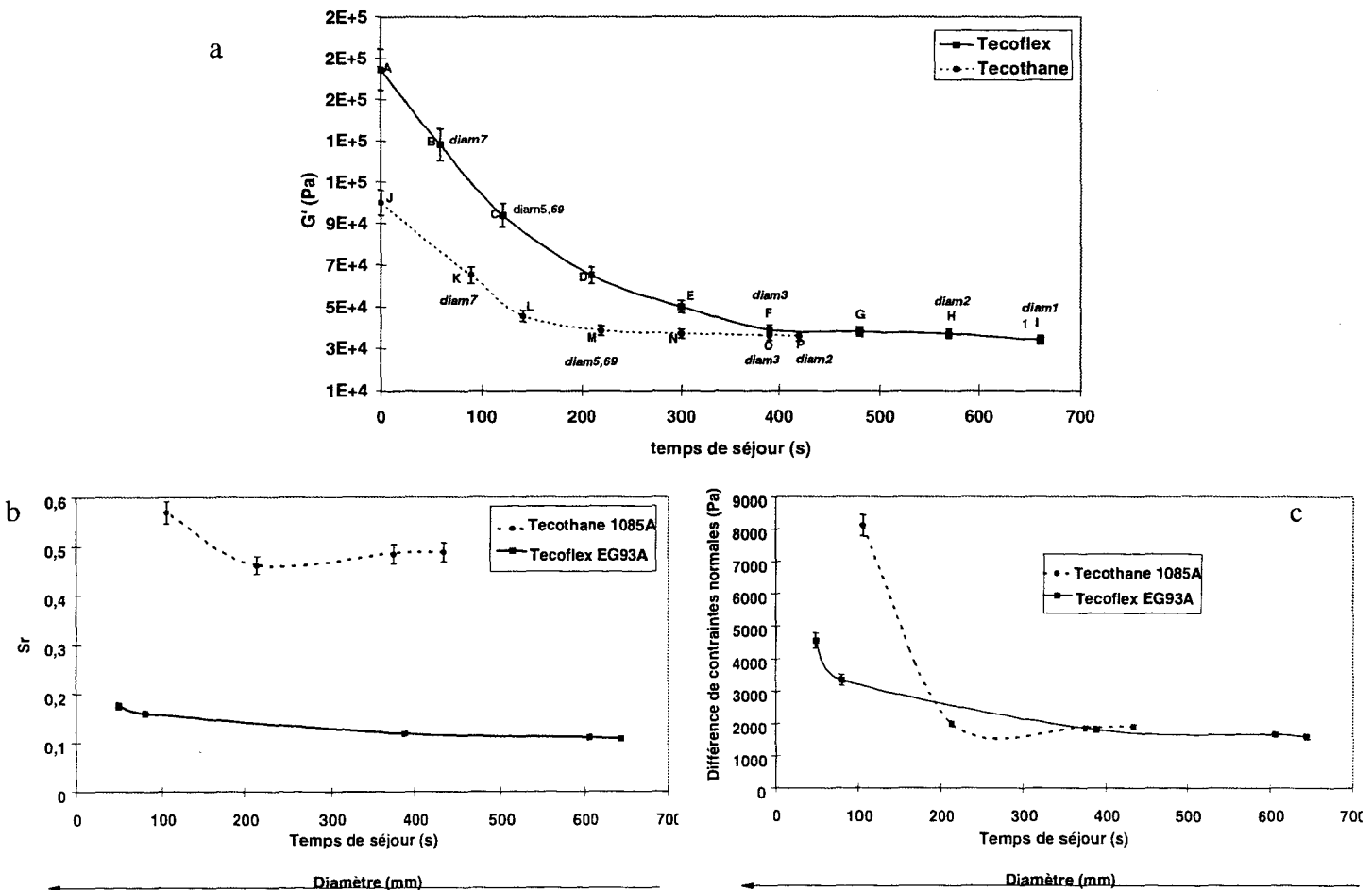


Figure IV.8 : Incidence du temps de séjour et du diamètre de la filière sur l'évolution des caractéristiques rhéologiques (a : Module de conservation, b : Cisaillement récupérable, c : Différence de contraintes normales) des Tecothane 1085A et Tecoflex EG93A. Gradient de vitesse = 10 s^{-1} . Les essais B, C, F, H, et I sont représentatifs des temps de séjour dans des filières de diamètres respectifs 7 ; 5,69 ; 3, 2 et 1 mm du Tecoflex. Les essais K, M, O et P sont représentatifs des filières 7 ; 5,69 ; 3 et 2 mm pour le Tecothane. Les essais A et J sont réalisés sans cisaillement donc sans évolution de structure. Les essais G, D, E, L et N sont des essais intermédiaires.

De même, les *temps de relaxation* et les *temps d'équilibre du temps de relaxation* (défini figure II.11, chapitre II), ont été estimés pour une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} après une période de cisaillement comprise entre 5 et 60 secondes.

On observe (cf. Figure IV.9) une très nette augmentation de ces deux grandeurs, qui se stabilisent aux temps longs, et qui confirme l'évolution rapide puis limitée des caractéristiques rhéologiques des polyuréthannes en fonction du temps de séjour dans le procédé.

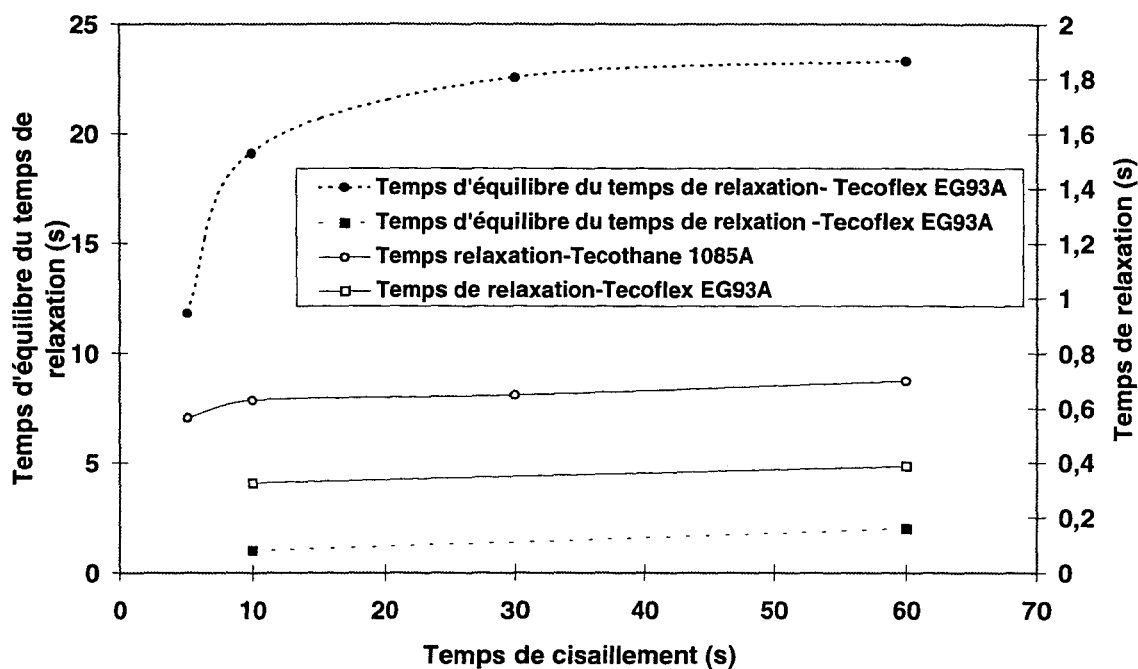


Figure IV.9 : Evolution du temps de relaxation et du temps d'équilibre du temps de relaxation en fonction du temps de cisaillement, à 10 s^{-1} .

Par ailleurs, on confirme que l'intensité de la modification de la masse moléculaire, caractéristique macroscopique d'une évolution structurale, n'est pas proportionnelle aux variations de comportement qu'elle engendre. En effet, les zones de variations maximales de la masse moléculaire et des paramètres rhéologiques sont inversées (cf. Figure IV.10). Une évolution des masses moléculaires faible aux temps courts, engendre une forte variation de comportement rhéologique, alors qu'une modification de structure importante aux temps longs ne s'accompagne de faibles altérations du comportement rhéologique. Ceci confirme notamment que la masse moléculaire n'est pas nécessairement le paramètre le plus significatif de la modification structurale générée par le procédé de transformation. Celui-ci n'entraîne pas de simples coupures de chaînes, mais vraisemblablement diverses recombinaisons complexes.

De plus, cette méthode de mesure des masses moléculaires (GPC) étant étalonnée sur des échantillons de polystyrènes, la validité ou la précision de la méthode est peut-être alors à mettre en cause pour de tels polymères, aussi complexes. Nous considérerons donc ces résultats de masse moléculaire comme qualitatifs et non quantitatifs.

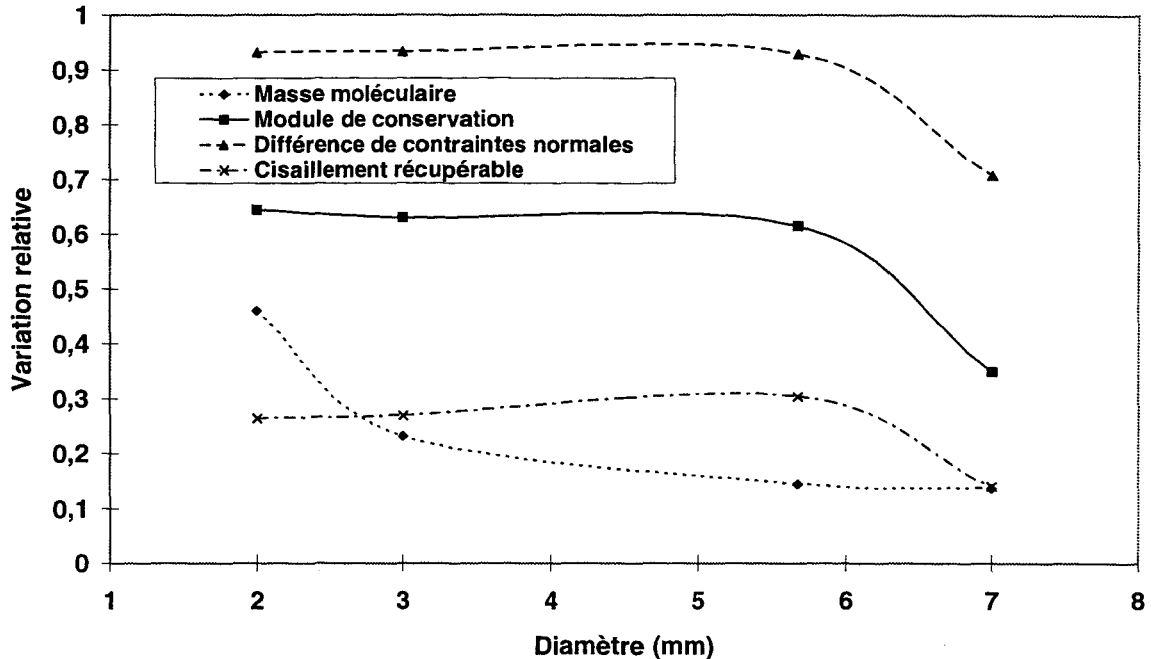


Figure IV.10 : Relation entre dégradation thermomécanique et comportement rhéologique du Tecothane 1085A.

En conclusion, la transformation par extrusion des polyuréthanes thermoplastiques s'accompagne de modifications structurales complexes qui affectent fortement le comportement de ces matériaux, et réduit notamment leur élasticité. Les modules de conservation, premières différences de contraintes normales et déformations récupérables chutent dans des proportions non négligeables, pour des temps de cisaillement en température correspondant aux temps de séjour dans le procédé. Parallèlement, les temps de relaxation et les temps d'équilibre des temps de relaxation augmentent. Cependant, au-delà d'un temps de résidence critique, plus faible pour le Tecothane 1085A (3'30") que pour le Tecoflex EG93A (6'30"), correspondant à un diamètre plus élevé pour le Tecothane 1085A (5,69 mm) que pour le Tecoflex EG93A (3 mm) extrudés à gradient de vitesse corrigé constant, les paramètres rhéologiques atteignent un certain degré de stabilité.

Par ailleurs, les plus grandes variabilités de paramètres rhéologiques sont obtenues pour les plus grandes stabilités de masse moléculaires. Celle-ci n'est donc bien qu'un indicateur de modification structurale, mais ne permet ni d'en définir les mécanismes, ni d'en prévoir les conséquences sur le comportement de ces polymères en transformation.

IV.4. Incidence sur le phénomène de gonflement isotherme d'équilibre

Il est généralement admis que le gonflement des matériaux macromoléculaires en sortie de filière résulte de trois mécanismes élémentaires.

La recombinaison du profil des vitesses, purement mécanique, génère de faibles variations de diamètre voisines de 12%, pratiquement indépendantes de la nature du polymère ainsi que des paramètres technologiques et géométriques du procédé. On peut donc s'attendre à ce que les modifications structurales et rhéologiques générées par la mise en oeuvre ne l'affectent que très peu, elle ne sera pas prise en compte ici.

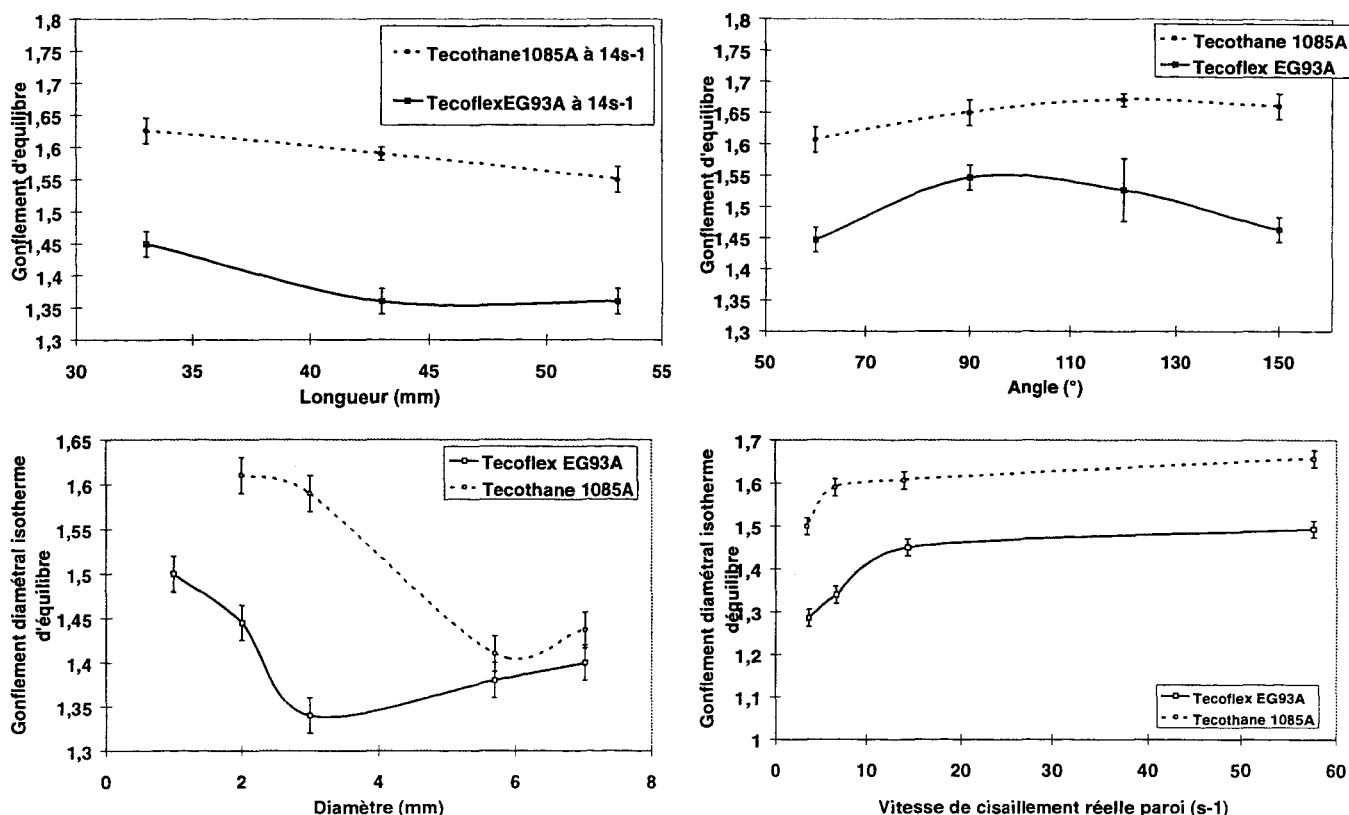


Figure IV.11 : Rappel des principaux résultats expérimentaux - Amplitude du gonflement

L'amplitude du gonflement attribuable à la recouvrance élastique de la déformation élongationnelle d'entrée, associée à la contrainte élongationnelle correspondante, peut être significative pour certaines configurations géométriques (angles d'entrée ou diamètre de réservoir ne conduisant pas à la création de recirculations, filières de longueur insuffisante à la relaxation des effets d'entrée). Le mécanisme général peut, par ailleurs, être perturbé par une éventuelle évolution structurale et rhéologique lors de la transformation. Le raisonnement est similaire en ce qui concerne la part du gonflement attribuable à la relaxation de la première différence de contraintes normales générée lors de l'écoulement de cisaillement simple.

L'objectif est donc, ici, de déterminer les conséquences des modifications structurales et rhéologiques sur les gonflements en sortie de filière générés par ces deux derniers mécanismes. Seuls les résultats de gonflement obtenus expérimentalement en extrusion isotherme seront considérés. En effet les tendances observées à l'air sont similaires, seules les amplitudes sont différentes (cf. Figure IV.11). Par ailleurs, les mesures en bain thermostaté permettent la détermination des temps d'équilibre, qu'il est également intéressant de relier aux paramètres de structure et de comportement.

La contrainte élongationnelle d'entrée a été estimée par le modèle de Gibson [Gibson88] (suivant une procédure détaillée en annexe 11) à partir de mesures expérimentales de la perte de charge (intégrant pour partie l'évolution de structure) correspondant à l'extrusion des deux polyuréthannes avec une vitesse de cisaillement corrigée en paroi de 10s^{-1} , dans des filières de diamètres et de longueurs variables (diamètres compris entre 2 et 7 mm, longueurs de 33 à 53 mm). On suppose qu'elle s'établit instantanément à l'entrée de la filière et qu'elle ne se relaxe pas ou partiellement uniquement lors de l'écoulement de cisaillement. On a en effet montré expérimentalement que le gonflement diminue lorsque la longueur de la filière augmente, ce qui montre que la contrainte élongationnelle d'entrée n'est pas totalement relaxée. En première approximation et pour l'incidence du diamètre sur le gonflement, on supposera qu'elle ne se relaxe pas ou peu quel que soit le diamètre de la filière. L'analyse est qualitative et il ne s'agit pas d'obtenir une valeur exacte de cette contrainte en sortie de filière mais uniquement son sens de variation en fonction du paramètre géométrique considéré.

On note qu'elle est plus intense et plus sensible au diamètre de la filière pour le Tecoflex EG93A que pour le Tecothane 1085A (cf. Figure IV.12). Pour les deux polymères, elle diminue lorsque le diamètre de la filière augmente. Ce comportement est identique à celui observé sur les polymères à structure non évolutive, tels que les polyéthylènes. Les modifications structurales générées lors de la mise en oeuvre affectent peut être les valeurs de contraintes élongationnelles d'entrée, mais pas leur sens de variation en fonction du paramètre géométrique considéré.

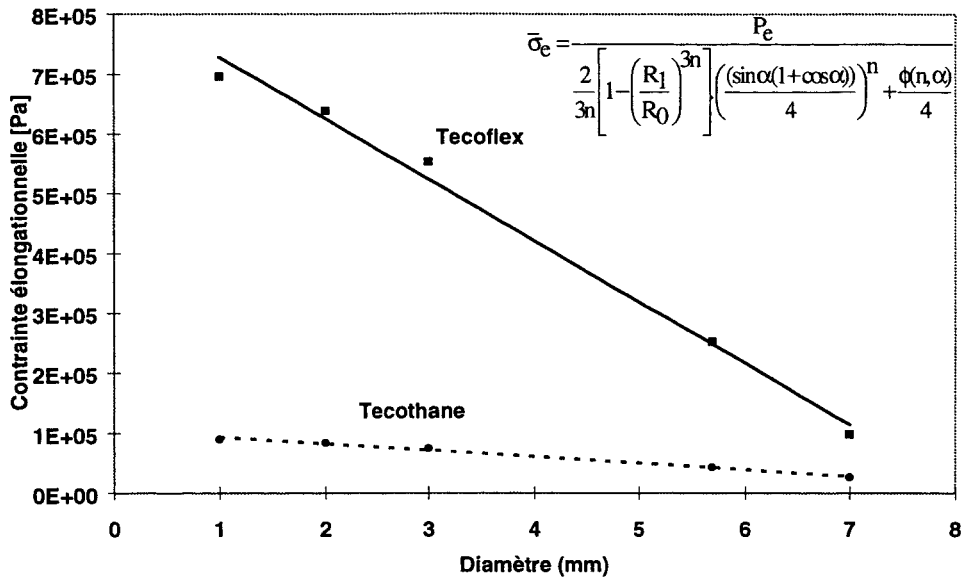


Figure IV.12 : Evolution des contraintes élongationnelles d'entrée en fonction du diamètre de la filière pour un gradient de vitesse de $7s^{-1}$ et pour le Tecoflex 1085A et le Tecothane EG93A.

L'influence de la longueur et de l'angle d'entrée de la filière sur la contrainte élongationnelle d'entrée n'a pas été déterminée expérimentalement. Cependant, tout paramètre géométrique et technologique constant par ailleurs, compte tenu des hypothèses de calcul, l'évolution de structure ne modifie pas l'incidence de la longueur sur le sens de variation de σ_e . De même, dans le domaine où l'écoulement n'est pas perturbé par des recirculations, une augmentation de l'angle entraîne une augmentation de la contrainte élongationnelle d'entrée.

L'incidence, à diamètre de filière fixé, de la vitesse de cisaillement sur la contrainte élongationnelle d'entrée n'a pas non plus été mesurée. Cependant, son augmentation entraîne une diminution du temps de séjour dans le procédé, donc une réduction de l'incidence des modifications structurales pouvant perturber l'augmentation classique de la contrainte élongationnelle.

Compte tenu de ces considérations (influence du diamètre, de la longueur, de l'angle et de la vitesse sur σ_e), on peut estimer que seul le sens de variation de la contrainte élongationnelle d'entrée en fonction du diamètre de la filière aurait pu être modifié par l'évolution de structure et on a montré que ce n'est pas le cas. Aussi, le sens de variation du gonflement diamétral isotherme d'équilibre en fonction des divers paramètres géométriques et technologiques est alors interprété de la façon suivante.

Une variation de diamètre, met en jeu deux phénomènes antagonistes (cf. Figure IV.13 a et b). Le premier correspond à l'évolution de la contrainte élongationnelle d'entrée, le deuxième à celle des contraintes normales générées par l'écoulement que l'on peut relier à la déformation récupérable. Qualitativement, on observe que jusqu'à un diamètre critique, caractéristique du polymère (3 mm pour le Tecoflex EG93A et 6 mm pour le Tecothane

1085A) la contrainte élongationnelle diminue progressivement alors que la déformation récupérable reste relativement constante. L'évolution du gonflement avec l'augmentation du diamètre est imputable majoritairement à la décroissance de la contrainte élongationnelle d'entrée qui entraîne une décroissance du gonflement. On retrouve le phénomène observé classiquement sur les polymères dont la structure n'est pas évolutive. Au-delà de ce diamètre critique, la contrainte élongationnelle d'entrée continue à diminuer linéairement, alors que la déformation récupérable augmente très fortement. L'évolution du gonflement est alors majoritairement imputable à ce dernier phénomène. Le gonflement augmente alors avec la croissance du diamètre, contrairement à ce que l'on observe sur des polymères plus classiques comme les polyéthylènes.

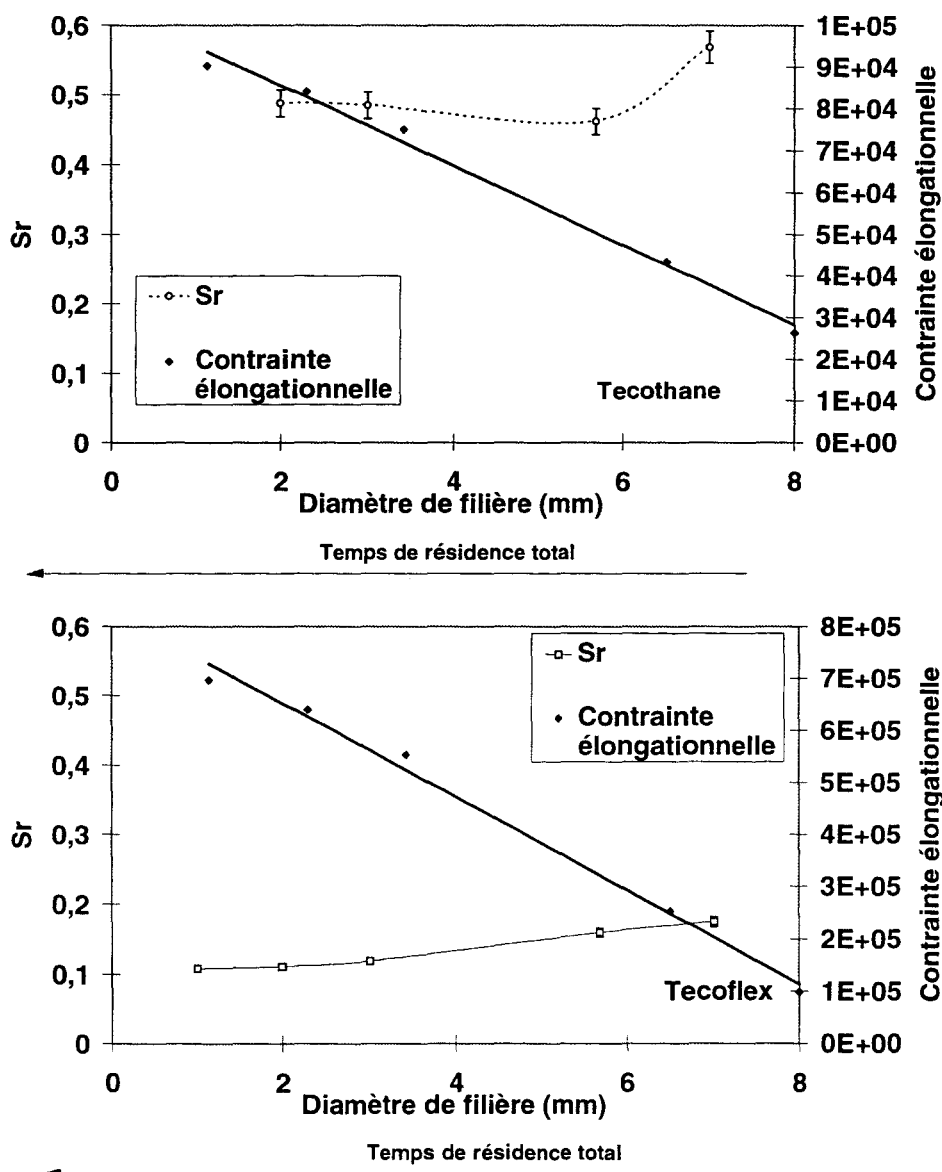


Figure IV.13 a et b : Incidence du diamètre sur les phénomènes responsables du gonflement des polyuréthannes.

Pour tous les autres paramètres d'influence (longueur et angle de la filière, vitesse), les deux phénomènes agissent en synergie. Un schéma de principe est présenté figure IV. 14. En effet, une augmentation de la vitesse de cisaillement corrigée en paroi entraîne toujours une augmentation de la contrainte élongationnelle d'entrée, et une augmentation de la déformation récupérable (cf. Figure IV.14a), se traduisant toutes deux par une augmentation du gonflement. Il est à noter qu'une augmentation de la vitesse de cisaillement induisant une diminution du temps de résidence, minimise alors l'évolution de structure.

De même, une augmentation de la longueur de la filière se traduit par une relaxation plus importante de la contrainte élongationnelle d'entrée (qui tient compte de l'évolution de structure : une augmentation de la longueur génère une augmentation du temps de résidence, maximise l'évolution de structure, diminuant alors le gonflement) induit une déformation récupérable décroissante ou constante (si la valeur asymptotique de gonflement est atteinte). Les deux phénomènes conduisent à une diminution du gonflement (cf. Figure IV.14b). Enfin, une augmentation de l'angle (dans un domaine non perturbé par les recirculations) entraîne une augmentation de la contrainte élongationnelle d'entrée, mais pas de modification de la déformation récupérable (ni de l'effet de structure), donc une augmentation du gonflement (cf. Figure IV.14c).

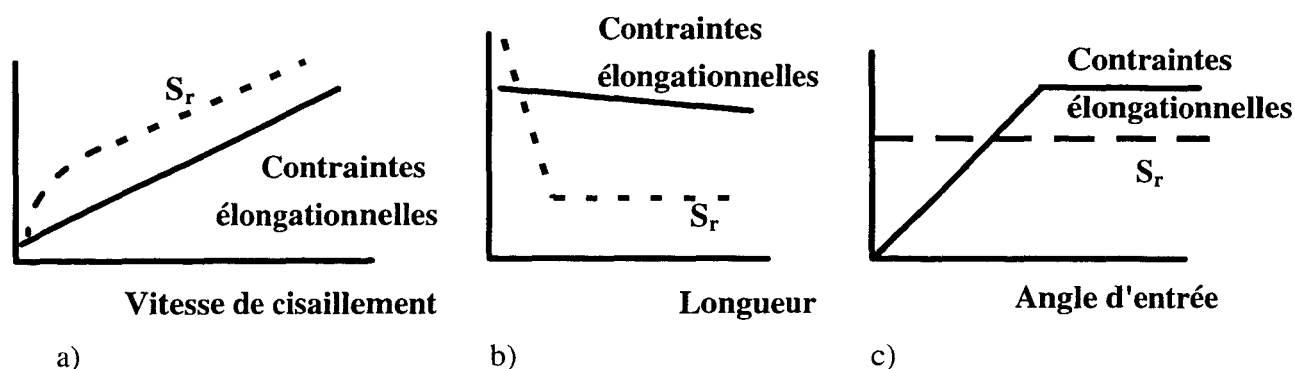


Figure IV.14 : Schéma de principe de l'évolution des paramètres responsables du gonflement des polyuréthannes.

Par ailleurs, le gonflement d'équilibre isotherme est atteint pour un *temps d'équilibre* correspondant d'une part à la recouvrance élastique de la déformation élongationnelle d'entrée, d'autre part à la relaxation de la première différence de contraintes normales générée par l'écoulement de cisaillement (les résultats expérimentaux sont rappelés figure IV.15).

Nos résultats expérimentaux montrent que le temps pour atteindre le gonflement d'équilibre dépend à la fois du polymère (temps inférieur pour le Tecoflex), de la géométrie de la filière (temps d'équilibre issu de la filière 1 mm supérieur au temps d'équilibre issu de la filière 7 mm) et de la vitesse de cisaillement (augmentation de la vitesse, diminution du temps d'équilibre). L'incidence de la géométrie de la filière sur le temps d'équilibre n'est pas

perceptible sur le Tecoflex (valeurs trop faibles et erreur de mesure trop considérable pour extraire des tendances).

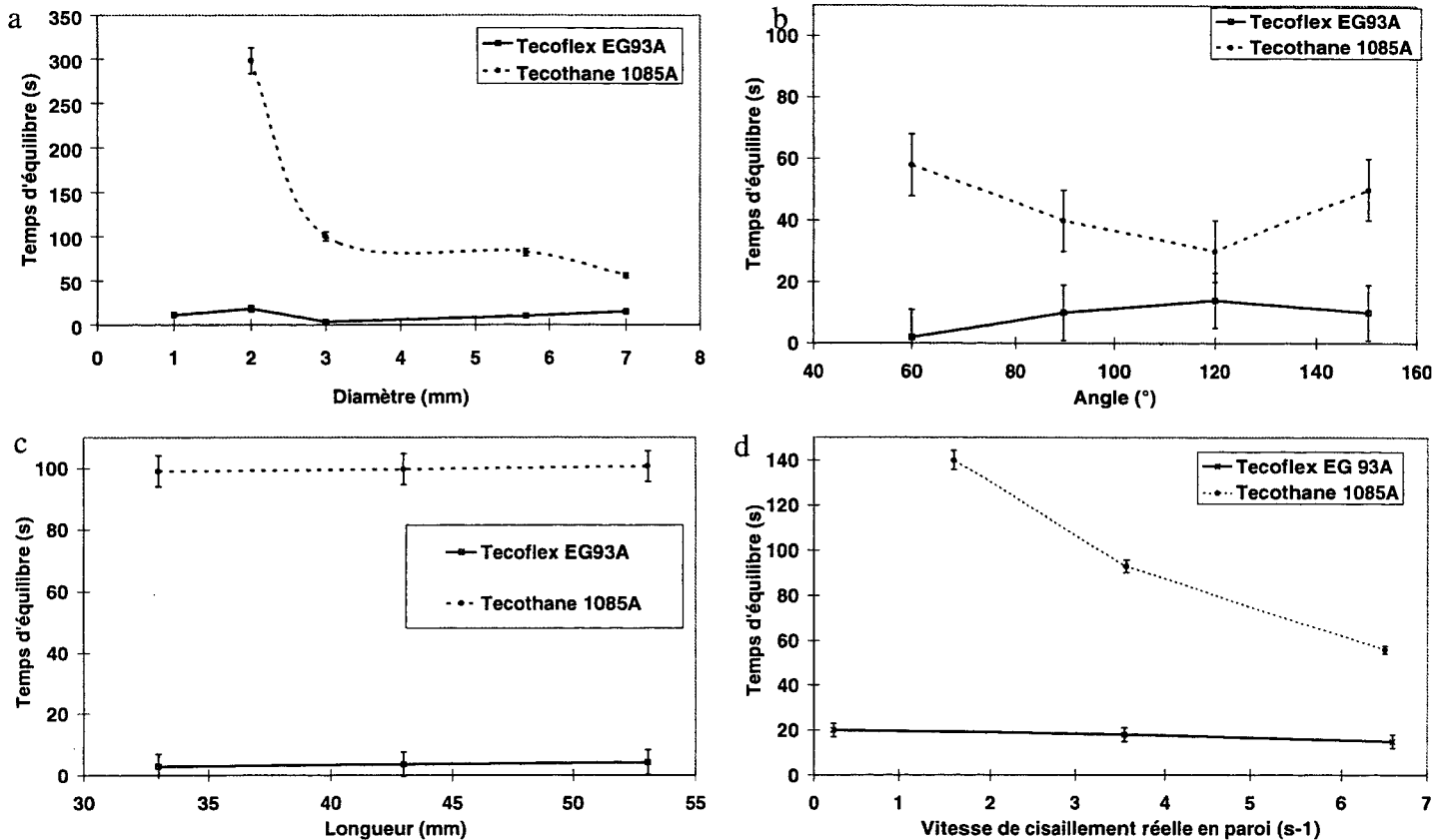


Figure IV.15 : Rappels des principaux résultats expérimentaux - Temps d'équilibre.

Il est logique de penser que la recouvrance élastique et la relaxation évoluent de façon similaire en fonction des paramètres technologiques ou géométriques de l'écoulement et de l'évolution de structure générée lors de l'extrusion. La décroissance (ou inversement la croissance) de l'un s'accompagne de la croissance (ou de la décroissance) de l'autre. On a montré, lors de la caractérisation initiale des polymères (cf. Chapitre II) que le temps de relaxation des polyuréthannes augmente avec la vitesse de déformation, ce qui correspond au comportement classique des polymères. De plus, on a montré en début de paragraphe, que le temps de relaxation ainsi que le temps d'équilibre du temps de relaxation augmentent, à gradient de vitesse donné, en même temps que le temps de séjour en température sous cisaillement. Le chapitre II a permis de mettre en évidence des valeurs de temps caractéristiques nettement plus importantes pour le Tecothane que pour le Tecoflex, ce qui rejoint les résultats expérimentaux selon lesquels le temps d'équilibre induit par le Tecothane est nettement supérieur au temps d'équilibre du Tecoflex. Compte tenu de ces considérations, l'influence des divers paramètres étudiés sur le temps d'équilibre du gonflement des deux polyuréthannes est interprétée de la façon suivante.

Une variation de *diamètre* à gradient de vitesse corrigé fixe, n'entraîne pas de modification du temps de relaxation pour un polymère classique. Cependant, le temps de séjour en température sous cisaillement augmentant, ce qui se traduit par une augmentation du temps de relaxation et du temps d'équilibre du temps de relaxation (cf. Figure IV.9), une diminution du diamètre entraîne une augmentation du temps d'équilibre associé au gonflement d'équilibre du polyuréthane (cf. Figure IV.15a).

Une augmentation du *gradient de vitesse* corrigé, induit une diminution du temps de relaxation et du temps d'équilibre du temps de relaxation (cf. Figure II.11) et génère ainsi une diminution du temps d'équilibre du gonflement (cf. Figure IV.15d).

Une augmentation de *longueur de filière* n'a pas d'effet sur le gradient de vitesse corrigé à la paroi, donc de conséquence sur l'évolution correspondante du temps de relaxation. Elle s'accompagne en revanche d'une faible augmentation du temps de séjour, entraînant toujours par le même processus une augmentation des temps d'équilibre du temps de relaxation et donc du temps d'équilibre du gonflement (cf. Figure IV.15c).

Une augmentation de *l'angle d'entrée* de la filière ne présente d'incidence ni sur le gradient de vitesse corrigé à la paroi, ni sur le temps de séjour en température sous cisaillement et n'a donc pas de conséquence sur le temps d'équilibre du temps de relaxation, ni sur le temps d'équilibre du gonflement (cf. Figure IV.15b).

En conclusion, l'analyse présentée ici montre que les modifications structurales mises en évidence précédemment entraînent, en cours de transformation, des modifications significatives du comportement des polyuréthanes thermoplastiques, et notamment une réduction de leur élasticité.

Les variations de caractéristiques rhéologiques observées sont rapides aux temps courts, puis relativement mineures au-delà d'un temps critique plus élevé pour le Tecoflex EG93A que pour le Tecothane 1085A. Compte tenu de la relation entre le temps de séjour et le diamètre de la filière d'une part, et le gradient de vitesse corrigé à la paroi d'autre part, ces variations importantes de comportement sont essentiellement sensibles lors de l'utilisation de diamètres ou de vitesses de cisaillement corrigées élevés. Les diamètres critiques, au-delà desquels les effets de structure ont une incidence majeure sur le comportement rhéologique sont respectivement de 3 mm pour le Tecoflex EG93A et de 5,69 mm pour le Tecothane 1085A.

Il est intéressant de noter que les zones de variations maximales de comportement rhéologique et de paramètre de structure macroscopique sont inversées. Les faibles variations de masses moléculaires aux temps courts (diamètres et vitesses de cisaillement corrigées faibles) entraînent des altérations de comportement en écoulement majeures, et inversement. Ceci montre que la masse moléculaire, paramètre macroscopique n'est vraisemblablement pas le plus significatif de la nature de l'évolution structurale.

L'effet de l'évolution de la structure pendant l'extrusion et des caractéristiques rhéologiques correspondantes sur les mécanismes principaux (liés aux contraintes élongationnelles générées à l'entrée de l'outillage et à la première différence de contraintes normales pendant l'écoulement dans le capillaire) responsables du phénomène de gonflement en sortie de filière a été analysé. Compte tenu des tendances similaires obtenues en extrusion à l'air et en extrusion isotherme, seuls les résultats expérimentaux de gonflements isothermes d'équilibre ont été pris en compte. Ils permettent en particulier d'interpréter l'incidence des modifications citées sur les temps d'établissement du phénomène.

Compte tenu des procédures expérimentales utilisées, l'évolution de structure et de propriétés rhéologiques ne peut affecter que le sens de variation de la contrainte élongationnelle d'entrée en fonction du diamètre de la filière. On a contrôlé que ce n'était pas le cas. Les divers paramètres géométriques ou technologiques ont donc une influence sur le mécanisme de recouvrance élastique de la déformation élongationnelle d'entrée, similaire au moins en tendance, pour les polyuréthanes thermoplastiques et les polymères ne subissant pas d'évolution de structure pendant la transformation.

L'analyse rhéologique précédemment réalisée, permet de montrer que l'évolution de structure n'affecte très fortement le sens et l'amplitude des variations du gonflement attribuable au phénomène de relaxation de la première différence de contraintes normales qu'en fonction du diamètre de la filière utilisée.

On confirme alors que les influences des paramètres géométriques et technologiques (atypiques ou non) sur les amplitudes et sens de variation des gonflements d'équilibre isotherme et temps d'équilibre des polyuréthanes résultent effectivement de l'altération structurale sur le couplage des deux mécanismes.

IV.5. Validation expérimentale de divers modèles analytiques

Les mécanismes spécifiques liés au phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion des polyuréthannes thermoplastiques ayant été définis et validés, il s'agit ici de vérifier si certains modèles analytiques sont aptes ou non à les prendre en compte et à servir, dans le cas particulier, d'outils de prédiction réalistes.

La plupart des modèles existants ne sont applicables qu'aux cas des filières longues car ils ne tiennent pas compte des effets d'entrée. Ils ne font intervenir, de façon plus ou moins complexe, que le mécanisme de recouvrance de la déformation élongationnelle correspondant à la différence de contraintes normales générée par l'écoulement de cisaillement en filière, S_r . Ce paramètre peut être déterminé simplement, lorsque que le gradient de vitesse corrigé à la paroi est relativement faible, comme la moitié du rapport entre la contrainte élongationnelle N_1 et la contrainte de cisaillement correspondante τ [Vlachopoulos70, Middleman77, Tanner70, Ferry61]. Compte tenu de leurs hypothèses de calculs, ces modèles ne sont utilisables, en ce qui nous concerne, que sur une filière de diamètre 3 mm et de longueur 53 mm. Le rapport L/D est alors de 18, qui peut être, en première approximation, considéré comme suffisamment grand pour que la contrainte élongationnelle d'entrée soit relaxée.

Le modèle de Seriai est un des rares à être, a priori, utilisable dans le cas de filières de géométries variables, puisqu'il prend en compte les effets d'entrée, en intégrant le module de relaxation du polymère à l'entrée de l'outillage et à la sortie (pour un temps de résidence donné t_r), la perte de charge mesurée dans la filière et, comme les autres modèles, la déformation récupérable S_r . Compte tenu des résultats expérimentaux disponibles, ce modèle sera testé sur des filières de diamètre 1 à 7 mm et de longueurs variables (33, 43 et 53 mm).

Tous les modèles, en revanche, négligent les effets liés à la gravité, aux étirages et au refroidissement. Ils supposent par ailleurs que l'extrudat est relaxé de toutes ses contraintes. Leurs résultats ne sont donc comparables qu'aux gonflements déterminés expérimentalement en extrusion isotherme à l'équilibre.

IV.5.1. Modèles uniquement fonctions de la déformation récupérable S_r

Les modèles testés, ainsi que les expressions correspondantes du gonflement d'équilibre isotherme en fonction de la déformation récupérables sont présentés ci-dessous.

Tanner $B = 0,12 + (1 + S_r^2 / 2)^{1/6}$

Vlachopoulos $S_{rw} = \left[3(B^4 + 2B - 3) \right]^{1/2}$

Nakajima $S_r = B^2 - B^{-4}$

Mendelson1 $S_r = (B^4 - 1/B^2)^{0,5}$

Mendelson2 $S_r = (B^4 + 2/B^2 - 3)^{0,5}$

Cogswell $B = \left[2 / 3S_{rw} \left\{ \left(1 + \frac{1}{S_{rw}^2} \right)^{3/2} - 1 \right\} \frac{1}{S_{rw}^3} \right]'$

Les valeurs expérimentales de S_r sont déterminées à partir des courbes $N1 = f(\tau)$.

A titre de référence, le modèle de Tanner a été testé, dans les conditions décrites tableau IV.5, sur le polyéthylène haute densité Boréalys 2490 et fournit des résultats satisfaisants (cf. Tableau IV.5).

S_{rw}	B-théorique	B-expérimental équilibre	Variation observée
1,2518	1,2212	1,34	9%

Tableau IV.5. : Validation ponctuelle du modèle de Tanner sur le polyéthylène Boréalys 2490 - D = 3 mm, L = 53 mm, $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$

Les résultats issus des différents modèles concernant les polyuréthannes sont comparés entre eux et par rapport aux mesures expérimentales sur la figure IV.16. Les écarts relatifs calcul / mesure sont présentés tableau IV.6. Notons que le modèle de Gogswell, n'est pas utilisable dans le cas du Tecoflex EG93A. Il impose en effet un ensemble de définition de la déformation récupérable de $]-0,82 ; 0,82 [$ qui ne contient pas la valeur de S_r mesurée pour ce polymère.

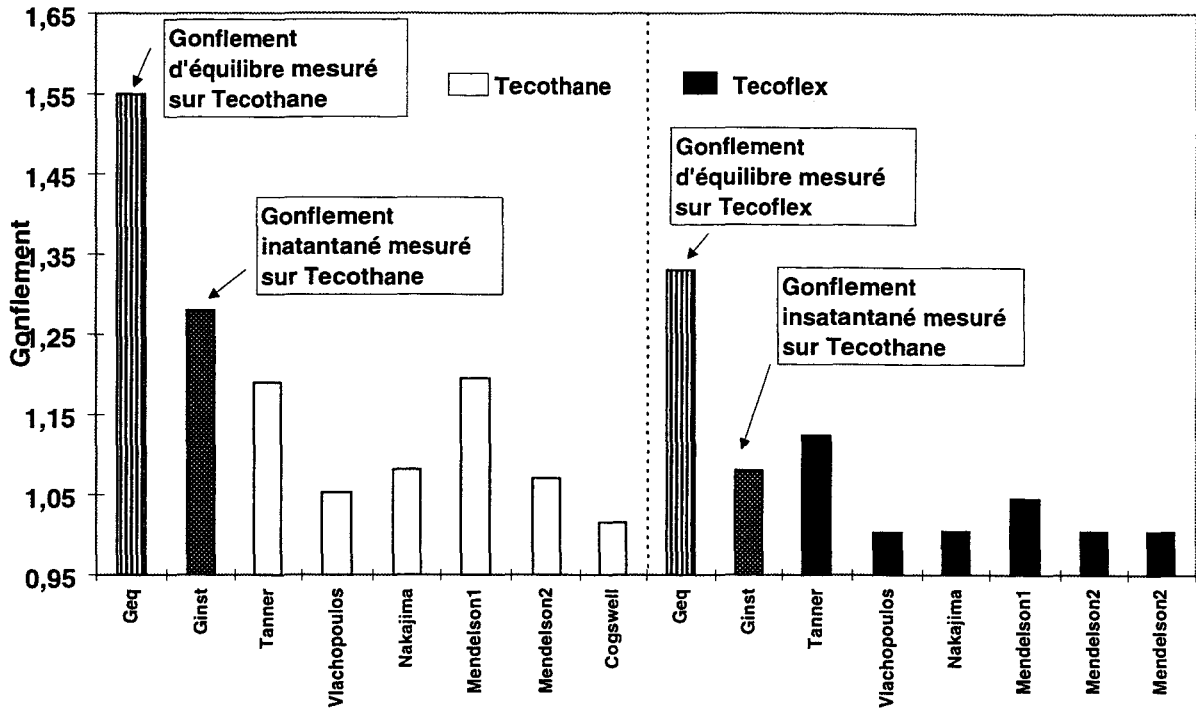


Figure IV.16 : Résultats des modèles analytiques fonctions de la déformation récupérables - $D = 3 \text{ mm}$, $L = 53 \text{ mm}$, $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

Modèles	Tecothane 1085A		Tecoflex EG93A	
	Variation B_{th} / B_{exp} équilibre (%)	Variation B_{th} / B_{exp} instantané (%)	Variation B_{th} / B_{exp} équilibre (%)	Variation B_{th} / B_{exp} instantané (%)
Tanner	23,23	7	14,83	4
Vlachopoulos	32	17,7	24	7,1
Nakajima	30,21	15,5	23,9	7
Mendelson1	22,9	6,6	20,83	3,2
Mendelson2	30,94	16	23,9	7
Cogswell	34,5	20,7	Impossible	Impossible

Tableau IV.6 : Comparaison modèles analytiques fonctions de la déformation récupérables / mesures expérimentales de gonflement isotherme d'équilibre - $D = 3 \text{ mm}$, $L = 53 \text{ mm}$, $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

On note que tous les modèles testés conduisent à des résultats toujours très inférieurs aux valeurs expérimentales de gonflement isotherme d'équilibre. L'écart maximal est obtenu dans le cas du Tecothane 1085A associé au modèle de Vlachopoulos (32%). De plus, globalement, ils sous estiment moins les gonflements du Tecoflex EG93A que ceux du Tecothane 1085A. Par ailleurs, les valeurs obtenues par calcul sont plus proches des gonflements instantanés que des gonflements isothermes d'équilibre, ce qui avait déjà été montré mais non interprété par Seriai [Seriai91] dans les cas d'un polyéthylène. Cependant, on ne peut rigoureusement comparer les résultats du calcul qu'avec des mesures expérimentales réalisées dans des

conditions compatibles avec les hypothèses de modélisation, donc en l'occurrence avec les gonflements d'équilibre, seuls correspondant à des extrudats relaxés de toutes les contraintes générées par l'écoulement en filière et isolés des effets de la gravité, des étirages et du refroidissement.

On peut remarquer figure IV.17 que l'évolution du gonflement en fonction de S_{rw} pour les divers modèles étudiés conduit à la conclusion que pour $S_{rw} = 0,99$ (valeur expérimentale du Tecothane 1085A obtenue à 10 s^{-1}) aucun des modèles utilisés n'est valable sur polyuréthane. En effet, si $S_{rw} = 0,99$, le gonflement théorique maximum est de 1,2 (Tanner modifié et Mendelson). Graphiquement, il est aisé de voir que ces modèles prévoient, lorsque $S_{rw} < 1$, des valeurs de gonflement faibles ($< 1,2$), très inférieures aux résultats expérimentaux obtenus sur le polyuréthane.

Pour les valeurs de cisaillement récupérable des polyuréthanes de l'étude, le gonflement théorique oscille entre 1,1 et 1,2. Les gonflements expérimentaux engendrés par le Tecoflex EG93A étant nettement inférieurs à ceux du Tecothane 1085A, l'écart gonflement théorique-gonflement expérimental est donc plus faible pour le Tecoflex EG93A que pour le Tecothane 1085A.

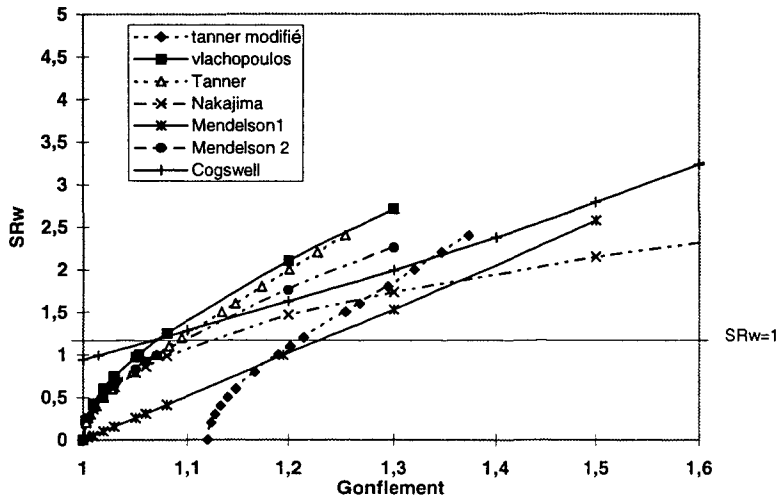


Figure IV.17 : Représentation graphique du gonflement en fonction de la déformation récupérable à la paroi pour l'ensemble des modèles étudiés.

La relative inaptitude des modèles testés à estimer correctement les ordres de grandeurs des gonflements isothermes d'équilibre, peut avoir plusieurs origines.

- Le rapport longueur sur diamètre utilisé ici ($L/D = 18$) n'est peut être pas suffisant, expérimentalement, à la relaxation totale de la contrainte élongationnelle d'entrée. L'hypothèse pourrait être envisageable puisque cette valeur limite n'est effectivement pas tout à fait atteinte pratiquement (cf. Figure III.42). Dans ce cas cependant, la valeur de gonflement isotherme d'équilibre est de 1,55 pour le Tecothane 1085A. Or, si on admet que la valeur

réelle est inférieure de 5%, l'écart calcul / mesure reste significatif. Cette hypothèse n'est donc pas suffisante pour expliquer les désaccords observés.

- Le mode de détermination de la déformation récupérable S_r à partir des mesures de la première différence des contraintes normales, sans intégration des évolutions de structure, n'est peut être pas réaliste et tend à la sous estimer. Pour le Tecothane 1085A, la valeur estimée de S_r est de 0,99. La prise en compte de l'évolution de structure conduirait à choisir une valeur encore plus faible. Or, pour obtenir un gonflement calculé égal au gonflement mesuré, il faudrait utiliser une valeur de S_r quatre fois supérieure à la déformation récupérable utilisée dans le calcul ($S_r = 3,9$). Cette deuxième hypothèse n'est pas non plus réaliste.

- Le gonflement du polyuréthane présente la particularité d'atteindre une valeur de gonflement élevée à faible vitesse de cisaillement mais de varier peu avec le gradient de vitesse. Or, les modèles utilisés, mis au point en tenant compte du comportement du polyéthylène, prévoient des valeurs de gonflement faibles à vitesse de cisaillement faible mais fortement variables avec $\dot{\gamma}$ (cf. Figure IV.18).

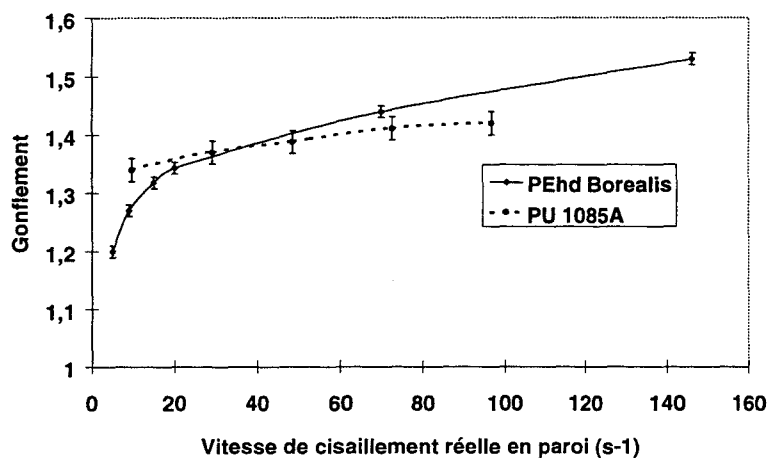


Figure IV.18 : Différence de comportement PU / PEhd en fonction de la vitesse de cisaillement.

Ces modèles ne sont donc pas transposables aux polyuréthannes dont le comportement est très différent du polyéthylène. On peut cependant penser que plus les vitesses seront élevées, plus les valeurs calculées sont proches des valeurs expérimentales.

Les modèles analytiques testés ici, mis au point pour des polymères classiques, ne prenant en compte ni les effets d'entrée ni l'évolution de structure, ne sont donc pas aptes à prévoir les gonflements isothermes d'équilibre des polyuréthannes thermoplastiques subissant une évolution de comportement rhéologique marquée pendant la mise en forme.

IV.5.2. Modèle de Seriai

Ce modèle permet en principe de prendre en compte de l'effet de la géométrie de la filière sur le gonflement puisqu'il fait intervenir l'évolution du module $G(t_r)$ et le rapport d'extension λ_0 . Il s'écrit:

$$B = \left\{ \frac{\lambda_0^3 G(t_r) + \lambda_0 [G_{ent} - G(t_r)]}{G(t_r) + \lambda_0 [G_{ent} - G(t_r)]} + \frac{1}{2} \left(\frac{N_1}{2\sigma_w} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{6}} + 0,12$$

où λ_0 est le rapport d'extension imposé au polymère à l'entrée de la filière

G_{ent} est le module de relaxation à l'entrée de la filière

$G(t_r)$ est le module de relaxation à la sortie de la filière

$N_{1,w}$ est la première différence de contraintes normales

σ_w est la contrainte de cisaillement à la paroi

Il suppose que le polymère subit, à l'entrée de la filière, une déformation élongationnelle générant une perte de charge importante. Dans l'outillage, le matériau conserve sa déformation, mais la contrainte correspondante se relaxe dans une proportion imposée par le temps de séjour dans la filière, donc par le rapport de sa longueur à son diamètre. En sortie de filière, la contrainte élongationnelle d'entrée résiduelle étant supprimée, il y a recouvrance élastique de la déformation élongationnelle correspondante, donc gonflement. La prise en compte du phénomène de relaxation de la première différence de contraintes normales est réalisée de même façon que pour les modèles précédents (par l'intermédiaire de N_1 et de S_r). La recomposition du profil des vitesses est intégrée par l'ajout du gonflement visqueux 0,12.

Les paramètres intervenant dans le modèle sont accessibles expérimentalement. Le module de relaxation $G(t)$ est déterminé à partir d'essais de relaxation de contraintes qui intègrent l'évolution de structure (cf. Figure II. 10). Le maximum de la courbe traduisant l'évolution de ce module en fonction du temps est considéré comme une bonne approximation du temps de relaxation à l'entrée de la contraction brusque G_{ent} . La déformation récupérable est déterminée à partir des mesures expérimentales de la première différence de contraintes normales n'intégrant pas l'évolution de structure (cf. Figure II.20). Ce choix sera justifié plus loin. Le rapport d'extension est déterminé sur la base de la théorie de l'élasticité caoutchoutique en élongation simple et en considérant que la perte de charge à l'entrée de la filière est égale à l'énergie accumulée (W) en élongation simple par unité de volume :

$$W \equiv \Delta P = \frac{1}{2} G_{ent} \left(\lambda_0^2 + \frac{2}{\lambda_0} - 3 \right)$$

Les résultats présentés tableaux IV.7 et IV.8 permettent de juger de l'aptitude du modèle à traduire l'influence de la *longueur de la filière* sur les gonflements isotherme d'équilibre. Ils

sont comparés aux valeurs expérimentales, graphiquement sur les figures IV.20 et IV.21, et en termes d'écarts relatifs dans le tableau IV.9.

Longueur de filière (mm)	Temps de résidence(s)	G(t) [Pa]	ΔP [Pa]	G_{ent} [Pa]	λ_0	S_{rw}	B théorique	B eq mesuré
33	12,6	5767,77	358395	2,75E5	2,164	0,99	1,1996	1,62
43	16,38	4002	358395	2,75E5	2,164	0,99	1,19651	1,59
53	20,19	2750	358395	2,75E5	2,164	0,99	1,19425	1,55

Tableau IV.7 : Incidence de la longueur de la filière sur le gonflement théorique du Tecothane 1085A par le biais du modèle de Seriai.

Longueur de filière (mm)	Temps de résidence (s)	G(t) [Pa]	ΔP [Pa]	G_{ent} [Pa]	λ_0	S_{rw}	B théorique	B eq mesuré
33	12,6	10	1,3 E6	1,52E5	3,96	0,23	1,12443	1,36
43	16,38	7	1,3 E6	1,52E5	3,96	0,23	1,124383	1,33
53	20,19	6	1,3 E6	1,52E5	3,96	0,23	1,124366	1,327

Tableau IV.8 : Incidence de la longueur de la filière sur le gonflement théorique du Tecoflex EG93A par le biais du modèle de Seriai.

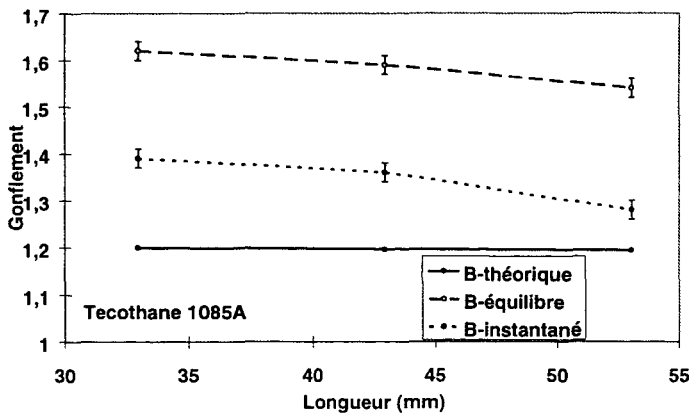


Figure IV.19 : Evolution du gonflement expérimental et théorique issu du modèle de Seriai en fonction de la longueur de la filière pour le Tecothane 1085A.

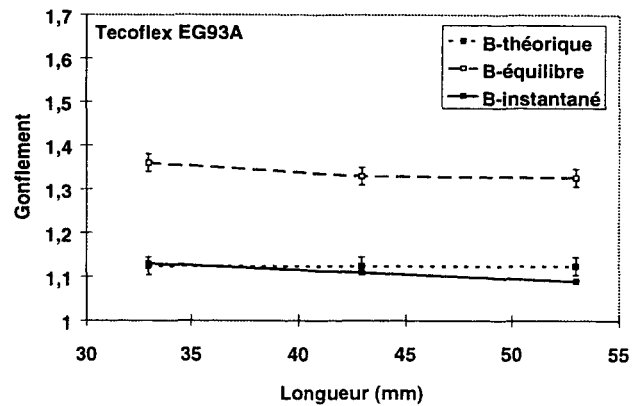


Figure IV.20 : Evolution du gonflement expérimental et théorique issu du modèle de Seriai en fonction de la longueur de la filière pour le Tecoflex EG93A.

Longueur de filière (mm)	Tecothane 1085A		Tecoflex EG93A	
	$\Delta B_{th} / B_{exp}$ équilibre (%)	$\Delta B_{th} / B_{exp}$ instantané (%)	$\Delta B_{th} / B_{exp}$ équilibre (%)	$\Delta B_{th} / B_{exp}$ instantané (%)
33	14	26	0,5	17
43	12	24,7	2	14,8
53	6	23	4	15

Tableau IV.9 : Comparaison entre les valeurs théoriques issues du modèle de Seriai et les valeurs expérimentales de gonflement du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A.

Le modèle montre clairement que le gonflement du Tecoflex EG93A est inférieur à celui du Tecothane 1085A, et qu'une augmentation de longueur entraîne une très faible croissance du gonflement théorique. Les amplitudes de variation calculées sont cependant extrêmement faibles (seconde décimale pour le Tecoflex EG93A, 3^{ème} décimale pour le Tecothane 1085A), inférieures aux incertitudes expérimentales. De plus, comme pour les modèles analytiques précédents, le calcul sous estime fortement les gonflements d'équilibre isotherme, de façon moindre pour le Tecoflex EG93A que pour le Tecothane 1085A. Ceci s'explique par l'évolution de $G(t)$ du tecoflex EG93A, qui atteint une valeur asymptotique lorsque $t_r > 3$ secondes (cf. Figure II.10). Les temps de résidences relatifs aux trois filières étant > 3 secondes, on n'observe aucune variation de $G(t)$ en fonction des géométries de filière.

La comparaison avec les gonflements instantanés est plus satisfaisante, mais pas plus rigoureuse que pour les autres modèles.

En fait, le terme intégrant des effets d'entrée $\left(\frac{\lambda_0^3 G(t_r) + \lambda_0 [G_{ent} - G(t_r)]}{G(t_r) + \lambda_0 [G_{ent} - G(t_r)]} \right)$ est, dans le

cas particulier des polyuréthannes étudiés, très voisin de 1. Les modèles de Seriai et de Tanner sont pratiquement équivalents, conduisant aux mêmes conclusions.

On remarque que le gonflement évolue peu malgré de fortes variations des paramètres intégrant l'incidence de la géométrie de la filière :

- une augmentation de la valeur de $G(t)$ de 60% intégrée dans le calcul n'entraîne qu'une augmentation extrêmement faible du gonflement calculé (0,0021)
- une augmentation de la valeur de la perte de charge à l'entrée de la filière de 70% n'entraîne là encore qu'une augmentation minimale du gonflement calculé (0,0078)

Les valeurs de gonflement sont donc fonction essentiellement de S_r mais peu de $G(t)$, G_{ent} , ΔP et λ_0 , seuls paramètres à prendre en considération l'incidence de la géométrie de la filière. Ce modèle permet donc d'observer des variations de gonflement théorique *entre* les polyuréthannes mais pas *en fonction* de la géométrie.

Les résultats présentés dans les tableaux IV.10 et IV.11 permettent de juger de l'aptitude du modèle de Seriai à traduire l'influence du **diamètre de la filière** sur le gonflement des deux polyuréthannes. Ils sont comparés aux valeurs expérimentales, graphiquement figures IV.21 et IV.22, en terme d'écart relatif dans le tableau IV.12.

Diamètre filière (mm)	tr (s)	G(t) [Pa]	ΔP [Pa]	G_{ent} [Pa]	λ_0	S_{rw}	$B_{théorique}$	$B_{eq\ mesuré}$
1	37,7	5120	592000	2,75E5	2,56	0,99	1,2024	1,7
2	18,9	5890	398000	2,75E5	2,24	0,99	1,2009	1,61
3	12,57	6899	290000	2,75E5	2,05	0,99	1,2003	1,575
5,69	6,62	8960	195000	2,75E5	1,83	0,99	1,2001	1,41
7	5,38	13500	980000	2,75E5	1,56	0,99	1,1997	1,437

Tableau IV.10 : Incidence du diamètre de la filière sur le gonflement théorique du Tecothane 1085A par le biais du modèle de Sériai. Longueur de filière : 33 mm et vitesse de cisaillement corrigée en paroi : $7\ s^{-1}$.

Diamètre filière (mm)	tr (s)	G(t) [Pa]	ΔP [Pa]	G_{ent} [Pa]	λ_0	S_{rw}	$B_{théorique}$	$B_{eq\ mesuré}$
1	37,7	6	1071599	1,52E5	4,08	0,227	1,124372	1,5
2	18,9	7	1047976	1,52E5	4,045	0,227	1,124388	1,44
3	12,57	8	1000000	1,52E5	3,96	0,227	1,124333	1,34
5,69	6,62	8	718734	1,52E5	3,45	0,227	1,124366	1,38
7	5,38	9	487846	1,52E5	2,955	0,227	1,124348	1,40

Tableau IV.11 : Incidence du diamètre de la filière sur le gonflement théorique du Tecoflex EG93A par le biais du modèle de Sériai. Longueur de filière : 33 mm et vitesse de cisaillement corrigée en paroi : $7\ s^{-1}$.

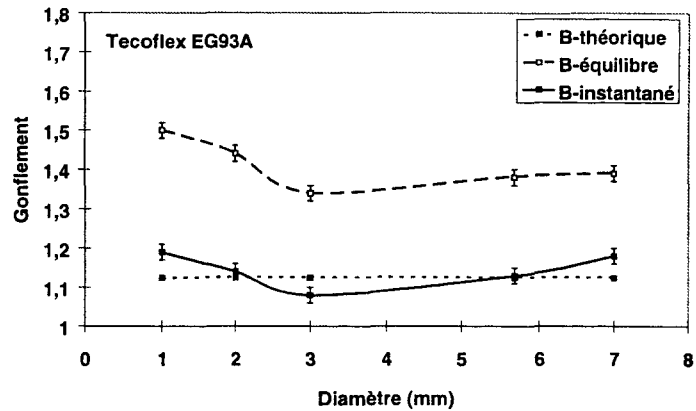
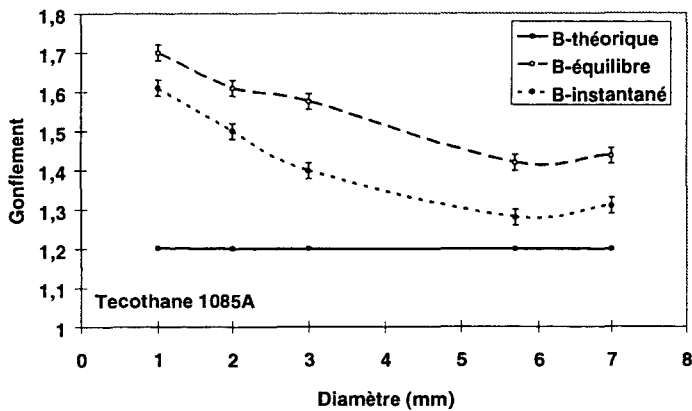


Figure IV.21 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques de gonflement calculé par le modèle de Sériai. Influence du diamètre.

Figure IV.22 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques de gonflement calculé par le modèle de Sériai. Influence du diamètre.

Diamètre de filière (mm)	Tecothane 1085A		Tecoflex EG93A	
	$\Delta B_{th} / B_{exp}$ instantané (%)	$\Delta B_{th} / B_{exp}$ équilibre (%)	$\Delta B_{th} / B_{exp}$ instantané (%)	$\Delta B_{th} / B_{exp}$ équilibre (%)
1	19,8	29	5	25
2	14,2	25,4	1	22
3	13,6	25	4	16
5,69	6	14,8	0,4	18,5
7	8	16	5	19

Tableau IV.12 : Comparaison gonflement expérimental et théorique du Tecoflex EG93A et du Tecothane 1085A.

Le calcul montre nettement que le gonflement du Tecothane 1085A est supérieur à celui du Tecoflex EG93A, mais le modèle sous estime fortement les gonflements isothermes d'équilibre expérimentaux. La comparaison avec les gonflements isothermes instantanés est toujours plus satisfaisante, mais toujours aussi peu rigoureuse. Par ailleurs, le calcul conduit à une très faible diminution du gonflement lorsque le diamètre de la filière augmente. On ne retrouve absolument pas l'évolution expérimentale caractéristique de la modification de structure du polymère lors de sa transformation. Comme dans le cas précédent, celle-ci n'a été intégrée que dans le terme correcteur des effets d'entrée et non dans celui correspondant à la relaxation de la première différence de contraintes normales. L'intégration de l'évolution de structure aurait conduit à des valeurs de S_r encore plus faibles, se traduisant alors par des gonflements calculés encore plus éloignés des gonflements réels.

Le modèle de Seriai ne permet donc ni d'estimer correctement les ordres de grandeur des gonflements isothermes d'équilibre des polyuréthannes étudiés, ni d'en prévoir le sens de l'évolution en fonction des paramètres géométriques tels que la longueur et le diamètre de la filière, caractéristique de l'évolution de structure de ces polymères lors de leur transformation industrielle.

IV.5.3. Conclusion

Différents modèles analytiques de prévision du gonflement en sortie de filière ont été testés afin d'en déterminer l'aptitude à prévoir le gonflement des polyuréthannes dans diverses configurations d'extrusion. Compte tenu de leurs hypothèses, leurs résultats ne peuvent être comparés, en théorie, qu'aux valeurs expérimentales de gonflement d'équilibre isotherme.

L'un d'entre eux a été validé, à titre de référence sur le polyéthylène Boréalys 2490 et a révélé des résultats satisfaisants.

Quel que soit le modèle, il conduit à des gonflements plus élevés pour le Tecothane 1085A que pour le Tecoflex EG93A, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux, mais il sousestime toujours, de façon importante, les gonflements (plus pour le Tecothane 1085A que pour le Tecoflex EG93A).

En fait, aucun des modèles testés ne permet de prévoir ni l'ordre de grandeur des gonflements d'équilibre isotherme, ni leur variation atypique en fonction des paramètres géométriques tels que le diamètre ou la longueur de la filière, caractéristique de l'évolution de la structure pendant l'extrusion.

Ceci n'est pas uniquement lié au fait que la plupart d'entre eux ne prennent pas en compte les effets d'entrée, puisque le modèle de Seriai s'est révélé, dans le cas particulier des polyuréthannes thermoplastiques étudiés, tout aussi inefficace que les autres.

Ces modèles analytiques ont été établis en tenant compte du comportement de polymères simples tels que les polyéthylènes ou les polystyrènes, et ne sont pas transposables à la prévision des gonflements des polyuréthannes, dont le comportement est différent et notamment fortement influencé par les temps de séjour dans le procédé.

IV.6. Conclusion

Une analyse en spectroscopie infra-rouge a confirmé que le séjour en température des polyuréthannes thermoplastiques étudiés s'accompagne d'une modification de structure. Plusieurs mécanismes ont été proposés mais la nature exacte des altérations structurales n'a pu pas être explicitée et résulte vraisemblablement de l'effet couplé de diverses recombinaisons et coupures de chaînes.

Des mesures d'indice de fluidité et de viscosité, pour différents conditionnements et transformations, confirment cette évolution structurale et montrent d'une part qu'il ne s'agit pas d'une hydrolyse, d'autre part qu'elle s'initie rapidement et se propage sans discontinuité sur toute la durée de l'extrusion. Ces résultats sont encore une fois confirmés par des mesures par GPC. On observe en outre que les variations de masse moléculaire sont obtenues pour des temps de séjour dans le procédé longs, c'est-à-dire, compte tenu de la procédure expérimentale utilisée, des diamètres et des gradients de vitesse corrigés à la paroi faibles.

L'incidence de l'évolution structurale sur celle du comportement rhéologique de ces polymères a été quantifiée. Elle conduit en particulier à une réduction notable de l'élasticité. Il est important de noter que les variations maximales de caractéristiques rhéologiques sont obtenues pour les temps de séjour les plus courts, soit les diamètres et les vitesses de cisaillement les plus élevés. Au-delà d'un temps critique c'est-à-dire en deçà des diamètres de filière critiques de 3 mm pour le Tecoflex EG93A et de 5,69 mm pour le Tecothane 1085A, l'évolution de comportement se stabilise. On confirme également l'hypothèse selon laquelle l'évolution structurale ne résulte pas d'une simple scission de chaîne et qu'alors la masse moléculaire n'est vraisemblablement pas l'indicateur le mieux adapté pour juger de son amplitude.

La prise en compte de l'effet de ces altérations rhéologiques sur les mécanismes principaux responsables du gonflement en sortie de filière d'extrusion, permet d'interpréter

l'ensemble des résultats expérimentaux, en terme d'amplitude et de sens de variation du gonflement mais aussi, ce qui est relativement original, de son temps d'établissement. On confirme notamment que l'influence atypique du diamètre de la filière est liée à l'incidence de l'évolution structurale sur les couplages des mécanismes de recouvrance élastiques de la déformation d'entrée et de relaxation de la première différence de contraintes normales générée par l'écoulement de cisaillement.

Enfin, différents modèles analytiques ont été testés. Qu'ils intègrent ou non les effets d'entrée, ils se sont révélés inadaptés à la prévision tant des ordres de grandeur des gonflements que de leurs amplitudes et sens de variation (atypiques ou non) en fonction des paramètres géométriques et technologiques liés à l'évolution de structure pendant l'extrusion. Ils ne sont donc pas transposables au cas particulier étudié.

CHAPITRE V

**RELATION GONFLEMENT-STABILITE
DIMENSIONNELLE DES PROFILES
INDUSTRIELS**

La maîtrise du phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion est un problème industriel majeur, car elle conditionne celle de deux paramètres cruciaux qui sont la précision et la stabilité dimensionnelle des profilés fabriqués, donc leur coût et leur qualité.

La précision dimensionnelle est déterminée, pour un outillage et des conditions d'extrusion donnés, par l'amplitude du gonflement en sortie de filière. Industriellement cependant, celle-ci est perturbée par les effets de gravité, de tirage et de refroidissement. Les résultats et interprétations présentés jusqu'ici, restent applicables, mais doivent être pondérés, compte tenu de ces phénomènes.

La stabilité dimensionnelle est directement liée à ces effets perturbateurs. En effet, ceux-ci entraînent, outre des variations de diamètre, la génération de contraintes internes mécaniques et thermiques qui se relaxent au cours de la vie et de l'utilisation du produit. Ce phénomène s'accompagne de variations plus ou moins intenses et rapides des formes et dimensions de l'objet fabriqué, qui peuvent être accélérées par tout traitement thermique ultérieur.

Dans le cas particulier de l'application biomédicale visée, ces phénomènes revêtent une importance toute particulière, compte tenu des tolérances dimensionnelles imposées, très faibles. En effet, les cathéters courts fabriqués avec les polyuréthanes utilisés ici sont, après fabrication, stérilisés 12 heures à 50°C dans une ambiance contenant 50% d'humidité relative. Ils sont soumis, de plus, à un jet d'oxyde d'éthylène afin d'éliminer les microbes éventuellement activés lors de la stérilisation. Le traitement thermique est sévère, affectant fortement la précision et la stabilité dimensionnelles. De même, il pourrait être gênant que les dimensions de l'objet stérilisé et vendu, varient fortement pendant le stockage, dans des conditions de temps et de température indéterminées, par l'utilisateur potentiel.

Aussi, l'objectif, ici, est de trouver une relation entre d'une part les gonflements mesurés (présentés et interprétés aux chapitres III et IV) que l'on sait maîtriser (en fonction du polyuréthane considéré et des paramètres géométriques et technologiques du procédé), et d'autre part, la stabilité dimensionnelle des profilés, compte tenu des phénomènes perturbateurs liés à l'étirage (y compris la gravité) et au refroidissement.

V.1. Définitions et mécanismes mis en jeu

On peut juger de la stabilité dimensionnelle d'un produit quelconque par des mesures de post-retrait, celui-ci étant défini comme la variation relative d'une dimension, consécutive à un traitement thermique particulier, qui pourrait être simplement par exemple un stockage à température ambiante [Lafranche96, Delbarre91] :

$$PR = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

Le post-retrait maximal est bien sûr observable plus rapidement à température élevée.

Compte tenu de ce qui a été exposé précédemment, cette grandeur est contrôlée par divers paramètres, que l'on classe généralement en trois catégories :

- structuraux et morphologiques (liés au matériau);
- géométriques (liés à la conception des pièces et outillages);
- technologiques (liés aux conditions de transformation).

Ces paramètres ne sont pas indépendants. Ainsi, les facteurs géométriques (diamètres, longueurs) de même que technologiques (débit d'extrusion, vitesse de tirage, température du bac de refroidissement) affectent la structure et en particulier son homogénéité. Leur action combinée provoque des retraits différentiels (générant des contraintes internes d'origine thermique) et le figeage des orientations moléculaires de toute nature créées par l'écoulement et l'étirage (générant des contraintes d'origine mécanique). Les contraintes d'origine thermique sont relativement faciles à relaxer, même à basse température. La relaxation des contraintes d'origine mécanique nécessite généralement l'utilisation de températures plus élevées.

Ainsi, suivant le mode opératoire adopté (couple temps - température), un traitement thermique conduira à un post-retrait (indicateur de la stabilité dimensionnelle) spécifique de la relaxation totale ou partielle de toutes les (ou de certaines des) contraintes internes générées dans le procédé, compte tenu du matériau, de la géométrie totale du système et des conditions de transformation. C'est ce type d'analyse qui fait l'objet des paragraphes suivants.

V.2. Moyens, méthodes et procédures expérimentales

Le post-retrait, donc la stabilité dimensionnelle, peut être estimé sur produits finis (profilés coupés à longueur déterminée) ou sur échantillons qu'on estime représentatifs du produit final. Le choix de l'une ou l'autre option conditionne celui de la méthode utilisée. Ainsi, des mesures très précises peuvent être réalisées sur dilatomètre de laboratoire, si la rigidité des échantillons est suffisante. La force de maintien appliquée n'est en effet pas négligeable. Or

les profilés extrudés en Tecothane 1085A et Tecoflex EG93A sont souples, donc non adaptés à l'utilisation de ce type d'appareil. Celui-ci est néanmoins utilisé pour estimer les couples temps - températures nécessaires à la relaxation totale des diverses contraintes générées par la mise en oeuvre. L'analyse est alors réalisée sur échantillons (longueur 30 mm, largeur 4 mm) prélevés dans des disques injectés. La nature, l'intensité et la répartition des contraintes internes ne sont pas comparables à celles générées en extrusion, mais l'objectif ici n'est que qualitatif. Le dilatomètre utilisé est de marque ADAMEL LHOMARGY DI21 (cf. Figure V.1). Les tests ont été réalisés sur le Tecoflex EG93A et montrent qu'un recuit de 4 heures à 90°C suffit à la relaxation complète des contraintes internes (cf. Figure V.2). L'analyse n'a pas été menée sur le Tecothane 1085A. Cependant, compte tenu de sa température de fusion plus élevée (liée à une rigidité plus importante), un recuit de 4 heures à 110°C a été estimé suffisant.

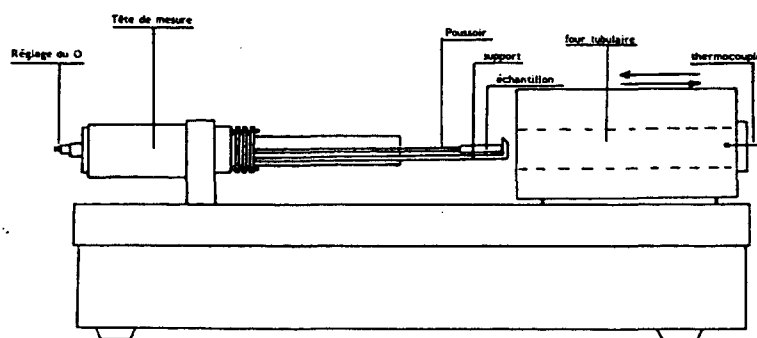


Figure V.1 : Schéma du dilatomètre.

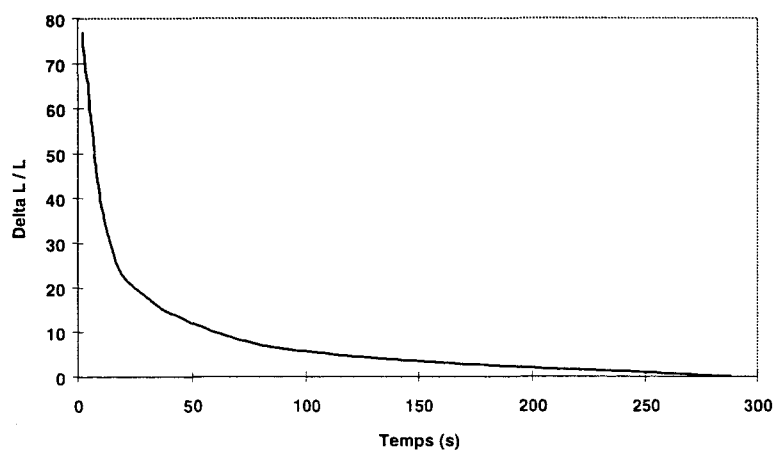


Figure V.2 : Evolution de la longueur d'un échantillon de Tecoflex EG93A à 90°C en fonction du temps.

Les mesures de post-retrait des profilés extrudés ont, en revanche, été réalisées sur produits finis. Les diamètres et les longueurs sont mesurés à l'aide respectivement d'un micromètre à plateaux (précision 0,01 mm) et d'un réglet (précision 0,5 mm).

Les profilés ont été fabriqués sur une machine de production de marque FAIREX LABO, équipée d'une trémie sècheuse, d'une vis de rapport L/D égal à 24, instrumentée de quatre capteurs de pression et de sept thermocouples, répartis le long du fourreau et en filière. Ses caractéristiques sont voisines de celle utilisée précédemment. Elle est associée à un bac de refroidissement par eau et à des dispositifs de tirage et de coupe. Un micromètre laser, placé en sortie de filière permet la mesure du diamètre en sortie de filière de l'extrudat, donc du gonflement initial, que l'on qualifiera de "gonflement-tirage". En effet, il s'agit du gonflement diamétral instantané, perturbé des effets de tirage. En fait, ce paramètre désigne une contraction et non un gonflement puisque le diamètre initial du profilé extrudé et étiré est inférieur à celui de la filière. Un second micromètre laser, installé en sortie de bac de refroidissement, intervient dans la régulation de la vitesse de tirage afin d'obtenir le diamètre final désiré. Le profilé est ensuite débité par longueurs de 1 m. Un schéma général du dispositif expérimental industriel est présenté sur la figure V. 3.

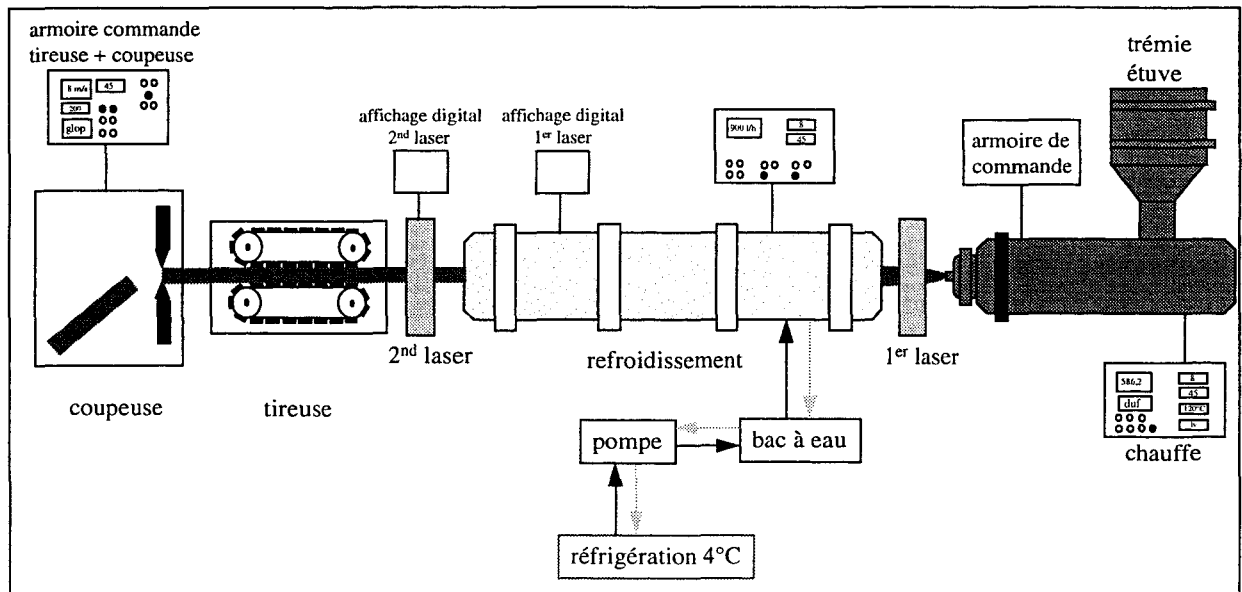


Figure V.3 : Schéma du procédé d'extrusion du profilé adapté à nos mesures.

Les paramètres de fabrication choisis sont (cf. Tableaux V.1 et V.2, les paramètres étudiés sont indiqués en caractères gras italiques) :

- 2 débits d'extrusion : 27 et 58 cm³/s;
- 2 diamètres de filières : 2 et 5 mm;
- 2 températures de bain: 13 et 31 °C;
- 2 taux de tirage de 2 et 2,7.

Le taux d'étirage est défini comme le rapport entre le diamètre de la filière et celui du profilé final. Il est maintenu constant pendant l'extrusion par asservissement.

Essais	Polymère	Diamètre filière (mm)	Taux d'étirage	Diamètre profilé (mm)	Température du bain (°C)	Débit (cm ³ /s)
1 (référence)	TF EG93A	2	2	1	13	Q1
2	TF EG93A	2	2	1	13	Q2
3	TF EG93A	2	2	1	3I	Q1
4	TF EG93A	5	2	2,5	13	Q1
5	TF EG93A	5	2	2,5	13	Q2
6	TF EG93A	5	2	2,5	3I	Q1

Tableau V.1 : Description de l'ensemble des essais réalisés sur Tecoflex EG93A.

Essais	Polymère	Diamètre filière (mm)	Taux d'étirage	Diamètre profilé (mm)	Température du bain (°C)	Débit (cm ³ /s)
7 (référence)	TT 1085A	2	2	1	13	Q1
8	TT 1085A	2	2	1	13	Q2
9	TT 1085A	2	2	1	3I	Q1
10	TT 1085A	5	2	2,5	13	Q1
11	TT 1085A	5	2	2,5	13	Q2
12	TT 1085A	5	2	2,5	3I	Q1
13	TT 1085A	2	2,7	1	13	Q1

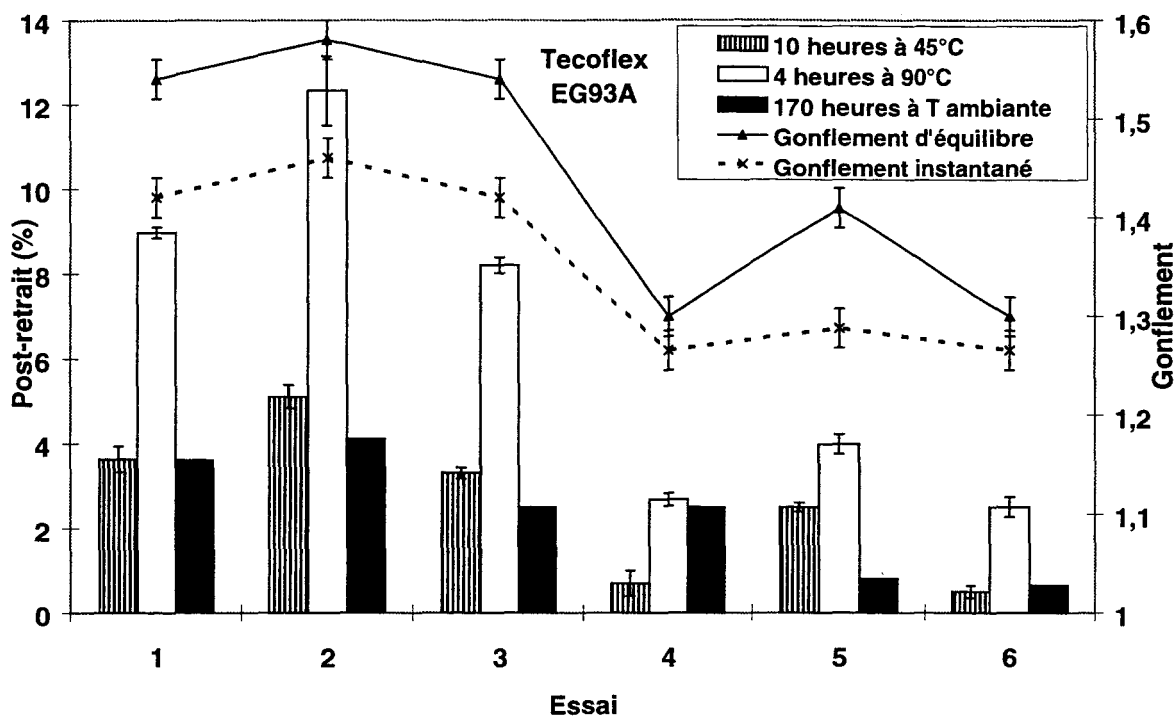
Tableau V.2 : Description de l'ensemble des essais réalisés sur Tecothane 1085A.

Après stabilisation de la production pendant 30 minutes, 15 échantillons sont prélevés. Cinq d'entre eux sont mesurés à température ambiante, à intervalles déterminés. Les dix autres sont immédiatement congelés et mesurés ultérieurement après divers traitements thermiques spécifiques. L'évolution dimensionnelle des profilés est donc estimée par des mesures :

- au cours du temps sans traitement thermique spécifique;
- après 10 heures à 45°C (cycle représentatif de la phase de stérilisation);
- après 4 heures à 110 °C pour le Tecothane 1085A et 90°C pour le Tecoflex EG93A (nécessaires à la relaxation complète des contraintes internes de toute nature).

V.3. Résultats et discussion

Les résultats de post-retrait, avec et sans traitement thermique spécifique, ainsi que les valeurs de gonflements isothermes instantanés et d'équilibre mesurés dans des conditions de transformation similaires (cf. Chapitre III) sont présentés, pour le Tecothane 1085A et le Tecoflex EG93A, sur les figures V.4 et V.5. L'évolution au cours du temps, à température ambiante, des post-retraits est présentée figures V.6 et V.7.



Essai 1 : $\Phi 2$, Tx2, Tb13, Q1

Essai 3 : $\Phi 2$, Tx2, Tb31, Q1

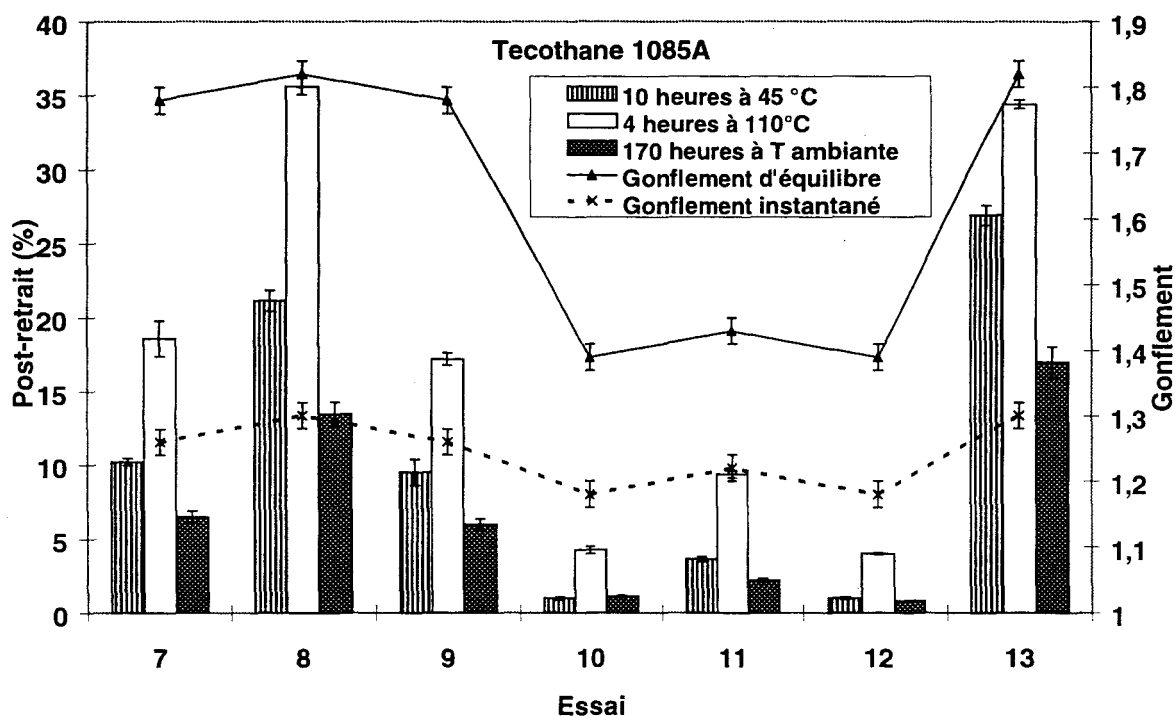
Essai 5 : $\Phi 5$, Tx2, Tb13, Q2

Essai 2 : $\Phi 2$, Tx2, Tb13, Q2

Essai 4 : $\Phi 5$, Tx2, Tb13, Q1

Essai 6 : $\Phi 5$, Tx2, Tb31, Q1

Figure V.4 : Valeurs de post-retrait induit (après recuit à 45 et 90°C et sans traitement thermique) et valeurs de gonflement (d'équilibre et instantané) associés, pour le Tecoflex EG93A / Tb : température de bain, Tx : taux d'étréage, Φ : diamètre filière.



Essai 7 : $\Phi 2$, Tx2, Tb13, Q1

Essai 9 : $\Phi 2$, Tx2, Tb31, Q1

Essai 11 : $\Phi 5$, Tx2, Tb13, Q2

Essai 8 : $\Phi 2$, Tx2, Tb13, Q2

Essai 10 : $\Phi 5$, Tx2, Tb13, Q1

Essai 12 : $\Phi 5$, Tx2, Tb31, Q1

Essai 13 : $\Phi 2$, Tx2,7, Tb13, Q1

Tb : température de bain, Tx : taux d'étréage, Φ : diamètre filière

Figure IV.5 : Valeurs de post-retrait induit (après recuit à 45 et 90°C et sans traitement thermique) et valeurs de gonflement (d'équilibre et instantané) associés, pour le Tecothane 1085A.

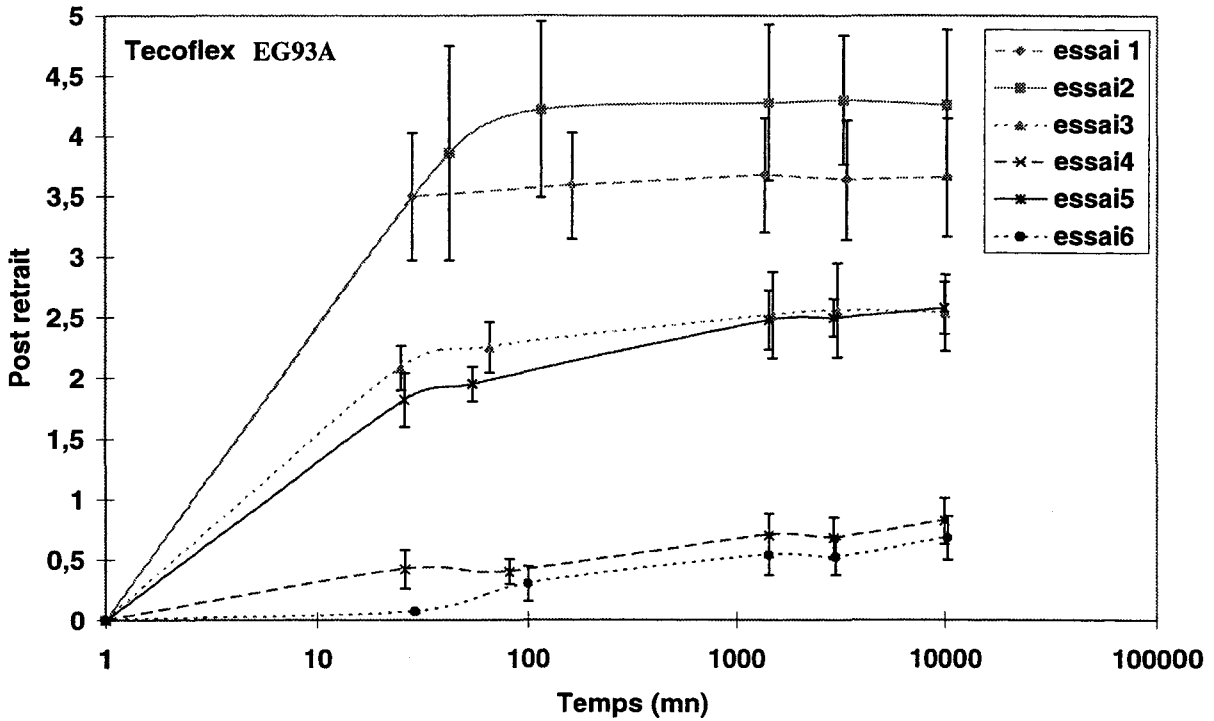


Figure V.6 : Post-retrait engendré par le Tecoflex EG93A sans traitement thermique.

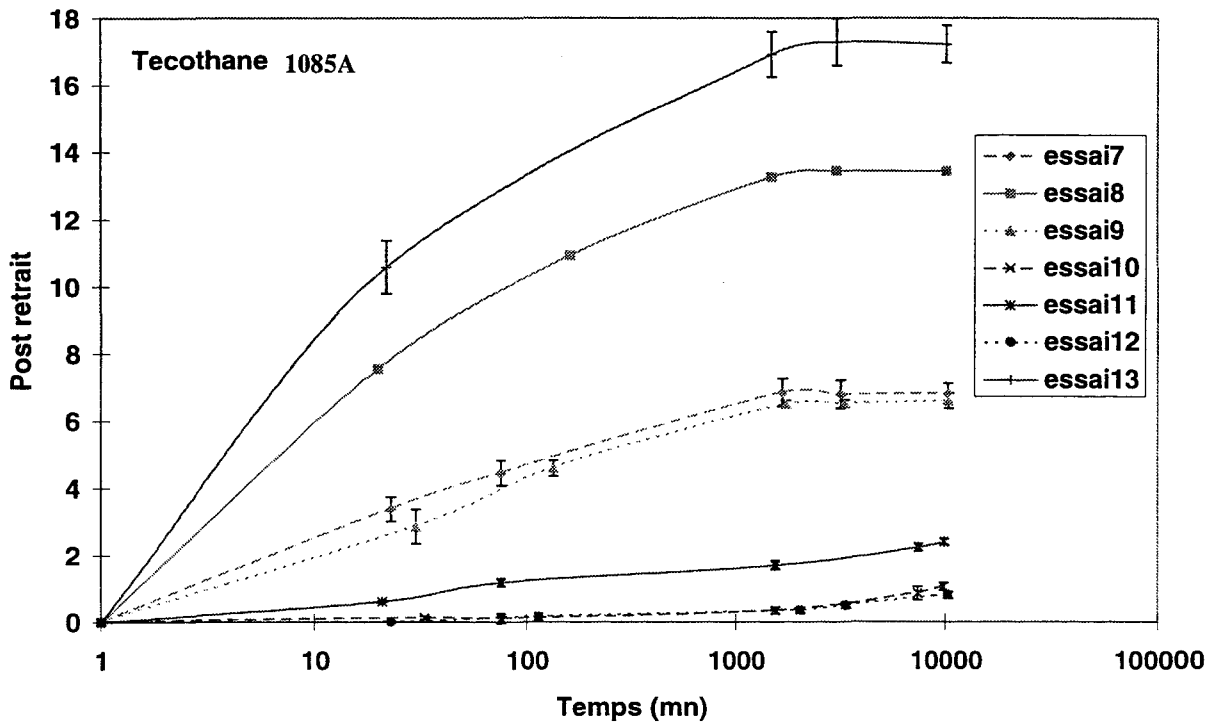


Figure V.7 : Post-retrait engendré par le Tecothane 1085A sans traitement thermique.

Les post-retraits caractérisés par une variation de longueur sont positifs. Les profilés raccourcissent. Les post-retraits caractérisés par une variation de diamètre (non représentés

ici) sont négatifs, ils correspondent à une augmentation de diamètre. On parlera dans la suite de valeur absolue de post-retrait.

Une transformation à débit élevé ($58 \text{ cm}^3/\text{s}$) conduit toujours aux post-retraits maxima, pouvant atteindre 35% dans le cas de l'extrusion du Tecothane 1085A, dans une filière de 2 mm, avec une température de bain de 13°C , et un taux de tirage de 2 après un recuit de 4 heures à 110°C (essai 8).

Par ailleurs, le recuit de 4 heures à 45°C (simulant la phase de stérilisation) ne libère pas uniquement des contraintes d'origine thermique. En effet, les post-retraits sont beaucoup trop importants et beaucoup trop semblables à ceux obtenus à température élevée pour ne pas intégrer une relaxation partielle des contraintes d'origine mécanique.

A température ambiante, la relaxation des contraintes de natures diverses (intégrant là aussi, compte tenu des niveaux de post-retrait obtenus, des contraintes thermiques et mécaniques) est plus rapide pour le Tecoflex EG93A que pour le Tecothane 1085A (cf. Figure V.6 et V.7).

La corrélation que l'on souhaite établir entre les mesures de gonflement (cf. Chapitre III) et la stabilité dimensionnelle (donc le post-retrait) n'est pas directe. Elle peut se décomposer en deux relations intermédiaires; l'une entre gonflement et vitesse de tirage, l'autre entre vitesse de tirage et post-retrait.

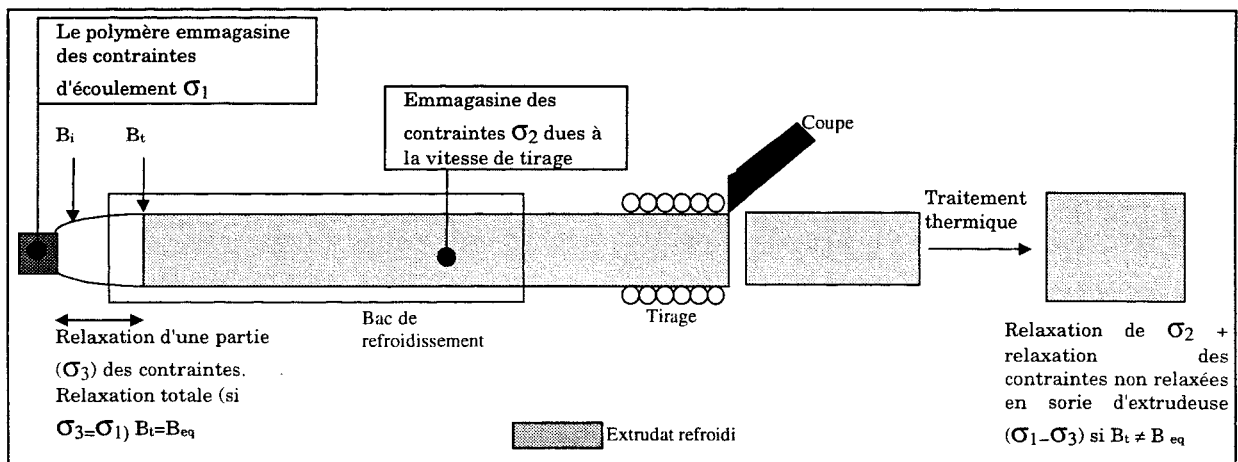


Figure V.8 : Représentation schématique de l'ensemble des relaxations à l'origine du post-retrait.

On note ϕ_t , le diamètre du jonc à l'entrée du bac de refroidissement et B_t , le gonflement correspondant (cf. Figure V.8) :

$$B_t = \frac{\phi_t}{\phi_{\text{filière}}}$$

En fonction de la distance à parcourir entre la sortie de la filière et l'entrée du bac de refroidissement et d'un début de relaxation des contraintes internes générées lors de l'extrusion, B_t sera compris entre les deux valeurs limites du gonflement instantané et du gonflement d'équilibre (mesurés dans des conditions similaires au chapitre III), pondérées des effets de tirage et de refroidissement. Compte tenu des distances et des vitesses mises en jeu ici, ainsi que des dimensions (épaisseur) de l'extrudat, on peut admettre, en première approximation que le polymère n'a pas le temps de se refroidir lors de son parcours à l'air. Ces gonflements limites correspondent donc, en fait, aux gonflements instantané et d'équilibre isotherme pondérés des effets d'étirage.

Dans le bac de refroidissement, compte tenu des épaisseurs mises en jeu, des caractéristiques thermiques relatives de l'eau et du polymère, le refroidissement est rapide et ne permet pas la relaxation des contraintes mécaniques d'extrusion résiduelles (si B_t est inférieur au gonflement d'équilibre) ni des contraintes d'étirage créées entre la sortie de la filière et le bac. En revanche, il y a génération de contraintes mécaniques de tirage supplémentaires et de contraintes thermiques.

En sortie de procédé, toutes les contraintes mécaniques extérieures sont supprimées et il y a relaxation progressive et plus ou moins partielle des contraintes internes résiduelles, de toute nature, générées précédemment.

Ainsi on peut décomposer l'évolution du polymère entre la sortie de filière et son tronçonnage de la façon suivante.

Le transport du polymère entre la filière et le bac de refroidissement s'accompagne :

- d'un refroidissement négligeable;
- de la génération de contraintes mécaniques de tirage;
- de la relaxation partielle des contraintes internes mécaniques d'extrusion (complète si B_t est égal au gonflement d'isotherme d'équilibre pondéré des effets de tirage).

Le passage du jonc dans le bac de refroidissement s'accompagne :

- d'un refroidissement rapide;
- pas de relaxation des contraintes mécaniques;
- de la génération de contraintes thermiques et mécaniques de tirage.

En sortie de procédé et pendant toute la durée de vie du produit :

- de la relaxation plus ou moins rapide des contraintes thermiques aux faibles températures;

- de la relaxation partielle des contraintes thermiques et mécaniques pendant la stérilisation;
- de la relaxation totale des contraintes thermiques et mécaniques aux temps longs, ou après recuit.

La vitesse de tirage est imposée par le diamètre de l'extrudat juste avant son refroidissement (B_t). Si celui-ci augmente, pour obtenir un diamètre final de profilé donné, il faudra étirer davantage le jonc, donc augmenter la vitesse de tirage.

- Si B_t est égal au gonflement d'équilibre pondéré des effets de tirage; la vitesse de tirage sera déterminée par ce gonflement d'équilibre pondéré

- Si B_t est inférieur au gonflement d'équilibre pondéré des effets de tirage, la vitesse de tirage sera imposée par B_t lui-même (intermédiaire entre le gonflement instantané et d'équilibre).

Compte tenu de la rapidité de l'établissement du gonflement (chapitre III) d'équilibre et de la valeur des temps de séjour à l'air (variant de 1 à 5 secondes), B_t est plus proche du gonflement d'équilibre pondéré des effets de tirage que du gonflement instantané correspondant.

On suppose a priori, que l'étirage affecte dans des proportions similaires les gonflements instantané et d'équilibre. En première approximation et par soucis de simplification, on assimilera B_t au gonflement d'équilibre, sachant que le raisonnement qui va être développé dans la suite pourrait être indifféremment conduit en fonction du gonflement instantané. Le chapitre III a en effet montré que les divers paramètres étudiés ont des incidences similaires sur ces deux grandeurs caractéristiques.

On définit le rapport d'étirement par : $\chi = \frac{V_{\text{tirage}}}{V_{\text{th}}}$

V_{tirage} étant la vitesse imposée par le tireur

V_{th} étant la vitesse théorique d'entraînement d'un jonc de diamètre ϕ_t sans tirage

- V_{tirage} peut être déterminé expérimentalement. On obtient alors :

$$\chi_{\text{mesuré}} = \frac{V_{\text{tirage mesurée}}}{V_{\text{th}}}$$

On peut facilement exprimer V_{th} en fonction du débit d'extrusion Q et des diamètres de filière ϕ_0 , du gonflement B_t . En effet : $V_{\text{th}} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot \phi_t^2} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot \phi_0^2 \cdot B_t^2}$.

En assimilant B_t au gonflement d'équilibre B_{eq} , on obtient :
$$V_{th} = \frac{4.Q}{\pi.\phi_0^2.B_{eq}^2}$$

- De même, on peut exprimer la vitesse de tirage en fonction du débit d'extrusion, Q , et du diamètre du profilé final (ϕ_f) :
$$V_{tirage} = \frac{4.Q}{\pi.\phi_f^2}$$

Le rapport d'étirement peut alors être calculé comme :

$$\chi_{calcul} = \frac{V_{tirage}}{V_{th}} = \frac{\phi_{eq}^2}{\phi_f^2} = \frac{B_{eq}^2.\phi_0^2}{\phi_f^2}$$

En fait, l'expérience montre que χ calculé est une bonne approximation de χ mesuré expérimentalement (cf. Tableau V.3). La prise en compte du gonflement d'équilibre au lieu du gonflement réel, est justifiée. Elle n'altère de plus pas le raisonnement (B_t est compris entre les gonflements instantané et d'équilibre pondérés des effets du tirage et les évolutions de ces deux caractéristiques en fonction des divers paramètres de l'étude sont identiques). Il existe donc une relation entre la vitesse de tirage, et le gonflement d'équilibre.

essais	Diamètre filière (mm)	Vitesse de tirage (m/mn)	Diamètre final (mm)	B_{eq}	Débit (cm ³ /s)	V_{eq} (cm/mn)	χ_{mesure}	$\chi_{calculé}$
1	2	40,3	0,94	1,54	27	362,38	11,12	10,73
2	2	100	0,94	1,58	58	739,54	13,52	11,3
4	5	6,1	2,45	1,32	27	81,36	7,73	7,03
5	5	16	2,4	1,42	58	146,49	10,92	8,75
7	2	48,8	0,93	1,78	27	265,25	17,99	16,14
8	2	108,6	0,95	1,82	58	557,25	19,48	17,1
10	5	6,7	2,44	1,38	27	72,2	9,27	7,99
11	5	16	2,5	1,425	58	144	11,11	9,26

Tableau V.3. : Comparaison entre le rapport χ mesuré expérimentalement et calculé

Par ailleurs, l'incidence de la **vitesse de tirage** sur le post retrait peut être évaluée, pour un matériau donné, en comparant les résultats des essais 7 et 13 (cf. Tableau V.4) correspondant à des taux de tirage de 2 et 2,7 pour le Tecothane 1085A. Lorsque la vitesse de tirage est maximale, les orientations et contraintes élongationnelles de tirage sont maximales. Leur relaxation génère un post-retrait maximal. Il y a donc une relation nette entre la vitesse de tirage et le post-retrait. Compte tenu de la relation précédente, établie entre la vitesse de tirage

et le gonflement d'équilibre, il existe, pour un polymère donné, une relation entre le gonflement d'équilibre et le post-retrait. L'influence des paramètres du procédé sur le post-retrait, donc la stabilité dimensionnelle, peut donc être interprétée par adaptation de l'influence de ces paramètres sur le gonflement d'équilibre. Rappelons, que le raisonnement a été conduit ici, par soucis de simplification, sur le gonflement d'équilibre, mais qu'il reste valable sur le gonflement instantané et le gonflement intermédiaire Bt, qui évoluent de façon similaire.

	Débit (cm ³ /mn)	Diamètre de filière (mm)	Taux d'étirage	Vitesse de tirage adaptée (m/mn)	Diamètre final	Post-retrait (recuit 110°C)
Essai 7	27	2 mm	2	49	1	18,6 %
Essai 13	27	2 mm	2,7	150	0,85	33 %

Tableau V.4. : Incidence du taux d'étirage ou de la vitesse de tirage sur le post-retrait du Tecoflex EG93A.

On peut donc prévoir que les dimensions des profilés extrudés en **Tecoflex EG93A** (gonflements d'équilibre et instantané plus faibles) seront plus stables que celles des mêmes profilés extrudés en **Tecothane 1085A** (gonflements instantané et d'équilibre plus élevés). La vitesse de tirage nécessaire à l'obtention d'un diamètre final fixe, sera plus faible, les contraintes d'élongation correspondantes également. Leur relaxation provoquera un post-retrait moins intense. La stabilité dimensionnelle des pièces sera plus importante. C'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement (cf. Figures V.4 et V.5).

De même, pour un polyuréthane donné, l'utilisation de filières de faible diamètre entraînera la détérioration de la stabilité dimensionnelle. En effet, on a montré (cf. Chapitre III) que si le **diamètre de l'outillage** diminue (dans la gamme testée ici), les contraintes élongationnelles d'entrée augmentent, entraînant une augmentation des gonflements instantané et d'équilibre. Le diamètre de l'extrudat est donc plus grand. Pour obtenir, en fin de procédé, un diamètre identique, fixe, la vitesse de tirage sera plus élevée, générant des contraintes résiduelles mécaniques plus intenses. Celles-ci, en se relaxant, conduiront à un post-retrait plus fort, donc une moins bonne stabilité dimensionnelle. On observe effectivement ce phénomène en comparant les essais 1, 2 et 3 puis 7, 8, 9 pour le Tecothane 1085A, et les essais 4, 5 et 6 puis 10, 11 et 12 pour le Tecoflex EG93A (cf. Tableau V.5). Une variation de diamètre de filière de 5 à 2 mm, correspond en moyenne à une augmentation de gonflement instantané de 7%, de gonflement d'équilibre de 12%, de vitesse de tirage de 84% et de post-retrait après recuit de 4 heures à 90°C de 70% pour le Tecoflex EG93A. La même variation de diamètre entraîne une augmentation de gonflement instantané de 11%, de gonflement d'équilibre de 20%, de vitesse de tirage de 86% et de post retrait après recuit 4

heures à 110°C de 77% pour le Tecothane 1085A (cf. Figure V.9). On peut remarquer ici que le tirage amplifie énormément les phénomènes. Des variations de gonflement d'équilibre relativement modestes, se traduisent par des variations de vitesse de tirage et de post-retrait très importantes, d'où la nécessité, en milieu industriel, de maîtriser les mécanismes associés au gonflement pour pouvoir les contrôler précisément.

		Gonflement - tirage	Gonflement d'équilibre	Vitesse de tirage adaptée (m/mn)	Diamètre du jonc final	Post-retrait (%) (recuit à 90°C)
Tecoflex EG93A filière 5 mm	Essai 4 (Q1)	0,8-0,82	1,54	6,1	2,45	2,7
	Essai 5 (Q2)	0,89-0,9	1,58	16	2,4 - 2,47	4
	Essai 6 (Tb2)	0,82-0,84	1,54	5,3	2,36 - 2,38	2,5
Tecoflex EG93A filière 2 mm	Essai 1 (Q1)	0,89	1,32	40,3	0,94	9
	Essai 2 (Q2)	1	1,42	100	0,94	12,3
	Essai 3(Tb2)	0,95-0,97	1,32	40,3	0,88 - 0,95	8,2
Tecothane 1085A Filière 5 mm	Essai 10 (Q1)	0,72	1,78	6,7	2,44 - 2,47	4,3
	Essai 11 (Q2)	0,8	1,82	16,1	2,5 - 2,52	9,4
	Essai 12 (Tb2)	0,74	1,78	6,7	2,6 - 2,64	4
Tecothane 1085A Filière 2 mm	Essai 7 (Q1)	0,88	1,38	48,8	0,93 - 0,97	18,6
	Essai 8 (Q2)	0,99	1,425	108,6	0,95 - 0,97	35,6
	Essai 9 (Tb2)	0,88	1,38	48,7	0,94 - 0,96	17,2

Tableau V.5 : Incidence du diamètre de la filière sur le post-retrait induit par le Tecoflex EG93A et le Tecothane 1085A. Les variables entre parenthèses indiquent le paramètre modifié entre les essais.

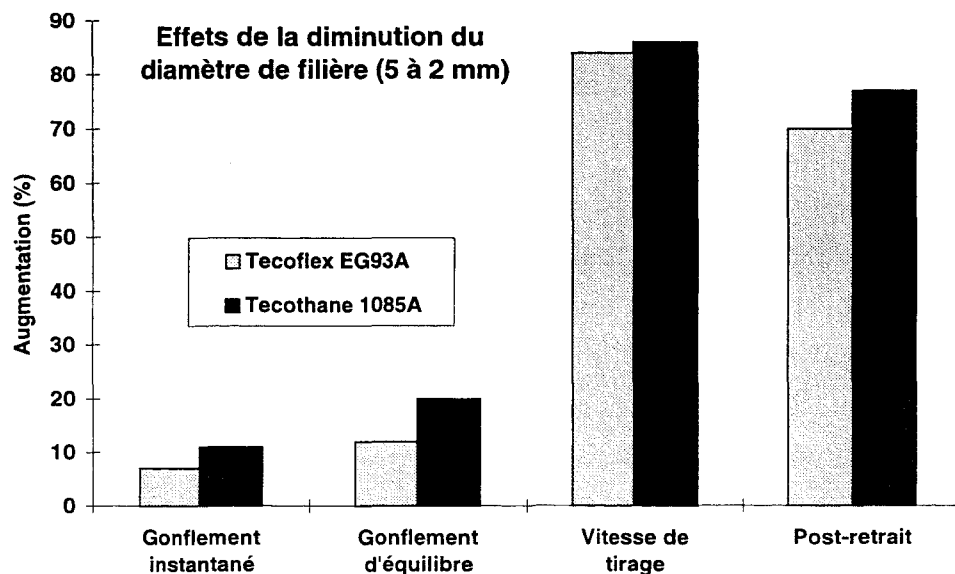


Figure V.9 : Incidence d'un changement de diamètre de la filière sur le gonflement, la vitesse de tirage et le post-retrait sur le Tecothane 1085A et le Tecoflex EG93A

De la même façon, pour un polyuréthane et une filière donnés, on a montré au chapitre III, que l'utilisation d'un *débit d'extrusion*, donc d'une vitesse de cisaillement, plus élevée entraîne des gonflements instantané et d'équilibre plus importants. Pour obtenir un diamètre

final de profilé identique, il faut augmenter la vitesse de tirage, donc les contraintes internes correspondantes. Le post-retrait est donc plus intense, caractéristique d'une stabilité dimensionnelle détériorée. On observe effectivement ce phénomène (cf. Tableau V.6) pour le Tecoflex EG93A et pour le Tecothane 1085A. On retrouve sur ce tableau l'incidence, pour un polymère donné, d'une variation de diamètre. En revanche, en valeur relative de variation, on retrouve l'incidence de la nature du matériau sur la vitesse de tirage (variation du gonflement plus importante pour le Tecoflex EG93A, augmentation plus importante de la V_t), mais pas sur le post-retrait (variation du gonflement plus importante pour le Tecoflex, néanmoins, variation plus faible du post-retrait par rapport au Tecothane 1085A : cf. Figure V.10). En fait, on a bien montré, aux paragraphes précédents, qu'il existe, pour un polymère donné, une relation entre vitesse de tirage et gonflement d'équilibre d'une part, et entre vitesse de tirage et post-retrait d'autre part, soit: $V_{tirage} = f(B_{eq})$ et $V_{tirage} = g(PR)$. Mais rien ne dit que les paramètres de ces fonctions f et g sont identiques pour les deux polyuréthanes : ils peuvent être différents. Dans ce cas une variation relative de gonflement instantané ou d'équilibre identique pour les deux polymères ne se traduit pas nécessairement par une variation relative identique de post-retrait. En l'occurrence, c'est ce que l'on observe expérimentalement.

		Gonflement -tirage	Gonflement d'équilibre	Vitesse de tirage adaptée (m/mn)	Diamètre du jonc final (mm)	Post-retrait (%)
TF	Essai 1 ($\phi 2^*$, $Q1^{**}$)	0,82	1,54	40	0,95	9
	Essai 2 ($\phi 2$, $Q2$)	0,93	1,58	100	0,95	12,3
	Essai 4 ($\phi 5$, $Q1$)	0,80	1,32	6,1	2,45	2,7
	Essai 5 ($\phi 5$, $Q2$)	0,90	1,42	15,9	2,47	4
TT	Essai 7 ($\phi 2$, $Q1$)	0,82	1,78	49	0,95	18,6
	Essai 8 ($\phi 2$, $Q2$)	0,92	1,82	109	0,96	35,6
	Essai 10 ($\phi 5$, $Q1$)	0,72	1,38	6,7	2,46	4,3
	Essai 11 ($\phi 5$, $Q2$)	0,80	1,425	16	2,5	9,4

L'ensemble de ces essais est réalisé au taux d'étrirage=2 et $T_b=13^\circ C$

* $\phi 2$: essai réalisé par le biais d'une filière 2 mm de diamètre, $\phi 5$: diamètre 5 mm

** $Q1$: $30\text{ cm}^3/\text{s}$ $Q2$: $60\text{ cm}^3/\text{s}$

Tableau V.6 : Incidence du débit sur le post-retrait du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A.

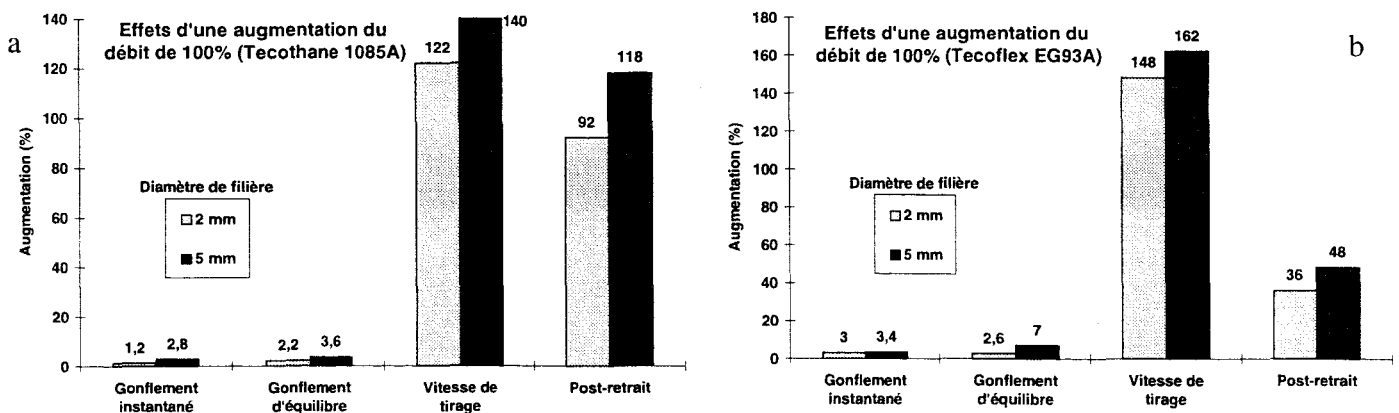


Figure V.10 : Incidence d'une augmentation de débit de 100% sur le gonflement, la vitesse de tirage et le post-retrait générés pour deux diamètres différents par le Tecothane 1085A (a) et le Tecoflex EG93A (b)

Si la **température de refroidissement** augmente, les contraintes internes générées lors de l'extrusion peuvent se relaxer dans le bac. De même, les contraintes thermiques sont moins intenses. Les contraintes résiduelles en sortie de processus sont plus faibles. Leur relaxation génère un post-retrait moins élevé, donc une plus grande stabilité dimensionnelle. On retrouve effectivement cette tendance expérimentalement (essais 1 et 3, puis 4 et 6 pour le Tecoflex EG93A, et les essais 7 et 9 puis 10 et 11 pour le Tecothane 1085A). La température de refroidissement augmente de 13 à 31°C et les post-retraits du Tecothane 1085A et du Tecoflex EG93A sont réduits d'environ 6 %. Ces résultats, par ailleurs, confirment la pertinence du choix du gonflement d'équilibre comme indicateur du gonflement tirage atteint avant passage dans le conformateur. En effet, les variations de post-retraits observées ici sont modestes. Elles confirment que l'intensité des contraintes résiduelles d'extrusion à l'entrée du bac de conformation, susceptibles de se relaxer par l'utilisation d'une température de refroidissement plus importante, est très faible, c'est à dire que l'extrudat a pratiquement atteint son gonflement tirage d'équilibre avant son refroidissement. Rappelons néanmoins que si cela n'avait pas été le cas, c'est à dire si le gonflement à l'entrée du bac avait été plus proche du gonflement instantané tirage que du gonflement d'équilibre tirage, le raisonnement développé jusqu'ici aurait quand même été réaliste, puisqu'on a montré, chapitre II, que gonflements instantané et d'équilibre évoluent conjointement.

Ces résultats montre qu'il convient d'établir, en milieu industriel, un équilibre optimum du refroidissement entre une température de refroidissement faible qui engendre un fort retrait et une température élevée qui génère des coûts de production supérieurs et qui peut être à l'origine de variations d'épaisseur ou d'affaissement dans le cas de profilés de faible épaisseur (si le polymère après conformateur n'est pas suffisamment refroidi).

Enfin, toutes conditions égales par ailleurs, l'obtention d'un diamètre final de profilé plus faible, nécessite l'imposition d'une vitesse de tirage plus élevée, donc par le même processus que celui décrit précédemment, se traduit par une augmentation du post-retrait et donc une détérioration de la stabilité dimensionnelle. Expérimentalement, les mesures de **post-retrait diamétral** sont plus difficiles que les mesures de post-retrait longitudinal. En effet, les dimensions mises en cause sont beaucoup plus faibles et les erreurs de mesures plus importantes. La dispersion de la mesure est incluse dans la tolérance imposée. Cependant des résultats exploitables ont été obtenus sur le Tecothane 1085A, extrudé dans une filière de 5 mm et soumis à un recuit de 4 heures à 110°C (cf. Figure V.11). Ils confirment le processus décrit plus haut.

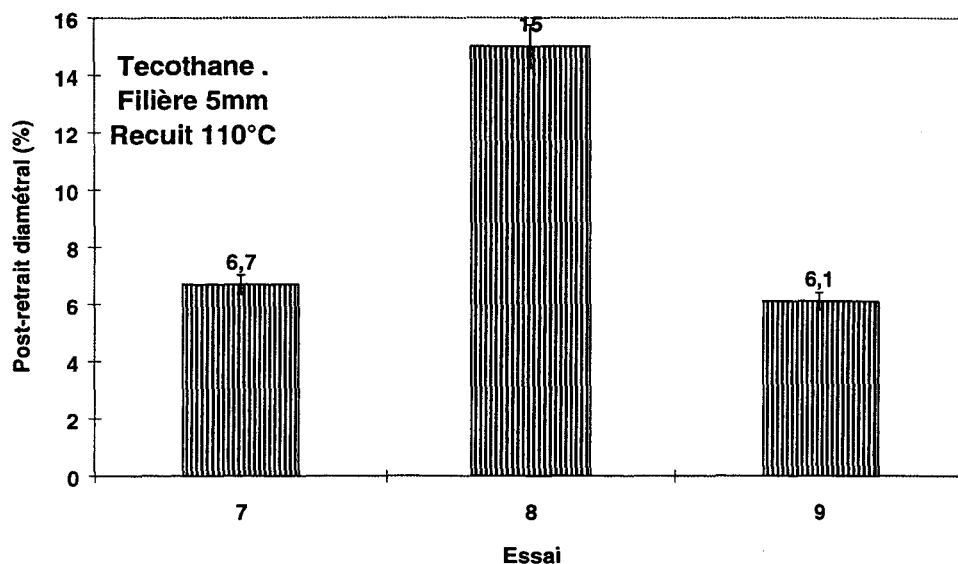


Figure V.11 : Incidence du débit volumique et de la température du bain sur le post-retrait diamétral du Tecothane 1085A après recuit à 110°C / Essai 7 : $\Phi 2$, Tx2, Tb13, Q1 / Essai 8 : $\Phi 2$, Tx2, Tb13, Q2 / Essai 9 : $\Phi 2$, Tx2, Tb31, Q1.

V.4. Conclusion

L'analyse précise du procédé industriel complet (extrusion, tirage et refroidissement) a permis d'établir des relations entre les gonflements d'équilibre isotherme et instantané, déterminés expérimentalement en laboratoire, et la vitesse de tirage, puis entre la vitesse de tirage et le post-retrait, donc la stabilité dimensionnelle. Ces expérimentations confirment qu'il existe effectivement une corrélation forte entre ces gonflements et la stabilité dimensionnelle des profilés industriels.

Compte tenu de l'analyse de l'incidence des paramètres géométriques et technologiques menée au chapitre précédent, on a pu interpréter leur influence sur la stabilité dimensionnelle de tels produits. Il s'avère, dans le cas particulier, qu'une augmentation des débits, ou diminution des diamètres de filière ou températures de refroidissement détériore cette stabilité. Le paramètre géométrique est cependant prépondérant.

Il est très important de noter que le tirage amplifie considérablement l'incidence des paramètres cités sur le post-retrait.

L'intérêt industriel de l'étude est confirmé, à savoir qu'une faible variation de gonflement générée par une modification de structure de la matrice (changement de lot, introduction de produits recyclés, colorants...) et/ou par une dérive des conditions de mise en oeuvre (défauts de régulation...) et/ou par une modification de la géométrie de l'outillage (usure...) pourra entraîner une forte modification de la stabilité dimensionnelle.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La maîtrise du phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion, manifestation de la viscoélasticité des polymères, est un problème industriel général, crucial et toujours d'actualité, notamment dans le secteur médico-chirurgical.

Le phénomène, en partie instantané, en partie différé, résulte de trois mécanismes fondamentaux : recomposition du profil des vitesses, recouvrance de la déformation élongationnelle d'entrée et relaxation de la première différence de contraintes normales de l'écoulement de cisaillement. Il est toujours perturbé, en milieu industriel, par les effets de la gravité, des étirages et du refroidissement.

De nombreuses méthodes de quantification sont utilisables. Elles doivent cependant être associées à des procédures expérimentales spécifiques. Celles-ci conditionnent la fiabilité et la précision des résultats obtenus, de même que la nature exacte des grandeurs physiques mesurées et les phénomènes physiques pris en compte. L'extrusion à l'air associée à la micrométrie laser à balayage et l'extrusion isotherme en bain d'huile couplée à une visualisation par vidéo ou photographie, sont les deux techniques qui permettent d'accéder de façon satisfaisante aux deux grandeurs caractéristiques de gonflement diamétral instantané à l'air et de gonflement diamétral isotherme d'équilibre.

Bien que le phénomène soit directement lié à la viscoélasticité des polymères, la bibliographie ne fournit aucune corrélation directe entre caractéristiques rhéologiques et amplitudes de gonflement. Elle met cependant clairement en évidence sa sensibilité aux paramètres structuraux, géométriques et technologiques; les deux premiers étant les plus significatifs.

De nombreux modèles, notamment analytiques, ont été établis au fil du temps. Malgré leur intérêt théorique évident, leur difficulté d'utilisation pratique, les rend difficilement exploitables en tant qu'outils de prévision. Il s'avère donc que seule l'expérimentation est en mesure, en pratique, de fournir des données fiables caractérisant le phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion.

Compte tenu de ces premières conclusions et de l'objectif de l'étude, à savoir contribuer à une maîtrise moins imparfaite du phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion, dans le cas particulier de polyuréthanes thermoplastiques, en établissant une corrélation entre gonflement et stabilité dimensionnelle de profilés industriels, un programme de recherche spécifique a été élaboré.

L'étude expérimentale a été conduite sur quatre polyuréthanes thermoplastiques spécifiquement formulés pour des applications médicales, mais aussi, pour partie au moins, sur des matériaux de référence, en l'occurrence des polyéthylènes.

Dans un premier temps, les matériaux retenus pour l'étude ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique et rhéologique adaptée à leur degré de complexité. Celle des polyéthylènes n'a pas mis en évidence de singularité de comportement, justifiant leur utilisation en tant que polymères de référence. Elle permet donc, a priori, de prévoir leur comportement relatif en terme de gonflement en sortie de filière d'extrusion, en s'appuyant sur les interprétations publiées dans la littérature. Celle des polyuréthanes thermoplastiques, en revanche, a montré que le comportement de ces polymères est fortement évolutif. L'amplitude des variations de leurs caractéristiques rhéologiques dépend très nettement du temps de séjour en température sous sollicitation, c'est à dire en pratique, du temps de séjour dans le procédé. Cette évolution de comportement a été attribuée, dans un premier temps, à une modification de structure consécutive à une dégradation thermomécanique de ces polymères en cisaillement.

Après une évaluation précise des diverses méthodes disponibles au laboratoire pour la quantification du phénomène de gonflement des polymères retenus pour l'étude, deux techniques ont été sélectionnées, adaptées et validées. Il s'agit de la micrométrie laser à balayage pour la détermination des gonflements diamétraux instantanés à l'air et de l'extrusion isotherme suivant la méthode de Koopmans pour celle des gonflements diamétraux isothermes d'équilibre.

L'incidence des différents paramètres structuraux, géométriques et technologiques a été analysée en détail pour les deux familles de polymères. Les résultats obtenus dans le cas des polyéthylènes ne se distinguent pas de ceux publiés par ailleurs et sont interprétables de façon classique, justifiant là encore leur utilisation en tant que polymères de référence. En revanche, l'expérimentation a nettement mis en évidence le comportement singulier des polyuréthanes thermoplastiques, attribué a priori, à l'évolution de structure décrite précédemment.

Celle-ci a été confirmée en spectroscopie infra-rouge. Plusieurs mécanismes ont été proposés, mais la nature exacte des altérations structurales n'a pu être explicitée et résulte vraisemblablement de l'effet cumulé des diverses recombinaisons et coupures de chaînes. Elle se traduit par une évolution des indices de fluidité et de viscosité en solution ainsi que de masse moléculaire. Il ne s'agit pas d'une hydrolyse simple. L'évolution est initiée rapidement et se développe sans discontinuité sur toute la durée de l'extrusion. Les variations maximales de masses moléculaires sont observées pour des temps de séjours dans le procédé longs.

Cette évolution de structure conduit à une réduction notable de l'élasticité des polyuréthanes thermoplastiques lors de leur transformation. Les variations maximales de caractéristiques rhéologiques sont cependant obtenues pour les temps les plus courts, soit, compte tenu de la procédure expérimentale utilisée pour des diamètres de filières et les vitesses de cisaillement corrigées en paroi les plus élevés. Au-delà d'un temps critique, c'est-à-dire en-deçà de diamètres critiques de 3 mm pour le Tecoflex EG93A et de 6 mm pour le Tecothane 1085A, l'évolution de comportement se stabilise. On confirme donc l'hypothèse selon laquelle l'évolution structurale ne résulte pas d'une simple scission de chaînes, et qu'alors, la masse moléculaire, mesurée suivant une procédure classique, n'est vraisemblablement pas l'indicateur le mieux adapté pour juger de son amplitude.

La prise en compte des conséquences de ces altérations rhéologiques sur les mécanismes principaux responsables du gonflement en sortie de filière d'extrusion permet alors d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux, en termes d'amplitude et de sens de

variation du gonflement, mais aussi, ce qui est relativement original, en termes de temps d'établissement. On confirme notamment que l'influence atypique du diamètre de la filière est directement liée à l'incidence de l'évolution structurale sur le couplage des mécanismes de recouvrance élastique de la déformation élongationnelle d'entrée et de relaxation de la première différence de contraintes normales générée par l'écoulement de cisaillement.

Différents modèles analytiques ont par ailleurs été testés. Qu'ils intègrent ou non les effets d'entrée, ils se sont révélés inadaptés à la prévision tant des ordres de grandeur des gonflements que de leurs sens de variation (atypiques ou non) en fonction des paramètres géométriques et technologiques, liés à l'évolution de structure pendant l'extrusion. Ils ne sont donc pas transposables au cas particulier étudié.

Enfin, l'analyse précise du procédé industriel complet (extrusion, étirage et refroidissement) a permis d'établir une corrélation entre les gonflements d'équilibre isotherme et instantané à l'air déterminés expérimentalement en laboratoire, et le post-retrait, donc la stabilité dimensionnelle, de profilés industriels. L'analyse menée précédemment a permis, dans tous les cas, d'interpréter l'incidence des paramètres géométriques et technologiques sur cette stabilité. Il s'avère, dans ce cas particulier que le paramètre géométrique est prépondérant. Il est essentiel, d'un point de vue pratique, de noter que l'étirage amplifie considérablement l'incidence des paramètres cités sur le post-retrait.

Ainsi, l'étude proposée ici tire son intérêt académique du nombre important de méthodes de caractérisation et de moyens de quantification originaux et complémentaires de gonflement en sortie de filière.

Elle tire son intérêt scientifique et industriel de l'évolution de structure subie pendant la transformation par les polyuréthanes thermoplastiques choisis, qui affecte très fortement leur comportement rhéologique et leur gonflement en sortie de filière d'extrusion en terme d'amplitude mais également de sens de variation en fonction des divers paramètres du procédé.

Son intérêt pratique est confirmé par la mise en évidence d'une corrélation entre l'évolution de structure, celle des paramètres rhéologiques, les amplitudes et sens de variation des gonflements mesurés en laboratoire et la stabilité dimensionnelle des profilés industriels.

On peut regretter cependant que :

- la nature exacte de l'évolution structurale n'ait pu, compte tenu des matériels disponibles, être explicitée. L'analyse et la compréhension des mécanismes de dégradation thermomécanique de ces polymères auraient en effet pu être utilisées pour en prévoir, a priori, les conséquences sur les gonflements et la stabilité dimensionnelle d'autres polyuréthanes non retenus ici, mais dont les applications pratiques sont tout aussi intéressantes et posent tout autant de problèmes en milieu industriel;

- la quantification précise du poids relatif des contraintes élongationnelles d'entrée d'une part, et l'évolution de structure d'autre part, sur le phénomène de gonflement en sortie de filière d'extrusion n'ait par été réalisée;

- les modèles analytiques testés, notamment celui de Seriai, n'aient pas été modifiés pour prendre en compte correctement les combinaisons des divers mécanismes classiques et atypiques mis en évidence par l'expérimentation. La mise au point, mais surtout la validation expérimentale les rendant aptes à servir d'outil fiable de prédiction serait d'intérêt industriel pratique évident.

Ces divers points, entre autres, pourraient avantageusement faire l'objet d'études ultérieures.

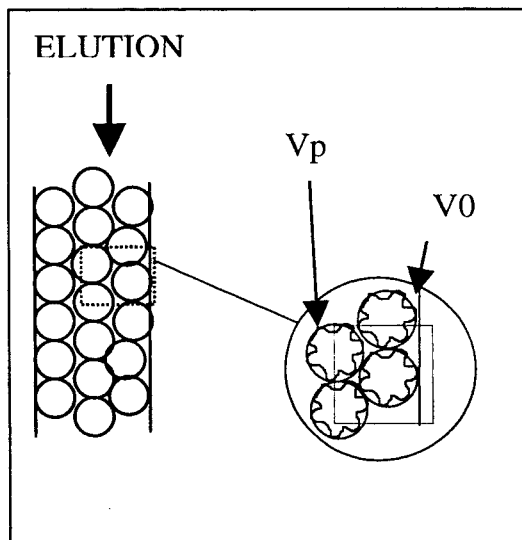
ANNEXES

ANNEXE 1

La GPC

La GPC ou Chromatographie par Perméation de Gel est une technique très utilisée dans les industries et les laboratoires de contrôle qualité ou de recherche. Elle permet la détermination de la distribution des masses moléculaires et de leurs moyennes.

La GPC est une méthode chromatographique en phase liquide particulière pour laquelle la phase stationnaire est un gel poreux réticulé soigneusement disposé dans la colonne chromatographique et gonflé par la phase mobile (le solvant). L'exclusion stérique est le mécanisme caractéristique du fractionnement des polymères par GPC. Son principe est fondé sur la rétention sélective des molécules en solution en fonction de leur taille suite à leur pénétration dans les pores de la phase stationnaire (cf. Figure A.1). Pour des raisons liées au mécanisme de rétention, la taille des pores est du même ordre de grandeur que celle des macromolécules, ce qui limite le diamètre des billes de gel à environ 10 microns. Les molécules les plus volumineuses (à forte masse moléculaire) ne pénètrent pas dans les pores : elles sont entraînées rapidement à même vitesse que l'éluant (le solvant). Au contraire, les petites molécules, insérées dans les pores, sont retardées, d'où un fractionnement par tamisage moléculaire [Campbell89].



Les macromolécules en solution sont définies par leur volume hydrodynamique V_H

- Si $V_H > V_p$: les macromolécules sont exclues du gel et éluées au volume mort
- Si $V_H < V_p$: les macromolécules transitent en plus par les pores du gel

L'appareillage utilisé est de marque Waters 150C+ équipé de deux colonnes emplies de styragel (gel de polystyrène). Les molécules de polyuréthane sont en solution dans du tétrahydrofurane.

*Figure A.1 : schéma d'une colonne de GPC
 V_0 : volume mort correspondant au solvant interstitiel autour des billes de gel
 V_p : volume poreux rempli de solvant.*

ANNEXE 2

L'analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle est une méthode calorimétrique permettant la détermination qualitative et quantitative des phénomènes thermiques accompagnant une transformation ou une évolution structurale du matériau.

L'appareil utilisé est un calorimètre différentiel à compensation de puissance (Perkin Elmer DSC 7). Il est constitué de deux fours contenant, l'un la référence, l'autre l'échantillon. Le système est divisé en deux boucles de régulation. L'une sert au contrôle de la vitesse prédéterminée. Lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (produit par une réaction dans l'échantillon), la seconde boucle permet d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. C'est le principe de compensation de puissance.

Un signal proportionnel à la masse de l'échantillon et à la différence entre les puissances fournies à l'échantillon et à la référence dH/dT est enregistré en fonction de la température moyenne de l'échantillon et de la référence.

L'abscisse des différents accidents thermiques observés permet de déterminer les températures caractéristiques des transitions du matériau. Par intégration des pics mesurés, on détermine les énergies engagées ou absorbées lors de ces transformations.

Un balayage permanent d'azote déshydraté est effectué pendant l'analyse.

ANNEXE 3

Analyse mécanique thermodynamique

Cet essai mécanique permet la mesure de la contrainte résultante développée par un échantillon soumis à une déformation oscillatoire, et constitue le moyen le plus sensible de mesure de la transition vitreuse et de la transition secondaire, dont la connaissance peut permettre d'identifier les points de fusion et les plages de température dans les matériaux solides. Ces transitions sont caractérisées par le module dynamique et par l'angle de perte. L'appareil utilisé est de marque Polymer Laboratories et sollicite l'échantillon en flexion trois points.

ANNEXE 4

Rhéomètre capillaire

L'appareillage se compose d'un réservoir de diamètre d , suivi d'une filière de rayon R et de longueur L et dans lequel coulisse un piston. Le polymère est introduit dans le réservoir et le tout est réglé à la température d'essai. On impose une vitesse de descente du piston constante et on mesure la pression à l'entrée du capillaire.

Dans un canal de section circulaire, sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, il s'établit un profil de vitesse lors de l'écoulement d'un liquide. La force visqueuse résistant au mouvement d'une colonne de fluide est égale à la force appliquée pour la déplacer dans la direction de l'écoulement. On a donc :

$$\tau = \frac{r \cdot \Delta P}{2L}$$

où ΔP est la perte de pression dans le capillaire et r le rayon de la colonne du fluide.

τ est la contrainte de cisaillement

La tension de cisaillement est dès lors nulle au centre du capillaire et tend vers une valeur maximum à la paroi du capillaire. La contrainte de cisaillement à la paroi, τ_w , caractérise généralement l'état de contrainte lors de l'écoulement capillaire :

$$\tau_w = \frac{R \cdot \Delta P}{2L}$$

Pour calculer la viscosité (η), on emploie couramment la vitesse de cisaillement à la paroi, $\dot{\gamma}_w$.

En supposant que l'écoulement est purement laminaire et qu'il n'y a pas de glissement en paroi, on établit une relation entre le débit volumique Q et la tension de cisaillement. Pour un fluide Newtonien, on a

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Pour des fluides non Newtoniens, Rabinovitch a obtenu une expression générale donnant la vitesse "réelle" de cisaillement à la paroi, par contraste avec la vitesse apparente de cisaillement à la paroi :

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3}{4} \dot{\gamma}_{wa} + \frac{1}{4} \dot{\gamma} \frac{d \log \dot{\gamma}_{wa}}{d \log \tau_w} \quad \text{avec} \quad \dot{\gamma}_{wa} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

ou encore avec n , indice d'écoulement égal à $\frac{d \log \tau_w}{d \log \dot{\gamma}_{wa}}$,

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_{wa}$$

qui donne la vitesse réelle de cisaillement en paroi à partir de la vitesse apparente. La quantité $(3n+1)/4n$ est appelée "correction de Rabinovitch".

Il reste à estimer la "tension réelle" de cisaillement à la paroi, τ_w .

Lorsque, dans le réservoir d'un rhéomètre, le polymère en fusion aborde l'entrée du capillaire, l'écoulement n'est pas toujours simplement convergent mais au contraire, cette région à l'entrée de la filière est, la plupart du temps le siège d'une intense activité. Ils s'y créent des courants secondaires et tourbillonnants entraînant une stagnation du fluide à cet endroit, tout comme si la filière se prolongeait vers l'intérieur du réservoir. La perte d'énergie visqueuse, qui se traduit par une chute de pression à l'entrée du capillaire, peut être considérée comme un accroissement de la longueur effective de la filière. Cette approche est celle de Bagley. L'extrapolation du graphe linéaire de la pression totale appliquée en fonction du rapport longueur sur rayon du capillaire, à vitesse de cisaillement constante, fournit le terme correctif qui est lu à l'intersection négative de l'abscisse. La tension réelle de cisaillement vaut alors [Leblanc74] :

$$\tau_w = \frac{\Delta P}{2(L/R + e)}$$

Cette correction est d'autant plus importante que le rapport l/r est faible. On l'appelle correction de Bagley. Elle est fonction du fluide et croît avec le gradient de vitesse. La viscosité réelle ou corrigée est alors déterminée comme le rapport de la contrainte de cisaillement à la paroi corrigée et du gradient de vitesse à la paroi corrigée :

$$\eta_{\text{corr}}(\dot{\gamma}_w) = \frac{\tau_{w\text{corr}}}{\dot{\gamma}_{w\text{corr}}} \quad \text{avec} \quad \tau_{w\text{corr}} = \frac{\Delta P}{2(L/R + e)} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_a \left[\frac{3n+1}{4n} \right]$$

ANNEXE 5

Le rhéomètre ARES

L'ARES, Système Rhéométrique Evolutif Avancé est le premier rhéomètre réellement modulaire conçu pour répondre aux besoins des laboratoires de recherche et développement sur les matériaux. Il s'agit d'un instrument personnalisé comportant un moteur, un capteur de couple et de force normale, et un système de contrôle de température. C'est un rhéomètre à déformation contrôlée, destiné à évaluer les propriétés viscoélastiques telles que la viscosité en cisaillement continu, la force normale, le module de cisaillement, la viscosité complexe, le module élastique, le module de viscosité et le facteur d'amortissement. Les rhéomètres à déformation imposée utilisent un moteur pour soumettre l'échantillon à une déformation et un capteur séparé (couple de 0,2 à 200 g.cm et force normale : 2 à 2000 g) pour mesurer la contrainte induite.

Ce système permet de tester le matériau dans de plus larges gammes de fréquences (10^{-5} à 10^2 rad/s) avec une meilleure sensibilité que les rhéomètres à contrainte imposée. Il permet également de travailler avec des amplitudes de déformations dynamiques beaucoup plus faibles. L'ARES peut effectuer des mesures en cisaillement continu, transitoire ou dynamique en utilisant des géométries à plateaux parallèles, à cône et plan, à cylindres coaxiaux, à torsion rectangulaire et autres. Son nouveau four à convection possède un double élément de chauffage avec un flux d'air en rotation opposée qui permet une large gamme de température (-150 à 600°C) ainsi qu'une stabilité thermique maximale. La vitesse de chauffage peut atteindre 60°C/mn.

•Plateaux parallèles

Pour une expérience de cisaillement en régime dynamique, l'échantillon est placé entre deux plateaux séparés par un entrefer. Le plateau supérieur est animé d'un mouvement oscillatoire et le plateau inférieur est relié à une cellule de mesure. Les enregistrements du couple et de l'angle de déphasage δ permettent le calcul de paramètres viscoélastiques tels que les modules de perte et de relaxation :

$$G'(w) = \frac{K.C}{\dot{\gamma}} \cdot \cos \delta \quad G''(w) = \frac{K.C}{\dot{\gamma}} \cdot \sin \delta \quad \gamma = \frac{\theta.R}{H}$$

γ : déformation (%)

ϑ : angle de cisaillement (rad)

H : entrefer (mm)

R : rayon des plateaux (mm)

K : constante dépendant de la géométrie des plateaux

w : fréquence de sollicitation

G' : module de conservation

G'' : module de perte

•Cône plan

Le taux de cisaillement étant hétérogène dans un rhéomètre outillé plan-plan (en plateaux parallèles, $\dot{\gamma}$ est nul au centre et maximum à la périphérie), il est préconisé d'utiliser un outillage cône-plan pour la mesure de contraintes normales.

En effet, celles-ci sont fonction de la vitesse de cisaillement. Si ce paramètre fluctue, la mesure de la force intègre toute la variation et est donc difficilement exploitable. Il est donc conseillé d'utiliser un outillage cône plan qui engendre un taux de cisaillement homogène dans l'entrefer.

L'échantillon est placé entre un cône d'angle α (avec α petit devant 1) et un plateau. Le plateau inférieur est animé d'un mouvement de rotation à vitesse constante. Le cône supérieur est relié à un capteur de force normale.

L'appareil mesure le couple tangentiel C , transmis au cône et la force normale F qui tend à écarter les plateaux. La force normale F permet d'accéder à la valeur de la première différence de contrainte normale (N_1) et le couple C à la contrainte de cisaillement τ :

$$\begin{array}{l} N_1 = \frac{2F}{\pi R^2} \\ \tau = \frac{3C}{2\pi R^3} \\ \dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \end{array}$$

R est le rayon du plateau en mm

Ω est la vitesse de rotation du plateau en rad/sec

Le détail des calculs n'est pas repris ici mais est détaillé dans l'ouvrage de Leblanc ou de Agassant [Leblanc96, Avenas96].

Ces mesures sont réalisées à faibles vitesses de cisaillement ($<10 \text{ s}^{-1}$).

Afin d'obtenir la viscosité à fort taux de cisaillement, l'utilisation d'un rhéomètre capillaire est conseillée [Leblanc96, Avenas96].

Les essais réalisés dans la suite de l'étude nécessitent majoritairement un équipement plan-plan. Seule les mesures de N_1 seront réalisées sur le rhéomètre outillé cône-plan.

Précision sur le mode "multiwave"

L'essai, beaucoup rapide dans la réalisation est cependant beaucoup plus délicat à mettre au point.

On y parvient en choisissant une fréquence fondamentale initiale et une déformation, plus des multiplicateurs d'harmoniques intégrales supplémentaires. Une forme d'onde

correspondante sera générée et l'échantillon sera soumis à l'essai sous ces fréquences superposées, en un temps légèrement supérieur au temps nécessaire pour la fréquence fondamentale seule. L'inconvénient d'un balayage à fréquences multiples simultanées est qu'il fournit des résultats moins fiables qu'un balayage en fréquence simple de part la rapidité d'exécution de l'essai.

ANNEXE 6

Méthode de mesure de la densité

Le montage expérimental représenté figure A.2 est constitué d'un récipient contenant un fluide caloporteur, d'une cuve métallique contenant le liquide d'immersion, d'une balance électronique, d'une potence métallique, d'une sonde thermique disposée à mi-hauteur de la cuve à 3 cm de la paroi, d'un agitateur assurant l'homogénéisation du liquide d'immersion, d'un porte éprouvette métallique en aluminium de 50 mm de diamètre perforé d'au moins 5 trous/cm² et enfin d'un liquide d'immersion de masse volumique connue.

Avant chaque série d'essais, il est recommandé de s'assurer :

- que le liquide d'immersion reste inerte vis à vis des éprouvettes;
- qu'il conserve ses principales propriétés physiques;
- que les éprouvettes ne subissent aucune modification physique ou chimique à la température de l'essai.

L'essai doit être validé sur trois éprouvettes d'au moins trois grammes se présentant sous la forme d'une plaque.

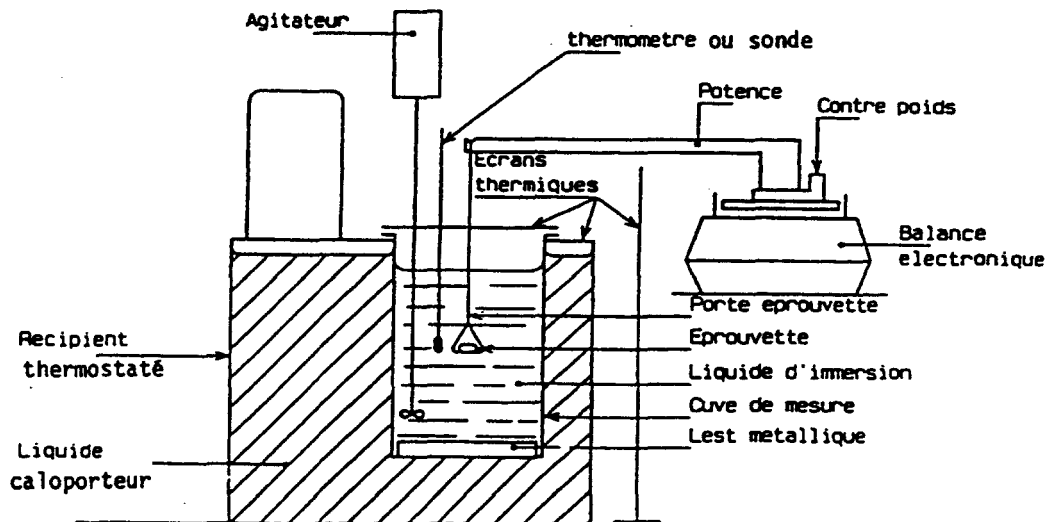


Figure A.2 : Montage expérimental de la méthode de détermination de la densité à température

Détermination de la masse volumique du liquide d'immersion à la température d'essai.

Après s'être assuré d'une bonne homogénéité de la température du fluide, une masse métallique (m_a) d'environ 50 g, de coefficient de dilatation cubique et de masse volumique

connus est pesée dans l'air. Sans agiter, la masse métallique est suspendue sous la potence, au milieu de la cuve et la descendre lentement dans le liquide d'immersion, en évitant d'entraîner des bulles d'air. Après 10 mn d'agitation, attendre 5 mn avant de relever l'indication de la balance. m_l représente la masse d'aluminium dans le fluide.

La formule suivante permet de calculer la masse volumique du liquide d'immersion :

$$\rho_l = \rho_m \cdot (m_a - m_l) / m_a$$

ρ_m représente la masse volumique en kg/m^3 du métal à la température d'essai choisie.

La figure A.3 représente la masse volumique du fluide utilisé sur une plage de température correspondant à nos essais.

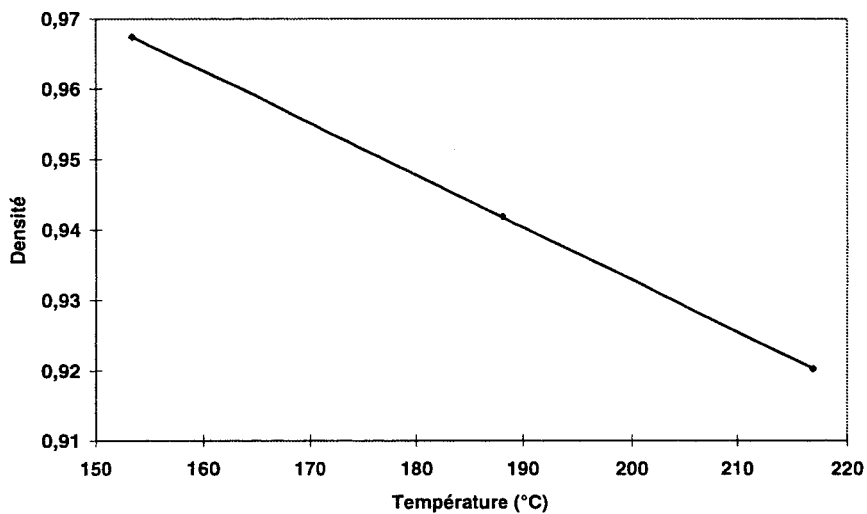


Figure A.3 : Evolution de la masse volumique du fluide en fonction de la température.

Description de l'essai

Lors de la manipulation, avant chaque relevé de masse, le processus d'homogénéisation de la température reste le même. Suite à 10 minutes d'agitation de l'huile seule, le mélangeur est stoppé afin de permettre une introduction correcte de l'objet à peser (le porte éprouvette puis l'ensemble éprouvette-porte-éprouvette). L'agitation est déclenchée de nouveau jusqu'au retour à la température d'essai. Afin de ne pas fausser la mesure de la masse par des mouvements de l'objet, l'agitation est supprimée. Une période de 2 minutes est considérée suffisante pour que les mouvements de l'huile disparaissent et la valeur de la masse indiquée par la balance peut être relevée.

Dans un premier temps, lorsque la température du liquide atteint la température d'essai choisie, le porte éprouvette est introduit au milieu de la cuve. Considérant le mode opératoire ci-dessus, l'objet est pesé puis retiré.

Dans un second temps, suivant le processus d'homogénéisation précédemment détaillé, l'ensemble éprouvette-porte-éprouvette est suspendu à la potence (en prenant soin de ne pas perdre de matière ni entraîner de bulle d'air) puis pesé dans le liquide d'immersion.

Calculs

La masse volumique du produit à la température d'essai se calcule ensuite au moyen de la formule :

$$\rho_T = \frac{m_E \cdot \rho_L}{m_E - (m_F - m_P)}$$

ρ_T est la masse volumique calculée du produit à la température d'essai, exprimé en kilogramme par mètre cube

ρ_L est la masse volumique du liquide d'immersion à la température d'essai exprimée en kilogramme par mètre cube

m_E est la masse en gramme de l'éprouvette dans l'air

m_P est la masse en gramme du porte éprouvette dans le liquide d'immersion

m_F est la masse en gramme de l'ensemble porte éprouvette-éprouvette dans le liquide d'immersion, à l'issue du temps de séjour.

ANNEXE 7

Plans d'expériences associés au polyéthylènes

L'emploi de plan d'expérience est particulièrement adapté pour résoudre des problèmes techniques où plusieurs paramètres peuvent avoir une influence. La méthodologie Taguchi, du nom de son inventeur permet, sans équivalent, d'atteindre une meilleure connaissance du système observé par un minimum d'essais et un maximum de précision. Cette méthode de plus en plus employée dans les domaines scientifiques et techniques permet de quantifier l'influence de chacun des paramètres grâce à une série d'essais programmés. Un plan d'expérience permet d'éviter toutes les combinaisons possibles des modalités des divers paramètres et donc de limiter le nombre d'essais. Cette méthode conduit à une interprétation rapide et sans équivoque des résultats des essais en fournissant un modèle expérimental d'un phénomène physique.

La table d'expérience

Toutes ces considérations prises en compte, la *table* $L_{27} (3^{13})$ utilisée par la méthodologie Taguchi correspond à notre demande. Les colonnes correspondent aux facteurs et les lignes aux différentes expériences à réaliser (cf. Tableau A.1). Le graphe linéaire associé (cf. Figure III.17, chapitre III) permet de mettre en évidence l'affectation des interactions (g-T, g-gamma, T-gamma) d'après la table des interactions de L_{27} . Les colonnes restantes permettent d'estimer l'erreur.

Expérience n°	Géométrie	Température	Gamma	Distance	Temp tête
1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2
3	1	1	3	3	3
4	1	2	1	2	2
5	1	2	2	3	3
6	1	2	3	1	1
7	1	3	1	3	3
8	1	3	2	1	1
9	1	3	3	2	2
10	2	1	1	2	3
11	2	1	2	3	1
12	2	1	3	1	2
13	2	2	1	3	1
14	2	2	2	1	2
15	2	2	3	2	3
16	2	3	1	1	2
17	2	3	2	2	3
18	2	3	3	3	1
19	3	1	1	3	2
20	3	1	2	1	3
21	3	1	3	2	1
22	3	2	1	1	3
23	3	2	2	2	1
24	3	2	3	3	2
25	3	3	1	2	1
26	3	3	2	3	2
27	3	3	3	1	3

Tableau A.1 : Matrice du plan d'expérience utilisé

Le modèle numérique

Les résultats issus de ces plans d'expériences permettent l'obtention de modèles numériques capables de prévoir le gonflement en fonction des paramètres influents étudiés.

Les modèles numériques, représentation simple des données, permettent de visualiser l'influence de chaque facteur et interaction sur la caractéristique étudiée. Il s'agit de comparer les variances réelles des coefficients du modèle aux variances de ces mêmes coefficients dans les hypothèses où les facteurs contrôlés sont sans effet. Cette méthode permet de scinder la variation, ou plutôt la dispersion de la caractéristique en deux parts :

- celle qui est imputable aux facteurs contrôlés;
- celle qui est imputable aux variations perturbatrices (erreur expérimentale) et à distinguer les variations significatives de celles qui ne le sont pas.

Le graphe linéaire associé au plan d'expérience donne la forme du modèle numérique suivant :

$$y = \bar{M} + [a_i]g + [b_j]T + [c_k]\dot{\gamma} + [d_l]D + [e_m]Tf + [\alpha_{ik}]g \cdot T + [\beta_{jk}]g \cdot \dot{\gamma} + [\gamma_{ij}]T \cdot g$$

- y est la réponse du plan
- M est la moyenne générale de toutes les réponses
- $[a_i], [b_j], [c_k], [d_l], [e_m]$ sont les matrices lignes correspondant respectivement aux effets des facteurs g, T, Gamma point, D et Tf.
- $[\alpha_{ik}], [\beta_{jk}], [\gamma_{ij}]$ sont les matrices 3*3 correspondant aux effets des interactions g.T, G.Gamma point, Gamma point. T.

Suite à la réalisation des essais, par le biais du modèle numérique, il est à présent possible de prévoir le gonflement issu de divers paramètres d'extrusion.

Modèle numérique du Pebd FC20 :

$$y = 1,4086 + [0,0270 \quad 0,036 \quad 0,009]g + [0,0429 \quad 0,0133 \quad -0,0562]T +$$

$$[-0,0042 \quad 0,009 \quad -0,0048]\dot{\gamma} + [-0,0593 \quad 0,0057 \quad 0,0536]d + [0,0001 \quad 0,0148 \quad -0,0150]Tf +$$

$$\begin{bmatrix} 0,033 & -0,004 & -0,029 \\ -0,0012 & 0,009 & -0,008 \\ -0,032 & -0,04 & 0,0375 \end{bmatrix} g \cdot T + \begin{bmatrix} 0,008 & -0,01 & 0,001 \\ -0,007 & 0,01 & -0,008 \\ -0,001 & -0,005 & 0,007 \end{bmatrix} T \cdot \dot{\gamma} + \begin{bmatrix} 0,001 & -0,004 & 0,002 \\ -0,002 & 0,021 & -0,018 \\ 0,0008 & -0,01 & 0,016 \end{bmatrix} g \cdot \dot{\gamma}$$

Modèle numérique du Pebd FL30 :

$$y = 1,4045 + [0,0171 \quad -0,0271 \quad 0,01]g + [0,0237 \quad 0,010 \quad -0,0342]T +$$

$$[0,0001 \quad -0,0009 \quad -0,0007]\dot{\gamma} + [-0,0344 \quad 0,0025 \quad 0,0318]d + [0,0004 \quad -0,0075 \quad -0,007]Tf +$$

$$\begin{bmatrix} -0,0036 & 0,012 & -0,009 \\ 0,0094 & -0,0112 & 0,001 \\ -0,0057 & -0,001 & 0,0075 \end{bmatrix} g \cdot T + \begin{bmatrix} 0,001 & -0,0002 & -0,001 \\ 0,001 & -0,0033 & 0,0017 \\ -0,0025 & 0,003 & -0,0004 \end{bmatrix} T \cdot \dot{\gamma} + \begin{bmatrix} 0,0030 & 0,0165 & -0,013 \\ 0,015 & -0,010 & -0,0045 \\ -0,012 & -0,005 & 0,018 \end{bmatrix} g \cdot \dot{\gamma}$$

Modèle numérique du Pebd FF20 :

$$y = 1,4242 + [0,0198 \quad -0,029 \quad 0,009]g + [0,010 \quad 0,001078 \quad -0,0113]T +$$

$$[-0,008 \quad -0,002 \quad 0,0010]\dot{\gamma} + [-0,075 \quad 0,020 \quad 0,055]d + [0,0058 \quad -0,0150 \quad 0,00917]Tf +$$

$$\begin{bmatrix} 0,0244 & -0,0148 & -0,0096 \\ -0,0257 & 0,0154 & 0,0102 \\ 0,00128 & -0,0006 & -0,0006 \end{bmatrix} g.T + \begin{bmatrix} 0,0185 & -0,0008 & -0,017 \\ 0,0141 & -0,026 & 0,01196 \\ -0,032 & 0,026 & -0,00048 \end{bmatrix} T.\dot{\gamma} + \begin{bmatrix} -0,003 & 0,0165 & -0,013 \\ 0,0155 & -0,010 & -0,004 \\ -0,0124 & -0,0056 & 0,005 \end{bmatrix} g.\dot{\gamma}$$

Modèle numérique du Pehd Boréalis 2490 :

$$y = 1,3238 + [0,051 \quad -0,015 \quad -0,0362]g + [0,012 \quad 0,00135 \quad -0,0136]T +$$

$$[-0,03 \quad -0,01 \quad 0,04]\dot{\gamma} + [-0,066 \quad -0,0026 \quad 0,069]d + [0,0016 \quad -0,0009 \quad -0,0006]Tf +$$

$$\begin{bmatrix} 0,0039 & -0,0018 & -0,0057 \\ 0,0015 & 0,00069 & -0,002 \\ -0,005 & -0,0024 & -0,0079 \end{bmatrix} g.T + \begin{bmatrix} 0,0057 & -0,000 & -0,0057 \\ -0,0001 & -0,0004 & -0,0005 \\ -0,00560 & 0,0003 & -0,0052 \end{bmatrix} T.\dot{\gamma} + \begin{bmatrix} -0,0026 & 0,0005 & 0,00210 \\ 0,0021 & 0,0018 & -0,0039 \\ 0,00056 & -0,0024 & 0,0018 \end{bmatrix} g.\dot{\gamma}$$

Les coefficients de Fisher-Snédecor et essais de validation

Si la valeur du F_{calc} est supérieure à la valeur critique au seuil choisi, le test est jugé statistiquement significatif, l'effet du facteur correspondant est alors mis en évidence. Sinon, il n'est pas utile de conserver dans le modèle ce facteur.

Les seuils de signification couramment choisis sont égaux à 5% (significatif) et 1% (très significatif).

Coefficients de Fisher-Snédecor du Riblène FC20

Paramètres	Facteurs	F calculé	F table		Incidence
			seuil 5%	seuil 1%	
param. actionneur	Géom	52	6,94	18	***
param. actionneur	Tex	42	6,94	18	***
param. actionneur	gamma point	1,5	6,94	18	
param. actionneur	D	52	6,94	18	***
param. actionneur	Ttête	3,6	6,94	18	
Interaction	Géom-gamma point	2	6,39	15,96	
Interaction	Tex-Gamma point	1	6,39	15,96	
Interaction	Géom-TeX	6	6,39	15,96	

Tableau A.2 : Valeurs des coefficients de Fisher-Snédecor du Riblène FC20.

L'objectif de l'essai de confirmation est de vérifier que les résultats sont conformes à prévision du modèle. En cas d'écart, les causes peuvent être : des erreurs de calculs dans le modèle, des erreurs dans la conduite des expériences, des facteurs influents non pris en compte dans le plan ou des interactions fortes non retenues dans le plan.

Ci-dessous sont listées les conditions d'extrusion et de mesure utilisées pour l'essai de validation du Pebd FC20 :

- *Géométrie* : filière 3 mm, longueur 33 mm, diamètre 5 mm
- *Température d'extrusion* : le profil 2
- *Vitesse de cisaillement* : 120 rpm
- *Distance de mesure* : 6 cm

Dans ces conditions, le gonflement mesuré est de 1,526; l'écart type de mesure et de process étant de 0,04. Or, le gonflement calculé par le modèle numérique est de 1,56. Le résultat est conforme à la prévision du modèle.

Coefficients de Fisher-Snédecor du Riblène FL30

Paramètres	Facteurs	F calculé	F table		Incidence
			seuil 5%	seuil 1%	
param. actionneur	Géom	10	6.94	18	**
param. actionneur	Tex	9.3	6.94	18	**
param. actionneur	gamma point	1E-02	6.94	18	
param. actionneur	D	12	6.94	18	**
param. actionneur	Ttête	0.5	6.94	18	
Interaction	Géom-gamma point	0.5	6.39	15.96	
Interaction	Tex-Gamma point	1.2	6.39	15.96	
Interaction	Géom-TEX	0.03	6.39	15.96	

Tableau A.3 : Valeurs des coefficients de Fisher-Snédecor du FL30.

Un essai de confirmation réalisé dans les conditions suivantes :

- *Géométrie* : longueur 33 mm, diamètre 3 mm
- *Température d'extrusion* : le profil 2
- *Vitesse de cisaillement* : 41 rpm
- *Distance de mesure* : 2 cm
- **B_{exp} mesuré = 1,37 / B calculé = 1,39**

semble indiquer un résultat conforme à la prévision du modèle.

Coefficients de Fisher-Snédecor du Riblène FF20

Paramètres	Facteurs	F calculé	F table		Incidence
			seuil 5%	seuil 1%	
Param. actionneur	Géom	52	6,94	18	***
Param. actionneur	Tex	3	6,94	18	**
Param. actionneur	gamma point	6.1	6,94	18	
Param. actionneur	D	118.5	6,94	18	***
Param. actionneur	Ttête	3.9	6,94	18	
Interaction	Géom-gamma point	3.5	6,39	15,96	
Interaction	Tex-Gamma point	2.6	6,39	15,96	
Interaction	Géom-Tex	6.5	6,39	15,96	

Tableau A.4 : Valeur des coefficients de Fisher Snédecor du FF20.

Ci-dessous sont listées les conditions d'extrusion et de mesure utilisées pour l'essai de validation:

- *Géométrie* : longueur 33 mm, diamètre 5 mm
- *Température d'extrusion* : le profil 3
- *Vitesse de cisaillement* : 105 rpm
- *Distance de mesure* : 2 cm

Dans ces conditions, le gonflement mesuré est de 1,40, le gonflement mesuré étant de 1,36, le modèle est valide.

Coefficients de Fisher-Snédecor du Boréal 2490

Paramètres	Facteurs	F calculé	F table		Incidence
			seuil 5%	seuil 1%	
Param. actionneur	Géom	853	6,94	18	***
Param. actionneur	Tex	6.5	6,94	18	
Param. actionneur	gamma point	1	6,94	18	
Param. actionneur	D	1906	6,94	18	***
Param. actionneur	Ttête	1	6,94	18	
Interaction	Géom-gamma point	5.4	6,39	15,96	
Interaction	Tex-Gamma point	1.5	6,39	15,96	
Interaction	Géom-Tex	4.2	6,39	15,96	

Tableau A.5 : Valeurs des coefficients de Fisher-Snédecor du Borealis 2490.

L'essai de confirmation (*Géométrie* : longueur 33 mm, diamètre 5 mm / *Température d'extrusion* : le profil 3 / *Vitesse de cisaillement* : 82 rpm / *Distance de mesure* : 2 cm) induit un gonflement expérimental de 1,21. Le gonflement calculé étant de 1,20, le modèle est correct.

ANNEXE 8

La spectrométrie infra-rouge

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse privilégiée pour l'étude des polymères pour sa capacité à fournir des informations sur :

- la nature chimique en identifiant les différents groupes d'atomes;
- la concentration et le nature des adjuvants;
- la morphologie (cristallinité, orientation).

Le spectre d'absorption des polymères dans le domaine infrarouge de longueur d'onde comprise entre 2 et 50 μm (soit entre 5000 et 20 cm^{-1}) est un spectre de vibration.

L'absorption du rayonnement électromagnétique est liée à deux conditions :

- l'existence d'une condition de résonance entre la différence d'énergie niveaux fondamental-excité et l'énergie du photon;
- une règle de sélection qui implique l'existence d'un moment de transition $\vec{\mu}$ tel que la probabilité d'absorption est proportionnelle à $(\vec{\mu} \cdot \vec{E})^2$ où \vec{E} est le vecteur électrique de l'onde électromagnétique.

Ainsi un pic d'absorption caractérise l'énergie de la transition liée à la fréquence λ , mais aussi une absorbance (A) donnée par l'intensité I et qui est proportionnelle au carré du moment de transition tel que : $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$

A chaque pic, bande ou épaulement, on peut attribuer un mode de vibration d'un groupe d'atomes particuliers. La complexité du spectre dépend de celle du motif structural de base du polymère.

L'appareillage utilisé est du type Perkin Elmer 1720.

ANNEXE 9

Viscosimétrie en solution

L'indice de viscosité des polyuréthanes a été déterminé par viscosimétrie en solution suivant la procédure inspirée de la norme NFT51-061. Le solvant utilisé est le Tetrahydrofurane. La température d'essai est de 60°C.

Placé dans une enceinte thermorégulée, un viscosimètre à tube capillaire permet de mesurer les vitesses d'écoulement, d'une part d'un volume déterminé de solvant pur, et d'autre part, du même volume de la solution soumise à l'essai.

Selon la formule de Poiseuille, la viscosité d'un liquide soumis à cet essai est proportionnelle à son temps d'écoulement à travers le tube capillaire. Le rapport des viscosités η/η_0 , de la solution et du solvant est donc égal au rapport des temps d'écoulement t/t_0 de ces

liquides et l'indice de viscosité est donné par la formule : $\frac{\left(\frac{t}{t_0} - 1\right)}{C}$ dans laquelle C est la concentration de la solution en grammes de résine par millilitre de solvant.

Afin de ne pas modifier les temps d'écoulement engendrés par de faibles traces d'impuretés, il convient d'employer un solvant très pur et de filtrer les solutions.

ANNEXE 10

Temps de résidence

Le volume de polymère dans l'extrudeuse est déterminé par la relation : [Rauwendaal90]

$$\text{VOLUME} = \left[\frac{\pi}{4} (D^2 - d^2) - \frac{e \cdot h}{\sin \theta} \right] \cdot L$$

D : diamètre de la vis

d : diamètre à fond de filet

e : épaisseur du filet

h : hauteur du filet

θ : angle du filet

L'ensemble de ces caractéristiques est détaillé figure A.4.

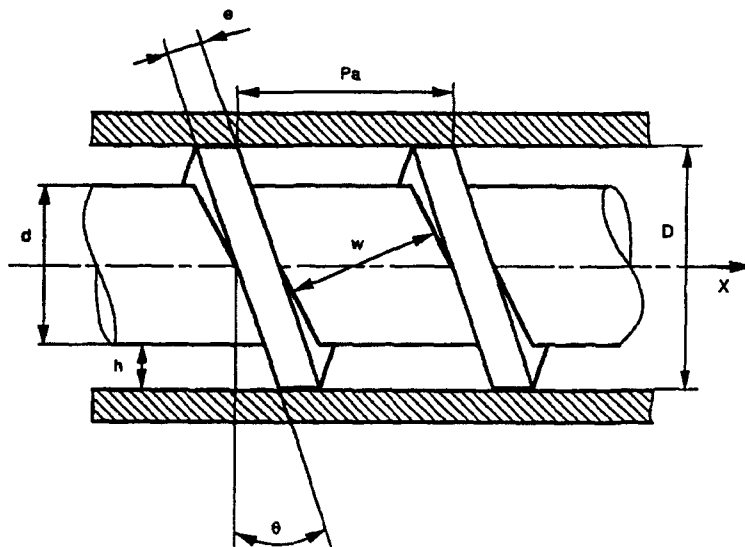


Figure A.4 : Caractéristiques d'une vis d'extrudeuse.

Les caractéristiques de la vis de l'étude sont les suivantes :

D (cm)	d (cm)	e (cm)	h (cm)	L (cm)	θ (°)
1,905	1,143	0,317	0,381	47,62	20

Le volume de polymère dans la vis est alors de 70 cm^3 .

Nos précédentes mesures permettent d'associer à chaque filière (par le biais des courbes $\dot{\gamma}_{\text{filière paroi}} = f(\text{vitesse de vis})$), une vitesse de cisaillement réelle en paroi à une vitesse de vis en tour/mn (ou rpm). La vitesse de cisaillement réelle en paroi dans la filière étant fixée à 7 s^{-1} , la vitesse de vis est aussitôt déterminée pour chaque filière.

Le débit généré en sortie de vis par cette vitesse de vis peut alors être obtenu par le biais de la courbe $Q = f(V)$ (cf. Figure A.5). Il est alors possible de calculer le temps de résidence du polymère dans la vis.

Le débit de la vis est mesuré sur extrudeuse. Les temps de résidence dans la vis sont représentés figure A.5 en fonction de la vitesse de vis.

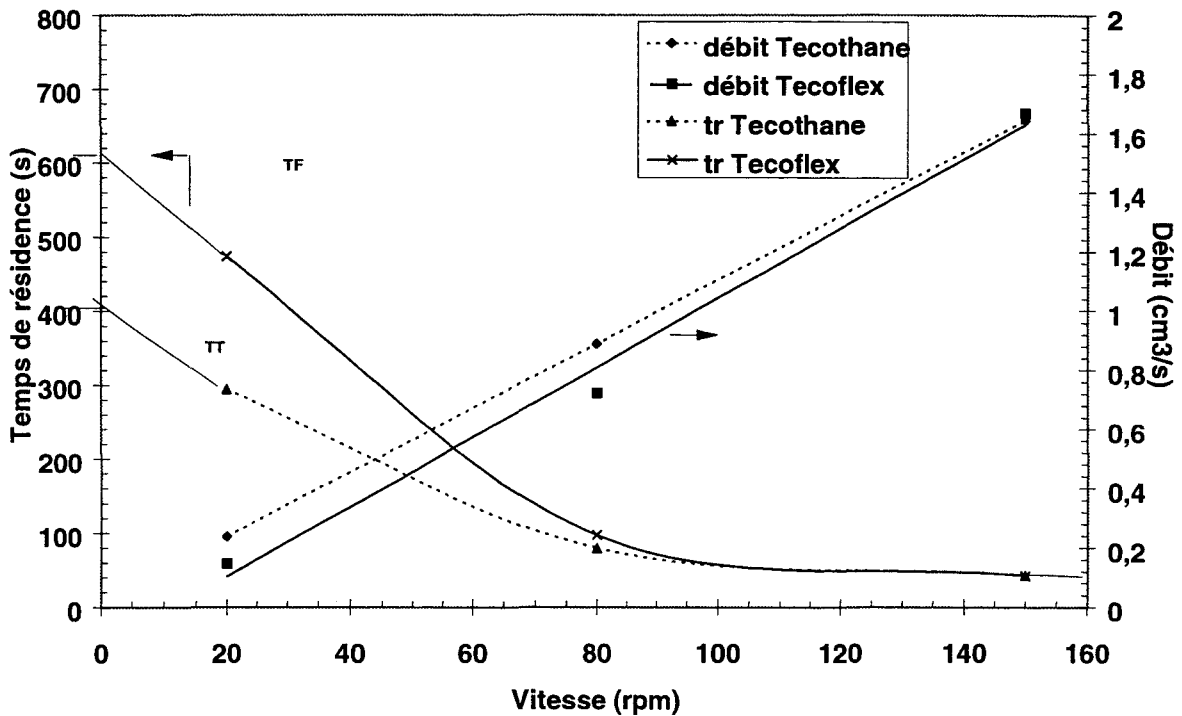
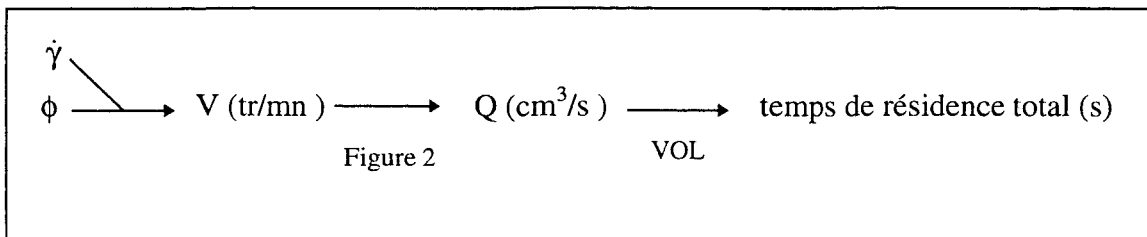


Figure A.5 : Débit volumique de la vis et temps de résidence du polymère dans la vis en fonction de la vitesse de vis pour le Tecothane et le Tecoflex.



ANNEXE 11

Modèle de Gibson [Gibson 88]

Considérons le cas d'un convergent axisymétrique d'angle supérieur à 10° , pour lequel la composante élongationnelle ne peut être négligée. La difficulté de l'analyse rhéologique relève évidemment de la superposition des composantes de cisaillement et d'extension dont les importances relatives dépendent de la géométrie (c'est-à-dire essentiellement l'angle du convergent), du débit et des propriétés rhéologiques du fluide considéré. N_i la contrainte, ni la vitesse de déformation ne peuvent être calculées précisément en fonction de la position, à partir des mesures de pression et de débit effectuées, car les limites des domaines où s'exercent les deux composantes de l'écoulement sont a priori inconnues. Dans de telles conditions, on ne pourra au mieux calculer que des quantités moyennes [Leblanc96].

A priori, la chute de pression totale dans le convergent est constituée de deux termes :

$$\Delta P = P_s + P_e$$

où P_s et P_e sont les contributions de cisaillement et d'extension respectivement. L'analyse revient donc à établir les expressions correctes pour ces deux contributions.

Il existe quelques modèles permettant l'obtention de cette contrainte élongationnelle. Certains [Cogswell70, Gibson88, Leblanc96], fondés sur une résolution en coordonnées cylindriques, perdent leur validité aux grands angles, compte tenu de leurs hypothèses simplificatrices. Ainsi, un système de coordonnées sphériques permet une description beaucoup plus réaliste du tenseur des contraintes dans le cas d'une géométrie axisymétrique (cf. Figure A.6).

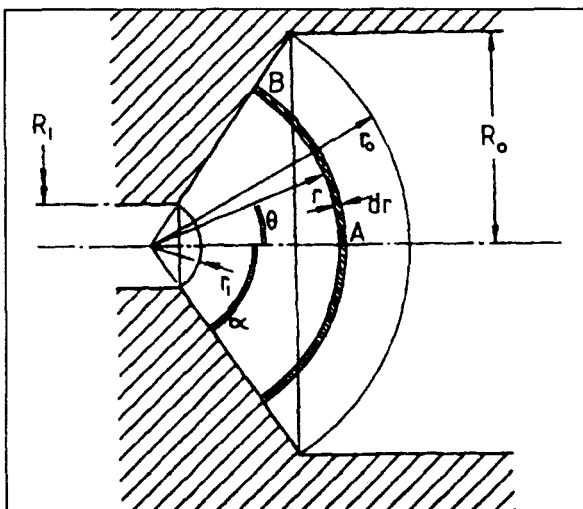


Figure A.6 : Géométrie d'entrée d'une filière et nomenclature associée en coordonnées sphériques.

Le modèle d'écoulement à l'entrée d'une filière, développé par Gibson [Gibson88], permet d'évaluer les propriétés élongationnelles du polymère.

La perte de pression, ΔP , dans la région d'entrée de la filière se calcule d'après la correction de Bagley. ΔP est alors scindée en deux contributions dues aux déformations de cisaillement et d'élongation.

L'ensemble des calculs détaillé dans l'ouvrage de Gibson, conduit aux composantes élongationnelle et de cisaillement suivantes :

$$P_e = K_e \bar{\dot{\epsilon}}_1^n \left\{ \frac{2}{3n} \left[1 - \left(\frac{R_1}{R_0} \right)^{3n} \right] \cdot \left(\frac{(\sin \alpha (1 + \cos \alpha))}{4} \right)^n + \frac{\phi(n, \alpha)}{4} \right\} \quad (1)$$

et

$$P_s = \frac{2K_s \dot{\gamma}_A \sin^{3m} \alpha}{3m\alpha^{1+3m}} \left[\frac{1+3m}{4m} \right]^m \left[1 - \left(\frac{R_1}{R_0} \right)^{3m} \right] \quad (2)$$

R_1 représente le rayon de la filière et R_0 , le rayon du réservoir.

α représente le demi-angle de la filière.

La quantité $\phi(n, \alpha)$ est donnée par l'intégrale $\phi(n, \alpha) = \int_0^\alpha (1 + \cos \beta)^{n-1} (\sin \beta)^{n+1} \partial \beta$ et

doit être évaluée numériquement. Φ est une contribution à la perte de charge supplémentaire située entre l'entrée du capillaire ($r=0$) et les limites de l'intégration sphérique (correspond à r_1). En effet, l'intégration de la perte de charge extensionnelle est réalisée en coordonnées sphériques dans un premier temps de r_1 à r_0 , qui correspond à la perte de charge entre r_1 et r_0 . En d'autres termes, la perte de charge entre $r = 0$ et r_1 n'est pas prise en compte. Gibson montre en effet que cette correction est la suivante :

$$P'_e = K_e \cdot \bar{\dot{\epsilon}}_1^n \cdot \left\{ \frac{\phi(\alpha, n)}{4} \right\}$$

L'auteur fournit diverses valeurs de l'intégrale en fonction de l'indice de pseudoplasticité et de l'angle d'entrée de la filière.

K_s et K_e sont respectivement l'indice de consistance (en cisaillement) et le coefficient d'extensibilité.

m et n sont respectivement l'indice d'écoulement et l'indice d'extensibilité. Par analogie avec la loi puissance, on peut proposer : $\sigma_e = K_e \cdot \dot{\epsilon}^n$

La composante élongationnelle P_e s'obtient en soustrayant la composante de cisaillement calculée d'après l'équation (2) à la chute de pression d'entrée ΔP , mesurée expérimentalement. Si en première approximation, on admet que l'indice d'extensibilité m est égal à l'indice d'écoulement n , la valeur maximale de la contrainte élongationnelle est obtenue d'après l'équation (1) :

$$\bar{\sigma}_e = \frac{P_e}{\frac{2}{3n} \left[1 - \left(\frac{R_1}{R_0} \right)^{3n} \right] \cdot \left(\frac{(\sin \alpha (1 + \cos \alpha))}{4} \right)^n + \frac{\phi(n, \alpha)}{4}} \quad (3)$$

La courbe de Bagley est obtenue directement sur extrudeuse en utilisant des filières de longueur 33, 43 et 53 mm, de diamètre constant, $\alpha = 60^\circ$. La pression obtenue par extrapolation pour un rapport $\frac{L}{D} = 0$ correspond à la chute de pression qui intervient à l'entrée et à la sortie du convergent (cf. Figure A.7).

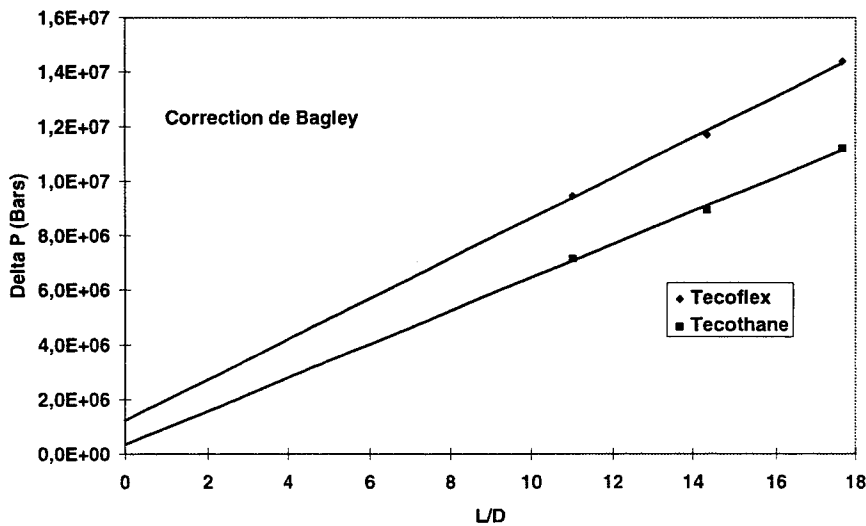


Figure A.7 : Mesure de perte de charges de filières de diamètre 3 mm pour le Tecoflex et le Tecothane à $7s^{-1}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [**Abu-zeid83**], Abu-zeid M.E., Nofal E.E., Abdul-rasoul F.A., Marafi M.A., Mahmoud G.S. and Ledwith A., *Photoacoustic Study of Thermal Degradation of Polyurethane*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28, (1983), p. 2317-2324.
- [**Ajroldi78**], Ajroldi G., *Determination of rheological parameters, Extrusion experiments*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 18, n° 10, (1978) p. 1084-1094.
- [**Agarwal78**], Agarwal P.K., Bagley E.B., Hill C.T., *Viscosity, modulus and die swell of glass bead filled Polystyrene-Acrylonitrile Copolymer*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 18, n°4, (1978), p. 282-287.
- [**Aggarwal84**], Aggarwal S.L. (Ed.), *Block polymers*, Plenum, New York, (1984).
- [**Avenas96**], Avenas P., Agassant J.F., Sergent J.Ph., *La mise en forme des matières plastiques*, Edition Tech&Doc. Lavoisier, Paris (1996).
- [**Bagley63**], Bagley E.B., Storey S.H. and West D.C., *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 7, (1963), p. 1661.
- [**Bagley70**], Bagley E.B. and Duffey H.J., *Recoverable Shear Strain and the Barus Effect in Polymer Extrusion*, *Transaction of the society of rheology*, , Vol. 14, n°4, (1970), p. 545-553.
- [**Baker93**], Baker E., Rudin A., Schreiber H.P., El-kindi M., *The effect of processing on rheological and molecular characteristic of a low-density polyethylene*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 33, n° 7, (1993), p. 377-382.
- [**Benoît70**], Benoît H., Berlot R., *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires. Propriétés physiques des polymères .Mise en oeuvre, Groupe français d'études et d'applications des polymères*, (1970).
- [**Brown88**], Brown D.L., *Custom-made aliphatic polyurethanes for medical use*, présenté à : *Medical Plastics '88 Conference*, United Kingdom, September 8, 1988.
- [**Campbell89**], Campbell D. and White J.R., *Polymer characterization (Physical techniques)*, Ed. Chapman & Hall, London, (1989).
- [**Carreau92**], Carreau P.J., Lafleur P.G., Huneault M.A., Gupta V.P., *Extrudate swell of rigid PVC compounds*, *Processing Xith International conference on rheology*, Vol. 11, (1992), p. 330-332.
- [**Chrétien90**], Chrétien G., Hachat D., *Initiation aux plastiques et aux composites*, édition Tec et Doc, (1990).
- [**Cogswell70**], Cogswell F.N., *Large elastic deformations in polymer melts*, *Plastics and Polymers*, Vol 38, (1970), p. 391-394.
- [**Cogswell80**], Cogswell F.N., *Converging flow of polymer melts in extrusion dies*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 12, n° 1, (1980), p. 64-73.

- [Colin85], Colin S. Amsden, *Rhéomètre capillaire à laser, Caoutchoucs et Plastiques*, Vol. 12, n° 654, (1985).
- [Couarraze83], Couarraze G. et Grossiord J.L., *Initiation à la rhéologie*, Ed. Technique et Documentation (Lavoisier), (1983).
- [Delbarre91], Delbarre P., *Précision et stabilité dimensionnelles des thermoplastiques injectés*, Thèse de l'Université de Lille, (1991).
- [Demay92], Demay Y., Caremoli J.M., Agassant J.F., *Le gonflement en sortie de filière, Theoretical and Applied Rheology*, (1992).
- [Deterre97], Deterre R., Froyer G., *Introduction aux matériaux polymères*, Editions Tec&Doc, (1997).
- [Diraddo92], DiRaddo R.W. and Garcia-Rejon A., *Non contact measurement of parison thickness profiles affected by swell and sag in continuous extrusion blow molding*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 32, n° 19, (1992), p. 1401-1410.
- [Diraddo93], DiRaddo R.W., Dubé F.A., Garcia-Rejon.A, *Multilayer annular flow of a recycled/virgin material combination*, *International conférence on composite materials and energy*, (1993), p. 432-438.
- [Duveau91], Duveau H., *Amélioration d'un processus de fabrication de filets en matière thermoplastique*, Thèse de l'Université de Lille, (1991).
- [Eckstein94], Eckstein Y. and Jackson R.L., *The Effect of Material Properties on Thermoformability of Thermoplastic Polyurethane Elastomers*, *35th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference*, (1994), p. 68-73.
- [Eggen94], Eggen S., *On line measurement of parison geometry during extrusion blow mouldin*, *Abstracts of the Polymer Processing Society Tenth Annual Meeting*, (1994), p. 296-297.
- [Eggen96a], Eggen S. and Sommerfeldt A., *On-line measurement of parison geometry during blow molding: parison swelling for three high-density polyethylenes with different molecular weights and molecular weight distributions*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, n°3, (1996), p. 336-346.
- [Eggen96b], Eggen S. and Hinrichsen E.L., *Swell and Distorsions of High Density Polyethylene Extruded through capillary Dies*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, n°3, (1996), p. 410-424.
- [Eisenbach95], Eisenbach C.D. and Stadler E., *Dynamic mechanical properties of polyether-urthane elastomers with chain-extended or chain-folded molecularly uniform poly(N-alkylurethane) hard segment domains*, *Colloid Polym. Sci.*, Vol. 273, (1995), p. 352-358.
- [Ferry61], Ferry J.D., *Viscoelastic properties of polymers*, Ed. Wiley, New York, (1961).

- [**Fleissner73**], Fleissner M., *Die Schwellrate von Polyäthyllenschmelzen in Relation zu molekularen Parametern, Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 33, n°486, (1973), p. 75-87.
- [**Frontini93**], Frontini P.M., Rink M. and Pavan A., *Development of Polyurethane Engineering Thermoplastics. II. Structure and Properties, Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 48, (1993), p. 2023-2032.
- [**Garcia81**], Garcia-Rejon A., Dealy J.M., Kamal M.R., *Rheological comparison of four blow molding resins, The canadian journal of chemical engineering*, Vol 59, (1981), p. 76-81.
- [**Garcia82**], Garcia-Rejon A., Dealy J.M., *Swell of extrudate from an annular die, Polymer Engineering and Science*, Vol. 22, n° 3, (1982), p. 158-165.
- [**Garcia86**], Garcia-Rejon A., Alvarez C., *Mechanical and flow properties of HDPE/LDPE blends, ANTEC '89*, (1986), p. 480-485.
- [**Garcia92**], Garcia-Rejon A., Diraddo R.W., *Swell and sag during the paraison formation stage of the blow moulding process and its relationship with wall thickness distribution in the final object, Proceeding XIth International conference on rheology*, (1992), p. 345-347
- [**Garcia94**], Garcia-Rejon A., *Blow moulding process modeling and optimization, PPS10, Akron, Ohio*, (1994), p. 303-304.
- [**Georgacopoulos87**], Georgacopoulos C., *Thermoplastic Polyurethane/Rubber Blends, ANTEC '87*, (1987), p. 1375-1378.
- [**Ghijssels94**], Ghijssels A., De Clippeleir J., *Melt strength behaviour of polypropylènes, International Polymer Processing IX*, Vol. 3, (1994), p. 252-257.
- [**Gibson82**], Gibson P.E., Vallance M.A. and Cooper S.L., *Developments in block copolymers*, Ed. Goodman I., Appl. Sci. Ser., London: Elsevier, (1982).
- [**Gibson88**], Gibson A.G., *Converging dies*, in *Rheological measurement (chap. 3)*, Ed. Collyer A.A. and Clegg D.W., Elsevier Applied Science, London, (1988).
- [**Gogolewski89**], Gogolewski S., *Molecular stability of biomedical polyurethanes*, Genève, Suisse, (1989), p. 14.1-14.22.
- [**Gomez86**], Gomez I.L., *Assessing the processibility of rigid PVC*, *Plastics compounding*, (1986), p. 28-38.
- [**Graessley70**], Graessley W.M., Glasscock S.D., Crawley E.L., *Die swell in molten polymers, Transactions of the Society of rheology*, Vol. 14, n° 4, (1970), p. 519-544.
- [**Grassie78**], Grassie N. and Zulfiqar M., *Thermal Degradation of the Polyurethane from 1,4-Butanediol and Methyl Bis(4-Phenyl Isocyanate)*, *Journal of Polymer Science*, Vol. 16, (1978), p. 1563-1574.

- [Grassie79], Grassie N. and Zulfiqar M., *The effect of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of a polyurethane*, in *Development in Polymer Stabilization*, Ed. Scott G., Applied Science, London, (1979), p. 197-216.
- [Grassie80a], Grassie N. and MacKerron D., *Synthesis of a series of polyurethanes containing phosphorus*, *European Polymer Journal*, Vol. 16, (1980), p. 113-116.
- [Grassie80b], Grassie N., Zulfiqar M. and Guy M.I., *Thermal Degradation of a Series of Polyester Polyurethanes*, *Journal of Polymer Science*, Vol. 18, (1980), p. 265-274.
- [Guillet91], Guillet J. and Seriai M., *Quantitative evaluation of extrudate swell from viscoelastic properties of PS*, *Rheologica Acta*, Vol. 30 (1991) p.540-548.
- [Guiot98], Guiot O., *Réticulation sous faisceau d'électrons de films de polyéthylène bi-orientés*, Thèse en cours, Université de Lille.
- [Haken85], Haken J.K., Burford R.P. and Vimalasiri P.A.D.T., *Chromatographic analysis of thermoplastic, medical-grade, polyether-based polyurethane elastomers*, *Journal of Chromatography*, Vol. 349, (1985), p. 347-356.
- [Hamielec83], Hamielec and Vlachopoulos J., *Influence of long chain branching on extrudate swell of low-density polyethylenes*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28, (1983), p. 2389-2392.
- [Han76], Han C.D., *Flow of viscoelastic fluids through of rectangular duct*, *AIChE Journal*, Vol. 17, n° 6, (1976), p. 1418-1426.
- [Haponiuk90], Haponiuk J.T., Balas A. and Kawka T., *Application of the DSC analysis of thermoplastic polyurethane elastomers to a comparative study of their technological properties*, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 36, (1990), p. 2249-2252.
- [Henderson86], Henderson A.M., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 31, (1986), p. 353-365.
- [Henze73], Henze E., Wu W., *Variables affecting parison diameter swell and their correlation with rheological parameters*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 13, n° 2, (1973), p. 153-159.
- [Hepburn83], Hepburn C., *Polyurethane Elastomers*, Applied Science Publishers (1983).
- [Hewitt97], Hewitt L.E., *Moldability and thermal behavior of estane thermoplastic polyurethanes*, BFGoodrich Company-Chemical Group, Avon Lake Technical Center, Ohio 44012, USA (1997).
- [Hinrichsen94], Hinrichsen E.L., Eggen S., *The effect of different deformation mechanisms on extrudate swell and extrudate distortion during extrusion of HDPE*, *Abstracts of the Polymer Processing Society Tenth Annual Meeting Akron USA, april 5-8, (1994)*, p. 14-15.

- [**Huang80**], Huang D., White J.L., *Experimental and theoretical investigation of extrudate swell of polymer melts from small (length)/(cross section) ratio split and capillary dies*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 20, n° 3, (1980), p. 182-189.
- [**Huneault90**], Huneault M.A., Lafleur P.G., Carreau P.J., *Extrudate swell and drawdown effects on extruded profile dimensions and shape*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 30, n° 23, (1990), p. 1544-1550.
- [**Huneault92**], Huneault M.A., Lafleur P.G., Carreau P.J., *Extrudate swelling and viscoelasticity of rigid PVC compounds*, *Journal of Vinyl Technology*, Vol. 14, n° 4, (1992), p. 175-181.
- [**Kaiser91**], Kaiser, PhD Dissertation, I.K.T. Universität Stuttgart, Germany (1991).
- [**Kalyon80**], Kalyon D.M., Kamal M.R., *The dynamics of parison development in blow moulding*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 20, n° 12, (1980), p. 773-777.
- [**Kalyon86**], Kalyon D.M., Kamal M.R., *An experimental investigation of capillary extrudate swell in relation to parison swell behavior in blow molding*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 26, n° 7, (1986), p. 508-516.
- [**Kamal81**], Kamal M.R., Tan V., Kalyon D., *Measurement and calculation of parison dimensions and bottle thickness distribution during blow molding*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 21, n° 6, (1981), p. 331-338.
- [**KIM95**], Kim B.S., *Modélisation du gonflement des polymères fondus en sortie de filière*, Thèse de l'Université de Saint-Etienne, (1995).
- [**Koopmans88**], Koopmans R.J., *Die swell .Molecular structure. Model for linear polyethylene*, *Polymer Journal of Polymer and Science*, Part A : Polymer Chemistry, Vol. 26, (1988), p. 1157-1164.
- [**Koopmans92**], Koopmans R.J., *Extrudate swell of high density polyethylene. Part I Aspect of molecular structure and rheological characterisation methods. Part II: Time dependence and effects of cooling and sagging. Part III: Extrusion blow molding die geometry eff*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 32, n° 23, (1992), p. 1741-1764.
- [**Kutty91**], Kutty S.K.N., De P.P. and Nando G.B., *Rheology of short Kevlar fibre-reinforced thermoplastic polyurethane*, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, Vol. 15, n° 1, (1991), p. 23-29.
- [**Lafranche96**], Lafranche E., *Influence du couplage des orientations et des contraintes internes sur la stabilité dimensionnelle des pièces injectées*, Thèse de l'Université de Lille, (1995).
- [**Lawandy92**], Lawandy S.N., Abd-El-Zaher N., *Molecular weight distribution of thermoplastic polyurethane by gel permeation chromatography*, *Journal of Elastomers and Plastics*, Vol. 24, (1992), p. 383-388.

- [Leblanc74], Leblanc J., *Rhéologie expérimentale des polymères à l'état fondu*, Ed. Cebedoc, Liège (1974).
- [Leblanc96], Leblanc J., *Rhéologie des élastomères*, Ed. Artel, Paris (1996).
- [Lemm84], Lemm W., *Biodegradation of polyurethanes, Polyurethanes in Biomedical Engineering*, (1984), p. 103-108.
- [Macosko94], Macosko C.W., *Rheology : principles, measurements, and applications*, VCH Publishers Inc., (1994).
- [Mendelson71], Mendelson R.A., Finger F.L., Bagley E.B., *Journal of Polymer Science*, Vol. 35, (1971), p. 177.
- [Mendelson75], Mendelson R.A., Finger F.L., *High density Polyethylene Melt Elasticity - Some Anomalous Observations on the Effects of Molecular Structure*, *Journal of polymer Science*, Vol. 19, (1975), p. 1061-1078.
- [Metzner61], Metzner A.B., Houghton W.T., Sailor R.A., *A method for the measurement of normal stresses in simple shearing flow*, *Transactions of the society of rheology*, (1961), p. 133-147.
- [Middleman77], Middleman S., *Fundamentals of polymer processing*, Ed. Clark B.J. and Douglas J.M., McGraw-Hill Book Company, New York, (1977).
- [Miller75], Miller J.C., *A Rheological Product Problem in Blow Molding*, *The society of Rheology*, (1975), p. 341-350
- [Mijangos91], Mijangos-Santiago F., Dealy J.M., *Effects of filler content and additives on the extrudate swell of polyethylene pipe resin*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, n° 16, (1991), p. 1176-1181.
- [Mori73], Mori Y., Funatsu K., *On die swell in molten polymer*, *Applied Polymer Symposium*, Vol. 20, (1973), p. 209-220.
- [Nakajima66], Nakajima N., Shida M., *Viscoelastic behavior of polyethylene in capillary flow expressed with three material functions*, *Transactions of the Society of Rheology*, Vol. 10, n° 1, (1966), p. 299-316.
- [Nakajima71], Nakajima N., Shida M., *Die swell and flow of polymer melts through capillary rheometer*, *Mech. Behav. Mater.*, (1971), p. 485-495.
- [Oertel85], Oertel G., *Polyurethane Handbook*, Hanser Publishers, (1985).
- [Orbey83], Orbey N., *Sag and swell of extrudate from annular dies*, *Ph.D.Thesis Mc Gill University Montreal*, (1983).

- [Orbey84], Orbey N., Dealy J.M., *Isothermal swell of extrudate from annular dies; effects of die geometry, flow rate and resin characteristics*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 24, n° 7, (1984), p. 511-518.
- [Ozaki94], Ozaki H. and Hayashi S., *New approach to extrusion molding of novel thermoplastic polyurethane for medical use*, *ANTEC '94*, p. 2661-2665.
- [Pecora93], Pecora L. and DiRaddo R.W., *An experimental study on the effect of die geometry on swell and sag in the parison extrusion stage*, CNRC, Canada (1993).
- [PRI72], The Plastics and Rubber Institute, *Studies on the rheological behavior of plasticized poly(vinyl chloyde) thermoplastic copolyester elastomer blends*, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, Vol. 6, (1972), p. 85-90.
- [Racin79], Racin R., Bogue D.C., *Molecular weight effects in die swell and in shear rheology*, *Journal of Rheology Report n°115*, Vol. 23, n° 3, (1979), p. 263-280.
- [Ratner88], Ratner B.D., Gladhill K.W. and Horbett T.A., *Analysis of in vitro enzymatic and oxidative degradation of polyurethanes*, *Journal of Biomedical materials Research*, Vol. 22, (1988), p. 509-527.
- [Rauwendaal90], Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, Hanser Publishers, Munich, (1990).
- [Rosato89], Rosato D.V. and Rosato D.V. (Eds.), *Blow molding Handbook*, Hanser Publishers, Munich, (1989).
- [Sanchez97], Sánchez-Adsuar M.S. and Martín-Martínez J.M., *Influence of the length of the chain extender on the properties of thermoplastic polyurethanes*, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 11, n°8, (1997), p. 1077-1087.
- [Santelices83], Santelices P., *Die swell of viscoelastic polymers*, *ANTEC '94*, (1983), p. 3591-3593.
- [Schollenberger71], Schollenberger C.S. and Stewart F.D., *Thermoplastic Polyurethane Hydrolysis Stability*, *J. Elastoplastics*, Vol. 3, (1971), p. 28-55.
- [Schollenberger73], Schollenberger C.S. and Dinbergs K., *Thermoplastic urethane molecular weight-property relations*, *J. Elastoplastics*, Vol. 5, (1973), p. 222-248.
- [Senez91], Senez A., *Les polypropylenes de haute fluidite*, Laboratoire d'Application Polyoléfines BP Chimie, (1991), p. 2-6.
- [Seo90], Seo Y., *Some studies of annular extrudate swell phenomena*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 41, (1990), p. 25-38.
- [Seriai91], Seriai M., *Prévision du gonflement de divers polymères à partir de leur comportement viscoélastique dans des conditions d'extrusion capillaire variées*, Thèse de l'Université de Saint-Etienne, (1991).

- [Sheptak65], Sheptak N., Beyer C.E., *Know your parison!*, *SPE Journal*, Vol. 21, (1965), p. 190-196.
- [Shonaike96], Shonaike G.O., Sugimoto R., Matsuo T., *Studies on Glass Fiber Reinforced Thermoplastic Polyurethane Composite : Impregnation and Characterisation of Elastic Constants*, *SPE Journal*, (1996), p. 171-190.
- [Shroff77], Shroff R., Shida M., *Effect of molecular weight and molecular weight distribution on elasticity of polymer melts*, *SPE ANTEC*, Vol. 23, (1977), p. 285-289.
- [Song95], Song M.S., Shen Y.D., Chen H. and Hu C.J., *A study on the relationships between network structure and mechanical properties of interpenetrating polymer networks-Part 2: The comparison of the theory of viscoelasticity for thermoplastic polyurethane elastomers with experiments*, *Journal of Elastomers and Plastics*, Vol. 27, (1995), p. 368-383.
- [Swan91], Swan P.L., Dealy J.M., Garcia-Rejon A., Derdouri A., *Parison swell- A new measurement method and the effect of molecular weight distribution for a high density polyethylene*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, (1991), p. 705-710.
- [Tanner70], Tanner R.I., *A theory of die swell*, *Journal of Polymer Science*, Vol. 8, (1970), p. 2067-2078.
- [Thomas77], Thomas M.B., *L'injection des élastomères de polyuréthane à caractère thermoplastique*, *Exposé de chez Bayer-France, Journées du G.P.C.P.*, (1977), p. 727-732.
- [TPC95], The TPU Committee, *Comparative property testing of polyether-based thermoplastic for use in wet food contact applications*, *Polyurethane 1995*, september 26-29, (1995).
- [Turek92], Turek D.E., Simon G.P., Tiu C., *Effect of die geometry on the rheological properties of a thermotropic copolyester*, *Theoretical and Applied Rheology*, (1992), p. 568-
- [Utracki75], Utracki L.A., Backerdjian Z. and Kamal M.R., *A method for the measurement of the true die swell of polymer melts*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 19, (1975), p. 481-501.
- [Vlachopoulos72], Vlachopoulos J., Horie M., Lidorikis S., *An evaluation of expressions predicting die swell*, *Transactions of the Society of Rheology*, Vol. 16, n° 4, (1972), p. 669-685.
- [Vlachopoulos81], Vlachopoulos J., *Extrudate swell in polymers*, *Transactions of the Society of Rheology*, Vol. 16, n° 4, (1981), p. 219-685.
- [Vlcek89], Vlcek J., Vlachopoulos J., *Effects of die wall cooling or heating on extrudate swell*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 29, n° 10, (1989), p. 685-6893.
- [Wagner96], Wagner A.H., Kalyon D., *Parison formation and inflation behavior of polyamide-6 during extrusion blow molding*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, n° 14, (1996), p. 1897-1906.

[Walker92], Walker L.M. and Wagner N.J., *The microstructure of shearing liquid crystal polymers, in Theoretical and Applied Rheology*, Ed. Moldenaers P. and Keunings R., Proc. Xith Int. Congr. on Rheology, Brussels, Belgium, August 17-21, (1992).

[Wang95], Wang C.S., Kenney D.J., *Effect of Hard Segments on Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethanes*, *Journal of Elastomers and Plastics*, Vol. 27, (1995), p. 182-199.

[White76], White J.L., Roman J.F., *Extrudate swell during the melt spinning of fibers-Influence of rheological properties and take-up*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 20, (1976), p. 1005-1023.

[Wilson70], Wilson N.R., Bentley M.E., Morgan B.T., *How extrusion variables affect parison swell*, *SPE Journal*, Vol. 26, (1970), p. 34-40.

[Wissbrun89], Wissbrun K.F., Dealey J.M., *Melt rheology and blow moulding, in The Blow Moulding Handbook (Chap. 17)*, Ed. Rosato, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New-York, (1989).

[Wissbrun94], Wissbrun K.F., *Utility and limitations in the application of rheology to polymer processing*, *Polymer News*, Vol. 4, (1994), p. 55-66.

[Yang87], Yang B., Lee L.J., *Effect of die temperature on the flow of polymer melts. Part I: Flow inside the die. Part II : Extrudate swell*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 27, n° 14, (1987), p. 1079-1094.

[Yazici94], Yazici R., Kalyon D.M., Han S.B., *Extrudate swell behavior of engineering plastics reinforced with glass fibers*, *ANTEC '94*, p. 1172-1174.

[Yu85], Yu X., Nagarajan M.R., Grasel T.G., Gibson P.E. and Cooper S.L., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, Vol. 23, (1985), p. 2319-2338.

