

Interprétation moléculaire du défaut de "stick-slip" des polymères linéaires

A. Allal¹ et B. Vergnes²

¹ Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS, IPREM-EPCP (UMR 5254),
Technopole Helioparc - 2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9

² Mines ParisTech, CEMEF (Centre de Mise en Forme des Matériaux), UMR CNRS 7635
BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

Reçu le 4 septembre 2008 - Version finale acceptée le 18 novembre 2008

Résumé : Dès les premières publications qui se sont intéressées au défaut de "stick-slip" (ou défaut oscillant) des polymères linéaires, les auteurs ont soupçonné que les molécules de polymère glissaient sur les parois. Dans cet article, nous nous proposons de préciser le lien entre le défaut de "stick-slip" et le glissement moléculaire à la paroi. De plus, nous proposerons, en nous appuyant sur le modèle de Brochard - de Gennes et la dynamique des chaînes macromoléculaires à la paroi, des expressions des contraintes et taux de cisaillement critiques à l'apparition du défaut oscillant. Enfin, nous mettrons en place un critère d'existence de ce défaut, lié à la distribution des masses moléculaires.

Mots clés : Défaut oscillant, Glissement, Modèle moléculaire, Critère d'existence

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

1.1 Présentation générale

Le défaut de "stick-slip" (ou défaut oscillant) est bien connu pour les polymères linéaires : sur un rhéomètre capillaire à débit imposé, on observe qu'à partir d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ (ou d'une contrainte critique σ^*), l'écoulement devient instable et donne lieu à des oscillations simultanées de pression dans le réservoir et de débit de sortie. Sur le jonc extrudé, ce défaut est caractérisé par une succession régulière et périodique de zones de morphologies différentes (Fig. 1). Au-delà d'une deuxième valeur critique $\dot{\gamma}_{c2}$, les oscillations disparaissent et l'écoulement retrouve sa stabilité.



Figure 1. Défaut oscillant d'un polyéthylène métallocène (mPE)

Sur un rhéomètre à pression imposée, on n'observe plus d'oscillations mais un saut brutal de débit ("spurt") au-delà de la contrainte critique σ^* . Quand on rediminue la pression, le saut se produit pour une

pression (ou de manière équivalente une contrainte) inférieure à la première, mettant en évidence un hystérésis. Ces différents comportements conduisent à la courbe d'écoulement typique d'un polymère linéaire, à deux branches stables séparées par une zone instable d'oscillations ou de sauts de débit (Fig. 2).

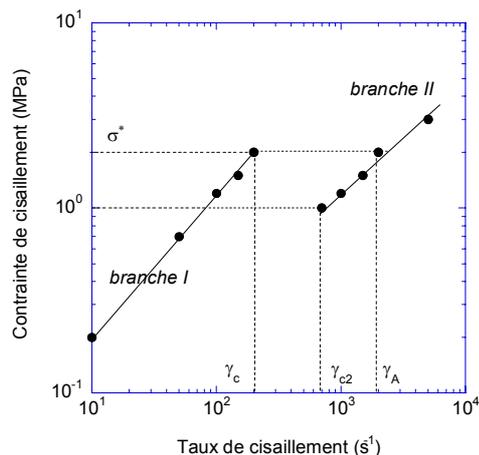


Figure 2. Courbe d'écoulement caractéristique d'un polymère linéaire

Ce phénomène a été étudié par de nombreux auteurs durant ces dernières années [1-5]. Contrairement au défaut de peau de requin, qui est initié en sortie de filière [6, 7], le défaut de "stick-slip" prend

naissance dans la filière elle-même. Actuellement, pour décrire cette instabilité, la compressibilité des polymères, leur comportement rhéologique et les conditions de vitesse à la paroi de la filière sont considérés comme les éléments clés.

1.2 Influence des paramètres procédé et moléculaires

De nombreuses études expérimentales ont été effectuées en vue de comprendre le défaut de "stick-slip". Ces études ont été essentiellement effectuées sur les polyéthylènes haute densité (PEHD) et basse densité linéaires (PEBDL). Il est cependant difficile de comparer les études entre elles car les paramètres moléculaires et expérimentaux sont souvent différents et parfois non précisés. Cependant, dans ces travaux, on peut remarquer que de nombreux paramètres influencent l'apparition du défaut.

1.2.1 Masse moléculaire et polymolécularité

L'étude sur le PEHD de Wang et Drda [8] a montré une influence évidente de la masse moléculaire sur l'apparition du défaut. En effet, ils notent une augmentation de la contrainte critique lorsque la masse moléculaire M_w diminue. Cependant, ce résultat ne fait pas l'unanimité, un certain nombre d'auteurs trouvant une contrainte critique indépendante de la masse moléculaire [9-11]. Il est par contre bien établi que l'ampleur de la zone oscillante est d'autant plus marquée que la masse moléculaire est élevée : pour des polymères monodisperses de faible masse moléculaire, on n'observera plus de défaut de "stick-slip".

En 1962, Sabia et Mullier [12] observent sur des PEHD que lorsque la polymolécularité augmente, l'amplitude des oscillations diminue. Enfin, Vinogradov et al. [13] montrent que la transition de la branche I à la branche II est d'autant plus douce que la polymolécularité augmente.

1.2.2 Température

Selon Vinogradov et al. [14], une augmentation de la température réduit la fenêtre de débit d'apparition du défaut de "stick-slip". Wang et Drda [15], Robert [2], Hatzikiriakos et Dealy [16] ont montré qu'une augmentation de la température induisait une augmentation de la contrainte critique d'apparition du défaut. Ils montrent également que l'équivalence temps-température est satisfaite, tout au moins sur la branche I. Il existe également une fenêtre de température, proche de la température de fusion, pour laquelle le défaut de "stick-slip" disparaît [17, 18].

1.2.3 Géométrie du capillaire

De nombreux auteurs ont montré expérimentalement que, plus le ratio L/D du capillaire est petit, plus la contrainte critique d'apparition du défaut est grande [1, 3]. L'utilisation d'une filière orifice, c'est à dire de longueur nulle, permet de faire totalement disparaître ce défaut.

1.2.4 Nature de la surface

Ramamurthy [19] a noté une influence de la nature de la surface de la filière sur la contrainte critique d'apparition du défaut. Perez-Gonzalez et de Varga [20] remarquent que le débit critique d'apparition de l'instabilité est plus faible avec une filière en acier inoxydable qu'avec une filière en laiton. Selon eux, l'adhésion est meilleure avec la filière en laiton. Ils remarquent, comme Ramamurthy [19] ou Ghanta et al. [21], l'existence d'un temps d'induction à partir duquel le défaut disparaît. Enfin, il est bien connu que l'utilisation de revêtements en PTFE ou l'utilisation d'additifs fluorés permet d'éliminer complètement ce défaut [22, 23].

1.3 Interprétation de l'origine du défaut : glissement à la paroi

Pour expliquer le défaut de "stick-slip", la plupart des auteurs, confortés par des mesures expérimentales directes [3, 24, 25], privilégient un mécanisme de glissement : le défaut serait dû à une transition glissement faible – glissement fort.

Deux origines possibles de glissement ont été proposées :

- l'adsorption-désorption en paroi (Fig. 3) : lorsque la contrainte en paroi atteint une valeur critique, il peut y avoir désorption des molécules adsorbées à la paroi [26]. Cependant, la température a pour effet de diminuer la tension de surface et, par conséquence, de favoriser la désorption. Ce phénomène nous semble donc peu plausible car, lorsque la température augmente, le défaut apparaît à une contrainte critique plus importante [2, 15, 16].



Figure 3. Désorption des molécules adsorbées

- l'enchevêtrement-désenchevêtrement des molécules libres du volume avec les molécules adsorbées en paroi [8]. Selon Brochard et de Gennes [27], les chaînes adsorbées en paroi peuvent subir, à une

contrainte critique, une transition de type "coil-stretch" (Fig. 4). Comme les molécules étirées ne peuvent plus s'enchevêtrer avec celles du volume, les molécules du volume glissent sur les chaînes étirées.

Dans cet article, nous allons nous concentrer sur cette dernière hypothèse pour proposer des expressions de la contrainte et du taux de cisaillement critiques d'apparition du défaut de "stick-slip". Nous nous intéresserons à l'effet de la masse moléculaire M_w pour proposer un mécanisme physique à l'origine de ce défaut et un critère d'existence basé sur la distribution des masses, comme nous l'avons déjà fait pour le défaut de peau de requin [28].

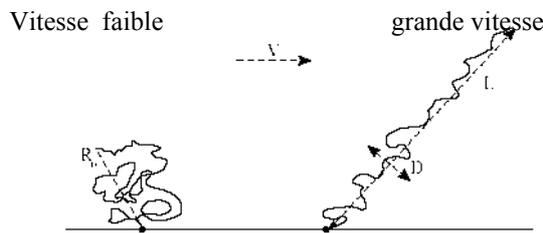


Figure 4. Configuration du modèle de Brochard - de Gennes

2. Expressions de la contrainte critique, du taux de cisaillement critique et condition d'existence du défaut

2.1 Les différents régimes de glissement

Revenons plus précisément sur les mécanismes physiques à l'origine du glissement à la paroi et sur les relations entre les contraintes de cisaillement σ à la paroi de la filière et les vitesses de glissement V_g à cette même paroi. Pour cela, nous allons nous appuyer sur les travaux de Mhetar et Archer [29, 30] qui reprennent les résultats de Brochard et de Gennes [27]. Mhetar et Archer [29] identifient cinq régimes de glissement pour un polymère enchevêtré (Fig. 5) :

- régime A : les chaînes macromoléculaires adsorbées à la paroi ne sont pas perturbées par le mouvement des chaînes en écoulement et restent confinées dans une sphère. La vitesse de glissement est alors très faible et proportionnelle à la contrainte de cisaillement à la paroi.

- régime B : si l'on augmente suffisamment la vitesse de glissement jusqu'à V_1 (V_1 est définie par l'équation (1)), les chaînes macromoléculaires vont commencer à se déformer sous l'effet de l'écoulement. Une partie des monomères constituant la chaîne vont rester dans la sphère originelle et

l'autre partie va être emprisonnée dans un cylindre dont le diamètre a est supérieur à la distance entre enchevêtrements.

$$V_1 = \frac{R_{sphère}}{\tau_{tube}} \quad (1)$$

où τ_{tube} est le temps de renouvellement du tube et $R_{sphère}$ la distance entre extrémités, définie par :

$$R_{sphère} = \sqrt{N_0} b \quad (2)$$

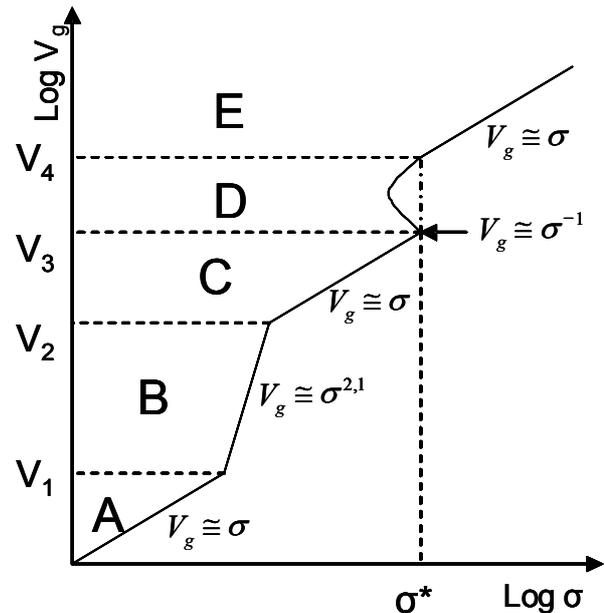


Figure 5. Courbe théorique décrivant la relation entre la vitesse de glissement et la contrainte de cisaillement, d'après [29]

N_0 est le nombre de monomères par chaîne (si M_0 est la masse d'un monomère, alors $N_0 = M_w / M_0$) et b une longueur caractéristique (distance moyenne entre extrémités des monomères dont les mouvements sont corrélés), définie par :

$$b = \sqrt{j C_\infty} l_0 \quad (3)$$

où j est le nombre de liaisons covalentes de longueur l_0 constituant le monomère et C_∞ le rapport de Flory.

Dans ce régime, la vitesse de glissement ne sera plus linéairement proportionnelle à la contrainte de cisaillement à la paroi, mais variera suivant la relation : $V_g \approx \sigma^{2,1}$.

- régime C : pour des vitesses de glissement comprises entre V_2 et V_3 (définies par les équations (4) et (5)), les chaînes environnantes vont gêner le mouvement des chaînes adsorbées. Dans ce régime, les chaînes vont changer de dynamique de relaxation. Ici, la vitesse de glissement sera à

nouveau proportionnelle à la contrainte de cisaillement à la paroi.

$$V_2 = \frac{a}{\tau_{rep}} \quad (4)$$

où a est la distance entre enchevêtrements (ou de façon équivalente le diamètre du tube selon Doi et Edwards), définie comme le produit de la racine carrée du nombre de monomères entre enchevêtrements N_e ($N_e = M_e / M_0$, où M_e est la masse entre enchevêtrements) par la longueur b , et τ_{rep} le temps de reptation.

- régime D : si la vitesse de glissement atteint maintenant la valeur de V_3 (définie par l'équation (5)), alors les chaînes macromoléculaires adsorbées n'ont plus la possibilité de relaxer et vont s'orienter dans le sens de l'écoulement. Une partie des monomères vont rester enchevêtrés, alors qu'une autre partie va se désenchevêtrer.

$$V_3 = \frac{L_{tube}}{\tau_{Rouse}} \quad (5)$$

où τ_{Rouse} est le temps de Rouse le plus long, correspondant au processus de relaxation B [31] et L_{tube} la longueur du tube, définie par :

$$L_{tube} = a \frac{N_0}{N_e}, \quad (6)$$

où N_0/N_e est le nombre d'enchevêtrements par chaîne, que nous noterons par la suite N .

Ce régime est instable et conduit à plusieurs valeurs de la vitesse de glissement pour une contrainte de cisaillement constante σ^* (voir équation (15)).

- régime E : enfin, pour des vitesses de glissement supérieures à V_4 (définie par l'équation (7)), la friction entre les chaînes devient monomérique et la vitesse de glissement devient très importante. Le nombre de monomères désenchevêtrés devient suffisamment important pour stabiliser le glissement. Les auteurs prévoient, pour ce dernier régime, une relation linéaire entre la vitesse de glissement et la contrainte de cisaillement à la paroi.

$$V_4 = V_3 \frac{N_0}{N_e} \quad (7)$$

Nous pouvons penser que le régime D, instable, correspond au défaut de "stick-slip". En effet, quand on travaille à contrainte imposée, le défaut se caractérise par un saut de vitesse pour une contrainte critique σ^* [14, 15].

Dans un rhéomètre à capillaire de rayon R , à débit imposé Q_{imp} , l'écoulement est la superposition d'un écoulement de Poiseuille de débit Q_P et d'un écoulement bouchon, caractérisé par une vitesse de glissement V_s . Soit :

$$Q_{imp} = Q_P + V_s \pi R^2 \quad (8)$$

Le taux de cisaillement apparent est alors donné par la relation suivante :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q_{imp}}{\pi R^3} = \frac{4Q_P}{\pi R^3} + \frac{4V_s}{R} = \dot{\gamma}_r + \frac{4V_s}{R} \quad (9)$$

où $\dot{\gamma}_r$ est le taux de cisaillement corrigé du glissement. Dans un rhéomètre rotatif en configuration plan-plan, d'entrefer h , on aurait de même :

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma}_r + 2 \frac{V_s}{h} \quad (10)$$

2.2 Relations entre taux de cisaillement critiques et vitesses de glissement

Dans le régime instable, dans le cas d'un rhéomètre capillaire à pression contrôlée, le défaut se caractérise par un saut en débit. En terme de taux de cisaillement, pour la contrainte critique σ^* , le taux de cisaillement passe d'une valeur faible $\dot{\gamma}_c$ à une valeur beaucoup plus forte $\dot{\gamma}_A$ (Fig. 2). En reprenant l'équation (9) et en supposant que la vitesse de glissement est V_3 pour $\dot{\gamma}_c$ et V_4 pour $\dot{\gamma}_A$, nous pouvons déduire les relations suivantes :

$$\dot{\gamma}_c = \dot{\gamma}_r + \frac{4V_3}{R} \quad (11)$$

$$\dot{\gamma}_A = \dot{\gamma}_r + \frac{4V_4}{R} = \dot{\gamma}_r + \frac{4NV_3}{R} \quad (12)$$

$\dot{\gamma}_r$ est ici le même, puisque l'on est à la même contrainte critique σ^* .

A partir des équations (11) et (12), il est maintenant possible de déterminer les vitesses de glissement aux points critiques :

$$V_3 = \frac{(\dot{\gamma}_A - \dot{\gamma}_c)R}{4(N-1)} \quad (13)$$

$$V_4 = \frac{(\dot{\gamma}_A - \dot{\gamma}_c)NR}{4(N-1)} \approx \frac{(\dot{\gamma}_A - \dot{\gamma}_c)R}{4} \quad (14)$$

2.3 Expression de la contrainte critique

Une expression de la contrainte critique σ^* a été établie par Wang et Drda [15], dans le cas de chaînes polymériques greffées à la surface de la filière :

$$\sigma^* = \nu \left[\frac{kT}{\sqrt{N_e} b} \right] \quad (15)$$

où ν est le nombre de chaînes par unité d'aire greffées à la paroi, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Nous allons adapter cette expression au cas des chaînes adsorbées.

Lorsque l'on fait s'écouler un polymère à travers un capillaire, des molécules viennent s'adsorber à la surface (surface de haute énergie). La couche de molécules ainsi formée est constituée de boucles et de queues. Cette couche forme une pseudo-brosse (Fig. 6).

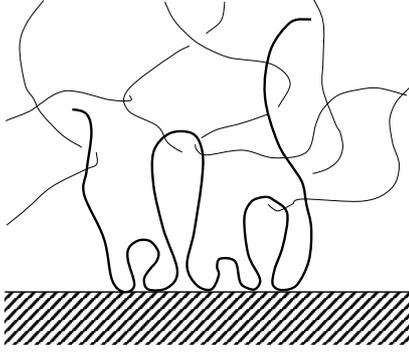


Figure 6: molécule à la paroi, adsorbée sur une surface de haute énergie.

Dans un fondu, une molécule occupe une sphère dont la dimension caractéristique est son rayon de giration R_g :

$$R_g^2 = N_0 b^2 / 6 \quad (16)$$

Lorsqu'elle s'adsorbe sur une surface de haute énergie, sous l'action de la force de van der Waals, la molécule crée de grandes boucles dont la taille moyenne est R_g . Pour qu'il y ait conservation de la masse volumique, la surface mouillée par la molécule est donnée par :

$$S = \frac{4\pi}{3} R_g^2 = \frac{4\pi}{18} b^2 N_0 \quad (17)$$

La molécule développe donc un nombre de contacts avec son environnement proportionnel à $\sqrt{N_0}$. Si nous notons C_{ad} ce coefficient de proportionnalité inconnu, nous pouvons en première approximation dire que la molécule développe $C_{ad} \sqrt{N_0} / 2$ contacts avec la surface et $C_{ad} \sqrt{N_0} / 2$ contacts avec le

polymère en volume. En s'appuyant sur le travail de Guiselin [32], nous admettrons que la densité de greffage ν de l'équation (15) est identique au nombre de contacts (chaîne/surface) par unité de surface. Cette densité de greffage peut donc être approchée par [33] :

$$\nu = C_{ad} \frac{\sqrt{N_0}}{2S} = \frac{9C_{ad}}{4\pi \sqrt{N_0} b^2} \quad (18)$$

Sachant que le module du plateau caoutchoutique est donné par la théorie de l'élasticité sous la forme suivante [34, 35] :

$$G_N^0 = kT / a^3 \quad (19)$$

et que le diamètre du tube a est relié au nombre de monomères entre points d'enchevêtrements par :

$$a^2 = N_e b^2 \quad (20)$$

la contrainte de cisaillement critique (Eq. (15)) devient :

$$\sigma^* = \frac{9C_{ad}}{4\pi} G_N^0 \frac{N_e}{\sqrt{N_0}} = \frac{9C_{ad}}{4\pi} G_N^0 \frac{N_e \sqrt{M_0}}{\sqrt{M_w}} \quad (21)$$

Dans la littérature, G_N^0 et N_e sont supposés indépendants de M_w . Cette équation montre donc que la contrainte critique augmente lorsque la masse moléculaire diminue. Vu la dépendance de G_N^0 avec la température (Eq. (19)), σ^* augmente également si la température augmente. Ceci est conforme aux influences présentées au paragraphe 1.2. La relation (21) ne nous donne par contre pas d'information sur les effets de la géométrie et de la polymolécularité.

2.4 Expression du taux de cisaillement critique

Vinogradov et al. [14] ont montré pour des polybutadiènes et des polyisoprènes que le taux de cisaillement critique varie comme l'inverse du temps de relaxation moyen du polymère. Ici, notre problème a été d'identifier de façon précise ce temps de relaxation.

En traçant la variation du taux de cisaillement critique en fonction de la masse moléculaire M_w , pour les données de Vinogradov et al. [14], Yang et al. [11] et Wise et al. [36], nous obtenons, comme le montre la Figure 7, une variation en loi puissance : le taux de cisaillement critique est proportionnel à $M_w^{-3,7}$. Ceci pourrait signifier que le taux de cisaillement critique varie comme l'inverse du temps de relaxation par reptation. En effet, comme l'ont montré de nombreux auteurs [37-39], le temps de reptation varie comme $M_w^{3,5}$. Les données de Mhetar

et Archer [29], qui avaient déterminé les temps de reptation pour une série homologue de polybutadiènes, confirment cette hypothèse.

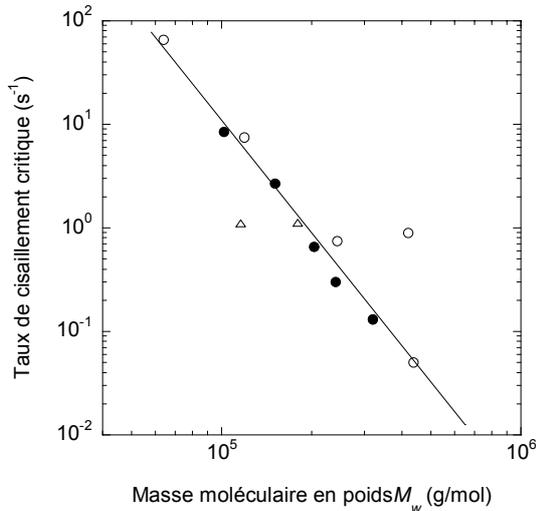


Figure 7. Variation du taux de cisaillement critique en fonction de la masse moléculaire M_w d'une série de polybutadiènes; données de (●) Vinogradov et al. [14], Yang et al. [11] (○) et Wise et al. [36] (Δ).

En tenant compte de ces résultats et de la relation (11), nous proposons d'estimer le taux de cisaillement critique par la relation suivante :

$$\dot{\gamma}_c = \frac{1}{\tau_{rep}} + \frac{4V_3}{R} = \frac{1}{\tau_{rep}} + \frac{4L_{tube}}{R} \frac{1}{\tau_{rouse}} \quad (22)$$

D'après cette expression, le taux de cisaillement critique dépend des données moléculaires (τ_{rep} , τ_{rouse}), mais aussi de la géométrie de l'écoulement par l'intermédiaire du rayon R . On peut toutefois remarquer que V_3 est petit, de l'ordre de 40 $\mu\text{m/s}$, et que le diamètre du capillaire est de l'ordre du millimètre. Pour les polymères à l'état fondu, le temps de reptation est de l'ordre de la seconde. Pour le taux de cisaillement critique, l'effet du glissement est donc minoritaire et c'est le temps de reptation qui gouverne ce paramètre.

2.5 Condition d'existence

Comme nous le disions en introduction, une manière très simple d'éliminer le défaut de "stick-slip" est de favoriser le glissement permanent. La première idée serait de dire qu'il ne faut pas que les boucles formées par les molécules adsorbées à la paroi de la filière soient enchevêtrées avec les molécules du volume. Dans ce cas, la longueur curviligne des boucles doit être inférieure ou égale à $3a$ (a est la distance entre points d'enchevêtrement). En effet, il a été montré expérimentalement que, pour qu'un polymère linéaire soit enchevêtré, il faut que sa

masse soit supérieure à 3 fois la masse entre enchevêtrement M_e . Si nous considérons qu'une boucle de molécule adsorbée se comporte comme une branche de polymère en étoile, alors comme l'épaisseur de la couche adsorbée R_g est aussi égale à la distance entre extrémités des boucles, la condition de non-enchevêtrement des boucles se traduit par : $R_g \leq \sqrt{3}a$. En utilisant les expressions de R_g (Eq. (16)) et de a (Eq. (20)), ceci donne pour le degré de polymérisation la relation suivante : $N_0 \leq 18 N_e$. Comme nous en avons déjà discuté dans un précédent article [28], à la surface, ce sont les petites masses qui auront le plus d'importance et cette relation peut donc s'écrire : $M_n \leq 18 M_e$ (M_n est la masse molaire moyenne en nombre, contrôlée par les chaînes courtes). Sachant qu'a priori, la conformation des chaînes à la paroi est conditionnée par les interactions chaîne/surface, le nombre 18 n'est qu'indicatif et doit changer avec l'espèce chimique du polymère. Pour être plus général, nous poserons donc comme condition d'existence du défaut de "stick-slip" :

$$M_n > \lambda M_e \text{ avec } \lambda \approx 20. \quad (23)$$

En traduisant ce résultat en terme de masse moyenne M_w , nous obtenons :

$$N = M_w/M_e > \lambda I_p \quad (24)$$

où I_p est l'indice de polymolécularité, défini par $M_w/M_n = I_p$. Dans la suite, nous poserons $\lambda I_p = N^*$. N^* correspondra à la valeur de N pour laquelle apparaît le défaut oscillant.

La condition d'existence du défaut de "stick-slip" s'énonce donc de la façon suivante : si le nombre d'enchevêtrements moyen par chaîne est supérieur à un nombre N^* alors le polymère considéré présentera un défaut de "stick-slip".

3. Confrontation avec l'expérience

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps valider les relations entre glissement à la paroi et paramètres critiques. Dans un deuxième temps, nous vérifierons le critère d'existence du défaut, lié à la distribution moléculaire des masses.

3.1 Vitesses de glissement

Considérons les résultats expérimentaux de Methar et Archer [29], qui ont mesuré la vitesse de glissement d'une série de polybutadiènes, en utilisant des traceurs de nanoparticules fluorescentes, sur un appareil permettant de

contrôler la vitesse et la contrainte de cisaillement dans une configuration plan-plan. La Figure 8 présente l'évolution de la vitesse mesurée en fonction de la contrainte.

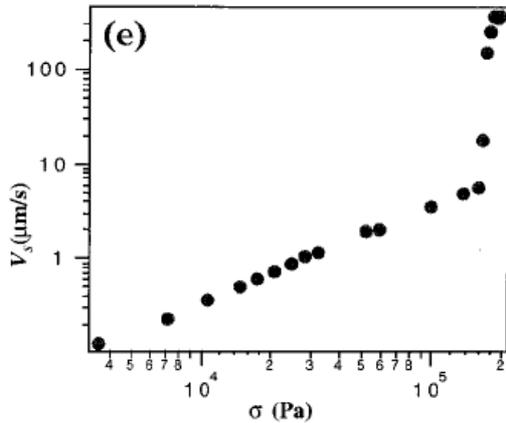


Figure 8. Variation de la vitesse de glissement d'un polybutadiène ($M_w = 25\ 300\ \text{g/mol}$) à 25°C , d'après [29].

On observe un régime en loi puissance jusqu'à $1,8 \cdot 10^5\ \text{Pa}$, suivi d'une augmentation très brutale de plus d'une décade.

Sur la même espèce de polybutadiène, Vinogradov et al. [14] et Yang et al. [11] avaient mesuré, à l'aide de rhéomètres capillaires à pression imposée, les taux de cisaillement apparents en fonction de la contrainte (Fig. 9). On observe classiquement la première branche d'écoulement, puis, lorsque l'on atteint le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ ou la contrainte critique σ^* , le saut de débit conduisant à la deuxième branche, qui commence donc à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_A$.

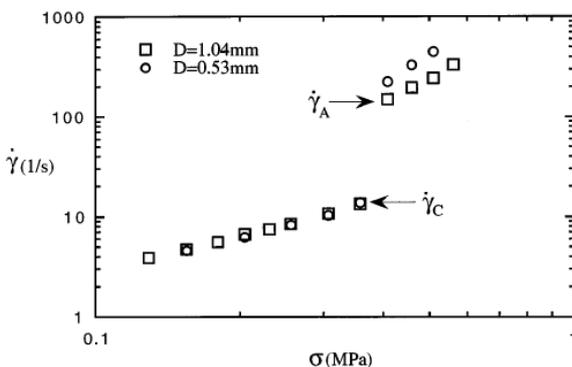


Figure 9. courbes d'écoulement d'un polybutadiène ($M_w = 119\ 000\ \text{g/mol}$) à 40°C , obtenues avec des capillaires en acier de rapport $L/D = 15$, d'après [11]

A partir de ces données, on a accès à la vitesse de glissement V_3 , soit directement à partir des mesures de Methar et Archer [29], soit à partir de l'équation (13) pour les résultats de Vinogradov et al. [14]. On

va comparer ces vitesses à celles définies par l'équation (5). Pour cela, nous avons procédé de la manière suivante :

- détermination de la distance entre points d'enchevêtrements a : nous avons utilisé pour cela la relation entre le module du plateau caoutchoutique G_N^0 et le diamètre du tube issue de la théorie de l'élasticité, donnée par l'équation (19).
- détermination de la longueur du tube L_{tube} : connaissant la masse moyenne M_w , la masse entre point d'enchevêtrement M_e et le diamètre du tube a (dans la théorie de Doi et Edwards, le diamètre du tube est égal à la distance entre points d'enchevêtrements), la longueur du tube est donnée par la relation (6).
- détermination du temps de Rouse τ_{rouse} : connaissant le temps de reptation, nous pouvons en déduire le temps de Rouse avec la relation :

$$\tau_{rouse} = M_e \tau_{rep} / M_w \tag{25}$$

Pour la détermination du temps de reptation τ_{rep} , nous avons utilisé les résultats expérimentaux (variation du temps de reptation en fonction de la masse M_w) de Mhetar et Archer [29] pour le polybutadiène et ceux de Abdel-Goad et al. [40] pour le polyisoprène.

Sur la Figure 10 sont comparées les variations expérimentales de la vitesse de glissement V_3 en fonction de la masse M_w et la prédiction de l'équation (5). La cohérence des données montre bien que les sauts de débit à l'origine du défaut de "stick-slip" sont liés à du glissement à la paroi, dont les vitesses sont celles prévues par la théorie de Brochard - de Gennes.

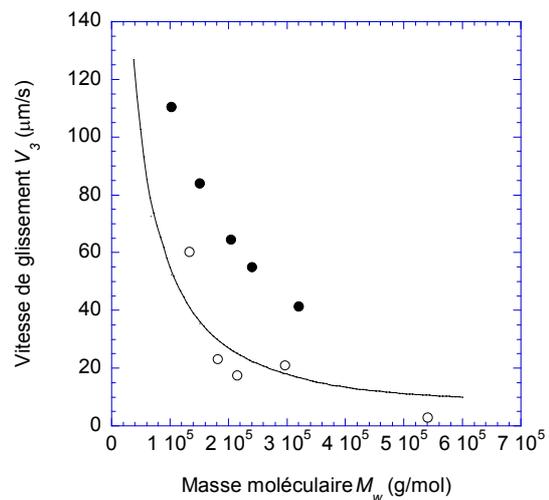


Figure 10. Variation de la vitesse de glissement V_3 en fonction de la masse M_w ; données de (●) Vinogradov et al. [14] et (○) Methar et Archert [29].

3.2 Taux de cisaillement critique

Dans cette partie, notre objectif est de confronter l'équation (22) à l'expérience afin de valider la relation qui existe entre le taux de cisaillement critique et les temps de relaxation très précis de la dynamique macromoléculaire (temps de reptation et temps de Rouse).

Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de travailler avec des homopolymères qui ont des processus de relaxation bien marqués [31]. Nous utiliserons donc pour cette partie les résultats de Vinogradov et al. [14]. Les paramètres moléculaires ont été déterminés comme expliqué au paragraphe précédent.

La Figure 11 montre la bonne corrélation entre la prédiction et l'expérience, ce qui permet de valider l'expression du taux de cisaillement critique proposée.

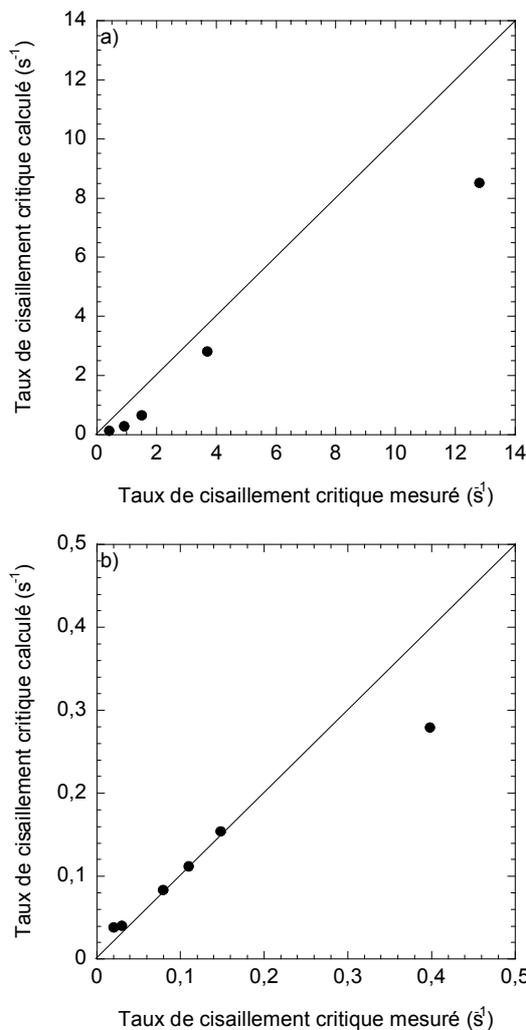


Figure 11. Variation du taux de cisaillement critique calculé en fonction du taux de cisaillement critique mesuré (a) pour la série de polybutadiènes et (b) pour celle de polyisoprènes de Vinogradov et al. [14]

3.3 Contrainte critique

Pour tester la relation (21), nous nous sommes basés sur des résultats obtenus avec des polyéthylènes haute densité et des polybutadiènes. Notre validation sera fondée sur la détermination, pour chaque espèce chimique, du coefficient C_{ad} , en admettant que la forme générale de la loi de variation de la contrainte avec la masse (Eq. (15)) a déjà été validée par les travaux de Wang et Drda [15].

3.3.1 Polyéthylènes

Dans le cas des polyéthylènes, la difficulté réside dans la détermination du module du plateau caoutchoutique G_N^0 . Ce paramètre est difficile à obtenir à partir de mesures expérimentales. En effet, en rhéologie, le module du plateau caoutchoutique est déterminé à partir de la variation du module complexe de cisaillement $G^*(\omega)$ en fonction de la fréquence. Malheureusement, le caractère semi-cristallin des polyéthylènes ne permet pas d'accéder à la zone caoutchoutique en utilisant le principe de superposition temps-température. Pour déterminer le module du plateau caoutchoutique des polyéthylènes haute densité, nous avons utilisé les coefficients de spectres de temps de relaxation obtenus à partir des caractérisations rhéologiques de la littérature [41, 42]. Nous obtenons les valeurs reportées dans le Tableau 1.

Réf.	Température (°C)	G_N^0 (Pa)
[42]	200	677 000
[41]	190	649 000

Tableau 1 : module plateau de PEHD

En appliquant l'équation (21) aux valeurs de contraintes critiques issues de la littérature, nous avons déterminé un coefficient C_{ad} moyen de 0,91 avec les valeurs de Hatzikiriakos et Dealy [16] et un C_{ad} de 1 avec celles de Wang et Drda [15]. Ceci, dans un premier temps, confirme bien que les molécules de polyéthylène s'adsorbent très fortement sur les surfaces en acier, en créant $\sqrt{N_0}/2$ contacts chaîne/surface.

3.3.2 Polybutadiènes

Dans le cas des polybutadiènes, les données rhéologiques sont facilement déterminables et la plupart des auteurs donnent les paramètres rhéologiques. Ainsi, nous avons pu déterminer le coefficient C_{ad} . Pour les polybutadiènes étudiés par Vinogradov et al. [14] et Yang et al. [11] avec des rhéomètres capillaires, on obtient des coefficients C_{ad} moyens de, respectivement, 0,97 et 0,93.

Par contre, en utilisant les données de Dao et al. [43], nous constatons sur la Figure 12 que C_{ad} est compris entre 0,4 et 1,4. La valeur de 1,4 est bien sûr aberrante, car C_{ad} doit varier entre 0 et 1. Nous pensons que cette valeur trop élevée est simplement due aux incertitudes expérimentales sur les valeurs du module, de la masse entre enchevêtrements et de la contrainte critique. On observe de plus que C_{ad} varie proportionnellement à $\sqrt{M_w}$. Ceci pourrait signifier que C_{ad} est relié à la tension de surface et donc à la conformation de la chaîne près de la paroi. Cette hypothèse est confirmée par les données de Mhetar et Archer [29], obtenues en cisaillement simple sur des cellules plan-plan en verre : la valeur moyenne de C_{ad} est alors de 0,53, plus petite que celle obtenue avec les données de Vinogradov et al. [14] où la surface était en acier. Ceci montre que l'adsorption des molécules à la paroi dépend de la nature du matériau de la filière, ce qui est généralement admis et bien montré par les travaux de Wise et al. [36].

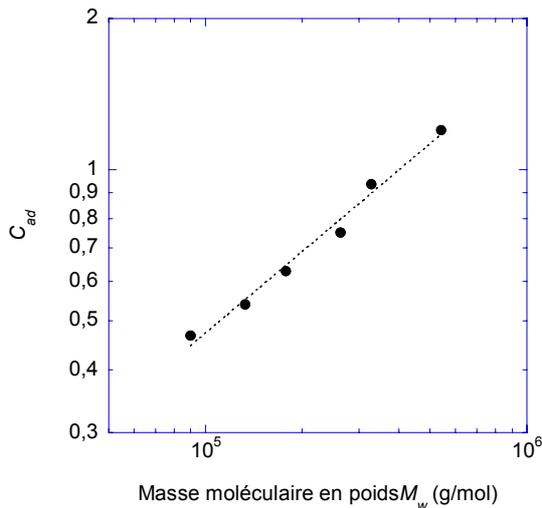


Figure 12. Variation du C_{ad} d'une série de polybutadiènes en fonction de M_w , d'après les données de Dao et al. [40]

Bien que n'étant pas une validation directe, ces résultats montrent que la relation (21) donne des ordres de grandeur cohérents et englobe les interactions entre le polymère en écoulement et la surface de l'outillage. Ils permettent de conforter l'idée que l'origine du défaut de "stick-slip" est la transition entre les régimes de glissement faible ("stick") et de glissement fort ("slip").

3.4 Critère d'existence

Nous avons testé le critère d'existence (relation (24)) pour différentes espèces de polymères : polybutadiène (Fig. 13a), PEHD (Fig. 13b) et

mélanges de PE métallocènes (Fig. 13c). Nous avons constaté que, d'une part, il existait bien un nombre d'enchevêtrements critique N^* , compris entre 10 et 40, à partir duquel apparaît le défaut de "stick-slip".

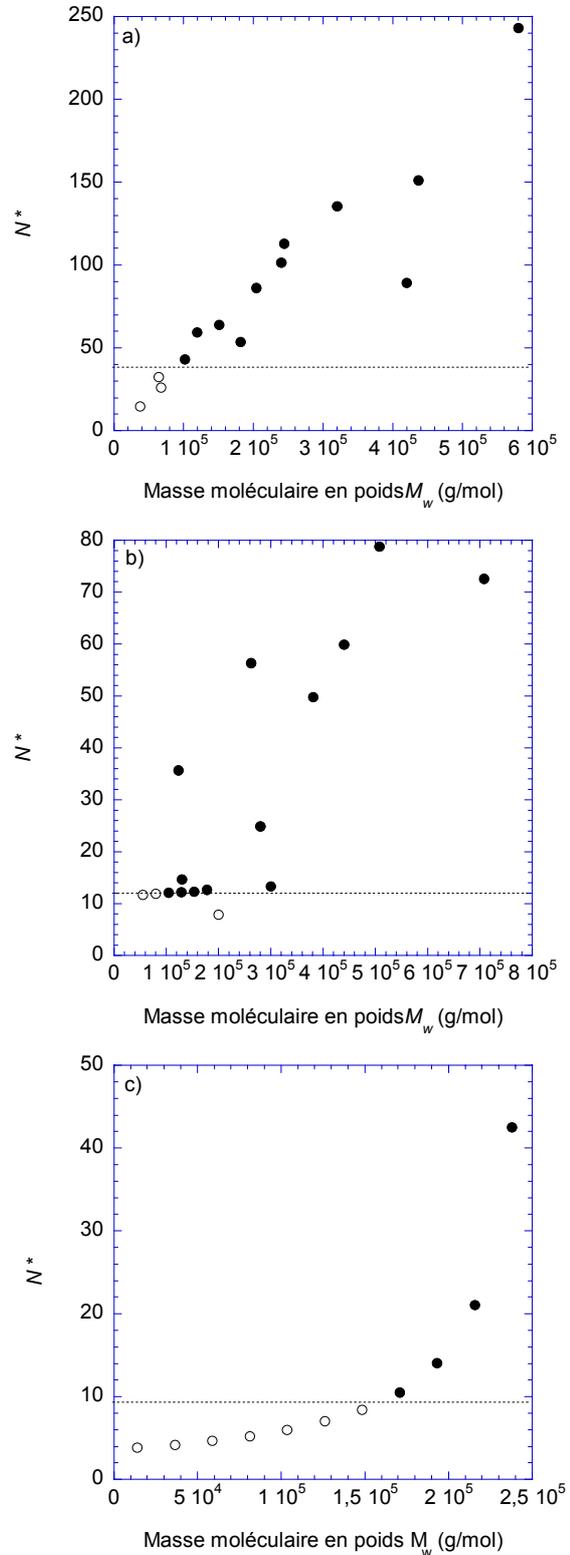


Figure 13. Nombre moyen d'enchevêtrements par chaîne en fonction de M_w . (a) polybutadiène, (b) PEHD, (c) mélanges de PE métallocènes. ● échantillons avec défaut, ○ échantillons sans défaut

D'autre part, ce nombre moyen d'enchevêtrements par chaîne "en paroi" (c'est-à-dire calculé avec la masse moyenne en nombre : $N^* = M_n / M_e$) à partir duquel le défaut oscillant apparaît est une fonction de l'espèce chimique, comme le montre le Tableau 2.

Polymère	N^*	C_∞	réf
PB	35	7	[14]
PI	20	6,5	[14]
PE	12	5,5	[11]

Tableau 2 : Variation du nombre d'enchevêtrements N^* en fonction de l'espèce chimique.

Ce résultat, bien qu'encore partiel, pourrait peut-être être relié à l'adsorption des polymères sur la paroi de la filière et donc au travail d'adhésion. Enfin, on constate également que ce nombre d'enchevêtrements critique (taille des boucles formées par les chaînes adsorbées) varie aussi avec le rapport de Flory C_∞ , c'est-à-dire la flexibilité de l'espèce chimique considérée.

4. Conclusions

L'ensemble des résultats confirme que la transition glissement faible/glissement fort proposée par le modèle de Brochard - de Gennes est à l'origine du défaut de "stick-slip". Nous avons exprimé la contrainte critique issue des travaux de Wang et Drda [15] en fonction de paramètres moléculaires. De même, nous avons évalué une expression du taux de cisaillement critique, fonction des temps de relaxation caractéristiques du matériau (temps de reptation, temps de Rouse). Enfin, nous avons proposé un critère d'existence du défaut de "stick-slip", basé sur la taille des boucles formées par les chaînes adsorbées à la paroi. Ces différentes expressions ont été, au moins qualitativement, validées par des données expérimentales issues de la littérature.

5. Références

[1] Durand, V., Vergnes, B., Agassant, J.F., Benoit, E., Koopmans, R.J., Experimental study and modeling of oscillating flow of high density polyethylene, *J. Rheol.*, 40, 383-394 (1996).

[2] Robert, L., Instabilité oscillante des polyéthylènes linéaires : observations et interprétations, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2001.

[3] El Kissi, N., Piau, J.M., The different capillary flow regimes of entangled PDMS polymers: macroscopic slip at the wall, hysteresis and cork flow, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 37, 55-94 (1990).

[4] Kay, D., Carreau, P.J., Lafleur, P.G., Robert, L., Vergnes, B., A study of the stick-slip phenomenon in single screw extrusion of linear polyethylene, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 78-90 (2003).

[5] Hatzikiriakos, S.G., Migler, K. B., *Polymer Processing Instabilities: Understanding and Control*, Marcel Dekker, New York (2004).

[6] Allal, A., Lavernhe, A., Vergnes, B., Marin, G., Relationships between molecular structure and sharkskin defect for linear polymers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 134, 127-135 (2006).

[7] El Kissi, N., Piau, J.M., Toussaint, F., Sharkskin and cracking of polymer melt extrudates, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 68, 271-290 (1997).

[8] Wang, S.Q., Drda, P.A., Stick-slip in capillary flow of polyethylene. 2. molecular weight dependence and low temperature anomaly, *Macromol.*, 29, 4115-4119 (1996).

[9] Durand, V., Ecoulement et instabilité oscillante des polyéthylènes haute densité, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1994.

[10] Myerholtz, R.W., Oscillating flow behaviour of high density polyethylene melts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 687-698 (1967).

[11] Yang, X., Wang, S.Q., Halasa, A., Ishida, H., Fast flow behavior of highly entangled monodisperse polymers. 1 Interfacial stick-slip transition of polybutadiene melts, *Rheol. Acta*, 37, 415-423 (1998).

[12] Sabia, R., Mullier, M.E., On the discontinuity in the flow curve of polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 842-843 (1962).

[13] Vinogradov, G.V., Protasov, V.P., Dreval, V.E., The rheological behavior of flexible chain polymers in the region of high shear rates and stresses, the critical process of spurting and the supercritical conditions of their movement at $T > T_G$, *Rheol. Acta*, 23, 46-61 (1984).

[14] Vinogradov, G.V., Malkin, A. Ya, Yanovskii, Yu G., Borisenkova, E.K., Yarlykov, B.V., Berezhnaya, G.V., Viscoelastic properties and flow of narrow distribution polybutadienes and polyisoprenes, *J. Polym. Sci.: part A-2*, 10, 1061-1084 (1972).

[15] Wang, S.Q., Drda, P.A., Superfluid like stick-slip transition in capillary flow of linear polyethylene melts 1. general features, *Macromol.*, 29, 2617-2632 (1995).

[16] Hatzikiriakos, S.G., Dealy, J., Wall slip of molten high density polyethylenes. II. Capillary rheometer studies, *J. Rheol.*, 36, 703-741 (1992).

[17] Kolnaar, J.W.H., Keller, A., A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology. 2. Rheological investigations in the extrusion window, *Polymer*, 36, 821-836 (1995).

[18] Kolnaar, J.W.H., Keller, A., A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology. 3. Implications for

- flow instabilities and extrudate distortion, *Polymer*, 38, 1817-1833 (1997).
- [19] Ramamurthy, A.V., Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction, *J. Rheol.*, 30, 337-357 (1986).
- [20] Perez-Gonzalez J., de Varga, L., Quantification of the slip phenomenon and the effect of shear thinning in the capillary flow of linear polyethylenes, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1231-1237 (2002).
- [21] Ghanta, V.G., Riise, B.L., Denn, M.M., Disappearance of extrusion instabilities in brass capillary dies, *J. Rheol.*, 43, 435-442 (1999).
- [22] Piau, J.M., El Kissi, N., Toussaint, F., Mezghani, A., Distortions of polymer melt extrudates and their elimination using slippery surfaces, *Rheol. Acta*, 34, 40-57 (1995).
- [23] Wang, S.Q., Drda, P.A., Stick-slip transition in capillary flow of polyethylene. 3. Surface conditions, *Rheol. Acta*, 36, 128-134 (1997).
- [24] Munstedt, H., Schmidt, M., Wassner, E., Stick and slip phenomena during extrusion of polyethylene melts as investigated by laser-Doppler velocimetry, *J. Rheol.*, 44, 245-255 (2000).
- [25] Robert, L., Demay, Y., Vergnes, B., Stick-slip flow of high density polyethylene in a transparent slit die investigated by laser Doppler velocimetry, *Rheol. Acta*, 43, 89-98 (2004).
- [26] Adewale, K.P., Leonov, A.I., Modeling spurt and stress oscillations in flows of molten polymers, *Rheol. Acta*, 36, 110-127 (1997).
- [27] Brochard, F., de Gennes, P.G., Shear dependant slippage at a polymer interface, *Langmuir*, 8, 3033-3038 (1992).
- [28] Allal, A., Vergnes, B., Marin, G., Forme de la distribution des masses molaires pour supprimer le défaut de peau de requin, *C.R. Phys.*, 8, 109-114 (2007).
- [29] Mhetar, V., Archer, L.A., Slip in entangled polymer melts. 1. General features. *Macromol.*, 31, 8607-8616 (1998).
- [30] Mhetar, V., Archer, L.A., Slip in entangled polymer melts. 2. Effect of surface treatment. *Macromol.*, 31, 8617-8622 (1998).
- [31] Benallal, A., Marin, G., Montfort, J.P., Dérail, C., Linear viscoelasticity revisited: the relaxation functions of monodisperse polymer melts. *Macromol.*, 26, 7229-7235 (1993).
- [32] Guiselin, O., Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution, *Europhys. Lett.*, 17, 225-230 (1992).
- [33] Allal, A., Vergnes, B., Molecular design to eliminate sharkskin defect for linear polymers, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 146, 45-50 (2007).
- [34] Fetters, L.J., Lohse, D.J., Milner, S.T., Graessley, W.W., Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties. *Macromol.*, 27, 4639-4647 (1994).
- [35] Fetters, L.J., Lohse, D.J., Milner, S.T., Graessley, W.W., Packing length influence in linear polymer melts on the entanglement, critical, and reptation molecular weights, *Macromol.*, 32, 6847-6851 (1999).
- [36] Wise, G.M., Denn, M.M., Bell, A. T., Mays, J.W., Hong, K., Iatrou, H., Surface mobility and slip of polybutadiene melts in shear flow, *J. Rheol.*, 44, 549-567 (2000).
- [37] Daoud, M., de Gennes, P.G., Some remarks on the dynamics of polymer melts, *J. Polym. Sci. Phys.*, 17, 1971-1981 (1979).
- [38] Montfort, J.P., Marin, G., Monge, Ph., Effects of constraint release on the dynamics of entangled linear polymer melts, *Macromol.*, 17, 1551-1560 (1984).
- [39] Wasserman, S.H., Graessley, W.W., Effects of polydispersity on linear viscoelasticity in entangled polymer melts, *J. Rheol.* 36, 543-572 (1992).
- [40] Abdel-Goad, M., Pyckhout-Hintzen, W., Kahle, S., Allgaier, J., Richter, D., Fetters, L.J., Rheological properties of 1,4-polyisoprene over a large molecular weight range, *Macromol.*, 37, 8135-8144 (2004).
- [41] Arda, D.R. Mackley, M.R., The effect of die exit curvature, die surface roughness and a fluoropolymer additive on sharkskin extrusion instabilities in polyethylene processing, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 126, 47-61 (2005).
- [42] Miller, M., Luciani, A., Sarioglu, A., Manson, J.A., Flow through a convergence. Part 1: Critical conditions for unstable flow, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 611-633 (2002).
- [43] Dao, T.T., Archer, L.A., Stick-slip dynamics of entangled polymer liquids, *Langmuir*, 18, 2616-2624 (2002).

[Abridged English version]

Molecular interpretation of the stick-slip defect of linear polymers

In this paper, we investigate the relationships between stick-slip defect and molecular slip at the wall. By considering Brochard-de Gennes model and molecular chain dynamics at the wall, we propose expressions for critical shear stress and critical shear rate at the onset of stick-slip. Moreover, we present a criterion of existence for the stick-slip defect, based on the molecular weight distribution. These various expressions are qualitatively validated by experimental data from the literature.