HAL
open science

Relation entre structure moléculaire et défaut de peau de requin pour les polymères linéaires à l'état fondu

Ahmed Allal, Alexandrine Lavernhe-Gerbier, Bruno Vergnes, Gérard Marin

To cite this version:

Ahmed Allal, Alexandrine Lavernhe-Gerbier, Bruno Vergnes, Gérard Marin. Relation entre structure moléculaire et défaut de peau de requin pour les polymères linéaires à l'état fondu. Rhéologie, 2005, 11, pp. 35-44 - http://www.legfr.fr/larevue/?Page=article&Vol=0008&NumArticle=4. hal-00509537

HAL Id: hal-00509537

https://minesparis-psl.hal.science/hal-00509537

Submitted on 13 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Relation entre structure moléculaire et défaut de peau de requin pour les polymères linéaires à l'état fondu

A. Allal[1], A. Lavernhe[1], B. Vergnes[2] et G. Marin[1]

[1] *LPCP-UMR 5067, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'Université, BP 1155, 64013 Pau Cedex.*

[2] *CEMEF- Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex*

Reçu le 16 juin 2005 - Version finale acceptée le 24 octobre 2005

Résumé : Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur le défaut de peau de requin, rencontré fréquemment en extrusion de polymères linéaires. Notre objectif est de relier ce défaut aux propriétés rhéologiques du polymère et à sa structure moléculaire. En nous appuyant sur la théorie de l'élasticité de Griffith, nous montrons d'une part que la période des fissures est proportionnelle à leur amplitude et que la contrainte seuil d'apparition de la peau de requin est fonction du module du plateau caoutchoutique, de la masse moyenne en masse et de la masse entre enchevêtrement. D'autre part, nous montrons que la vitesse de propagation de la fissure dans le massif polymère est contrôlée par la vitesse de sortie de l'extrudat et par le temps de Rouse. Enfin, notre travail sur les paramètres d'apparition de la peau de requin nous a permis de montrer que la contrainte de cisaillement critique d'apparition du défaut est du même type que celle de la transition glissement faible-glissement fort du modèle de Brochard. Cette contrainte induit un étirement des chaînes macromoléculaire près de la paroi, qui stockent ainsi une énergie élastique suffisante pour fissurer l'extrudat en sortie de filière. Cette approche permet d'expliquer l'ambiguïté sur l'apparition simultanée du défaut de peau de requin et du glissement à la paroi, rapportée dans la littérature.

Mots clés : Polymère, Défaut d'extrusion, Peau de requin, Fissure, Glissement

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Dans l'industrie de la plasturgie, le procédé d'obtention de produits finis ou semi-finis le plus utilisé est l'extrusion. Ce procédé consiste à faire passer un matériau plastique ou fondu à travers une filière pour obtenir des films, des plaques, des tubes, des profilés…

Durant l'extrusion de polymères linéaires, tels que le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), le polybutadiène (PB), le polydiméthylsiloxane (PDMS), le polyisoprène (PI), mais aussi certains copolymères (TFE/HFP), apparaît à faible taux de cisaillement, alors que l'écoulement est encore stable (pas de variation périodique ou chaotique de la pression dans le temps), une rugosité de la surface appelée peau de requin [1, 2]. Ce phénomène est un problème pour l'industrie de la transformation car il limite la cadence de production ainsi que la qualité des produits extrudés.

Par son importance économique, ce problème a fait, depuis ces cinquante dernières années, l'objet de nombreuses études qui tentent de relier les propriétés rhéologiques du polymère à l'état fondu aux instabilités d'extrusion.

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

Pour étudier les instabilités d'extrusion, l'outil de référence est le rhéomètre capillaire. Il est constitué d'une chambre cylindrique dans laquelle coulisse un piston. A une des extrémités de la chambre est fixé un capillaire. La chambre thermostatée est préalablement remplie du matériau que l'on veut caractériser. On vient ensuite, à l'aide du piston, pousser sur l'échantillon afin de le faire passer à travers le capillaire.

Sur ce type de rhéomètre, le principe de mesure est simple : il consiste à mesurer la pression P dans le réservoir à l'aide d'un capteur placé sur le côté de l'appareil, pour un débit volumique Q_v imposé par le mouvement du piston. En supposant que le polymère est incompressible et que l'écoulement dans le capillaire est un écoulement de Poiseuille, il est possible de calculer la contrainte de cisaillement apparente σ_s et le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}$ à la paroi du capillaire.

Lorsqu'on fait s'écouler un polymère linéaire fondu à travers un capillaire, la variation de la pression en fonction du débit (ou de la contrainte en fonction du taux de cisaillement) se décompose schématiquement en deux branches stables, nommées traditionnellement branche I et branche II (Fig. 1). A faible débit, l'extrudat est lisse (A). Lorsque le débit augmente, nous observons d'abord le défaut de peau de requin (B). On rencontre ensuite une zone instable, où la pression et le débit de sortie oscillent régulièrement (défaut oscillant (C)), puis on retrouve des conditions d'écoulement stable : c'est la branche II, le long de laquelle se développent les défauts de volume (hélicoïdal puis chaotique (D)).

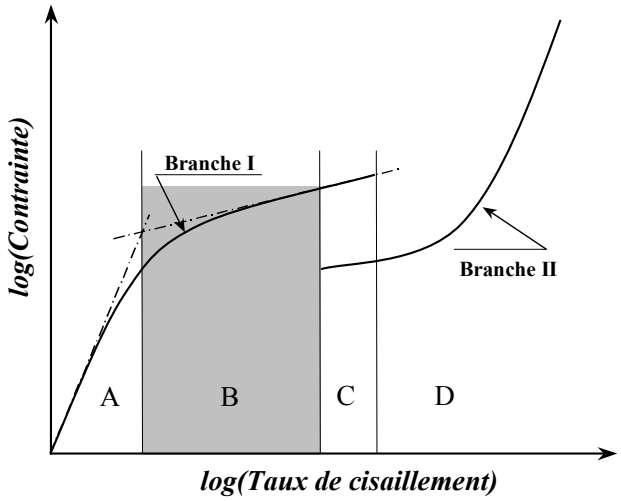

Figure 1 : Courbe schématique de la variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour un polymère linéaire.

Dans cet article, nous nous concentrerons uniquement sur le défaut de peau de requin. Les différents auteurs qui ont travaillé sur ce défaut se sont intéressés soit à l'aspect de l'extrudat, en étudiant l'évolution des rugosités (amplitude et période) en fonction des conditions d'extrusion, soit aux valeurs critiques de contraintes et de taux de cisaillement lors de l'apparition du défaut.

Au tout début, à faible débit, le défaut de peau de requin se manifeste par une perte de brillance de la surface de l'extrudat. Ceci signifie que la peau de requin se caractérise par des rugosités qui ont une dimension caractéristique de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière dans le domaine du visible, c'est-à-dire entre 400 et 800 nm. Lorsqu'on augmente le débit, le défaut se développe et s'organise [3] : la surface de l'extrudat apparaît comme constituée par de fines craquelures, très régulières, parallèles entre elles et perpendiculaires au sens de l'écoulement (Fig. 2) [4, 5]. Ces fissures ont une amplitude A et sont distribuées de façon régulière. La période du défaut sera notée λ (Fig. 3).

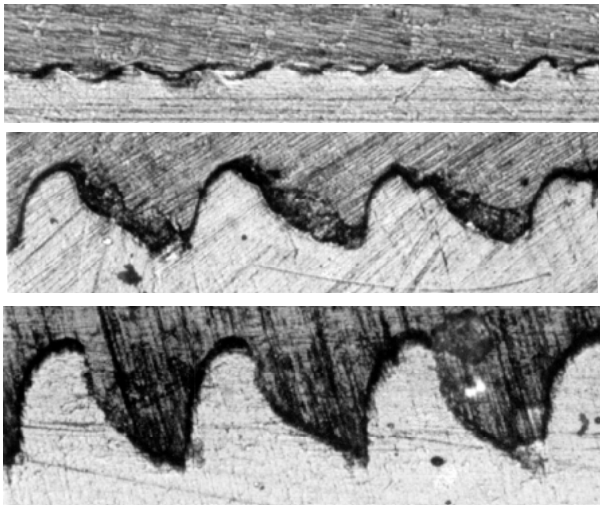

Figure 2 : Exemple de peau de requin. Etat de la surface d'un polyéthylène (x 120) pour trois valeurs du taux de cisaillement (137, 427 et 763 s^{-1}) [4]

Il n'y a pratiquement pas, dans la littérature, de mesures directes de contrainte dans le jonc à la sortie de la filière, hormis par des mesures de biréfringence qui se font dans des conditions particulières. Par contre, des auteurs comme Migler et al. [6] ont effectué des mesures de déformation. D'autres, comme par exemple Venet et Vergnes [7] ou Rutgers et Mackley [8], ont réalisé des simulations numériques permettant d'estimer des contraintes élongationnelles dans le jonc. En tout état de cause, il n'existe pas aujourd'hui d'étude globale qui propose de corréler des mesures directes d'amplitude et de période des fissures aux contraintes et aux déformations dans l'extrudat à la sortie de la filière.

D'autres auteurs, qui se sont intéressés aux contraintes de cisaillement mesurées dans le capillaire, n'étudient pas le phénomène lui-même. En effet, ces contraintes ne sont pas celles qui produisent directement la fissuration de l'extrudat. Elles coïncident simplement avec l'apparition du défaut. Par contre, elles peuvent être liées à un

mécanisme physique à l'origine du défaut de peau de requin [9].

On arrive ainsi, schématiquement, à deux interprétations possibles de l'origine du défaut de peau de requin :

- la première, et la plus ancienne, que nous appellerons "approche élastique", considère la réorganisation du profil de vitesse dans l'écoulement au voisinage de la singularité de la sortie (passage d'un profil de type Poiseuille dans la filière à un profil de type bouchon dans le jonc extrudé). Cette réorganisation induit de fortes contraintes élongationnelles. Si ces contraintes dépassent la limite à la rupture du polymère fondu, elles entraînent la fissuration de la surface de l'extrudat [10]. Cette explication est étayée par des observations expérimentales [11] et des simulations numériques [7, 8].

- la deuxième explication, que nous appellerons "approche interfaciale", est fondée sur une remarque faite par Kurtz [12] : le défaut de peau de requin apparaît pour un taux de cisaillement correspondant à un changement de pente de la courbe de variation de la contrainte de cisaillement en paroi en fonction du taux de cisaillement. Cette idée, rendue populaire par Ramamurthy [13], amène à considérer que le défaut peau de requin est dû à un mécanisme interfacial, donnant un glissement fort dans la filière. Ce mécanisme a été relié par Wang et al. [9] à la transition glissement faible-glissement fort du régime marginal du modèle de Brochard [14]. Dans ce modèle, cette transition est associée à une orientation des chaînes à la paroi dans le sens de l'écoulement.

Bien que ces explications s'accordent à localiser le phénomène en sortie de filière, elles peuvent, a priori, sembler différentes et même contradictoires. Nous allons montrer dans la suite qu'il n'en est rien et qu'il est possible de trouver un lien entre les deux.

2. Approche théorique

2.1 Relation amplitude/période

Intéressons nous tout d'abord à l'aspect de l'extrudat. La théorie de l'élasticité montre que, dans le cas d'une traction, les fissures qui apparaissent sur l'échantillon sont perpendiculaires à la direction des contraintes de traction qui les ont créées. Ainsi, dans le cas du défaut de peau de requin, le fait que les fissures soient perpendiculaires au sens de l'écoulement pourrait confirmer qu'elles aient été créées par des contraintes élongationnelles. Ces contraintes élongationnelles sont dues, d'une part, au gonflement de l'extrudat à la sortie de la filière et d'autre part, au réarrangement du champ de vitesse au sein de l'échantillon.

Le gonflement à la sortie de la filière est caractéristique du comportement élastique du polymère fondu. Comme nous le verrons plus loin, il est associé à l'énergie élastique stockée dans le matériau lors de son passage à travers la filière. Cette énergie élastique est libérée par relaxation des chaînes macromoléculaires (changement de conformation) et par création de surfaces libres. Si le matériau est suffisamment résistant, il y aura simplement gonflement ; sinon, la rupture de l'extrudat sera un moyen supplémentaire de création de surface.

Pour étayer l'hypothèse que l'énergie élastique est responsable de la fissuration de la surface de l'extrudat, nous nous sommes penchés sur la théorie de Griffith [15]. Cet auteur fut le premier à montrer, dans le cadre de la théorie de l'élasticité, que l'énergie élastique est responsable de la fissuration des matériaux.

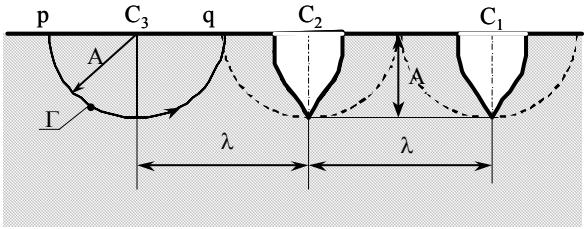

Figure 3 : création des fissures lors de l'apparition de la peau de requin

Considérons la Figure 3. Nous avons représenté la section parallèle à la direction de l'écoulement d'une peau d'extrudat fissurée. L'épaisseur de cette tranche est l'unité. Lorsqu'une fissure C_3 de profondeur A s'ouvre, toute l'énergie élastique contenue dans le volume de base le demi-cercle Γ (de rayon A et d'épaisseur l'unité) est libérée, obligeant la fissure suivante d'être positionnée à une distance telle que :

$$\lambda = 2A \qquad (1)$$

A partir de cette analyse, nous pouvons donc supposer que :

- le défaut de peau de requin est une rupture de surface due aux contraintes élongationnelles générées en sortie de la filière.

- les fissures sont le résultat de la libération de l'énergie élastique stockée dans le matériau au cours de son écoulement à travers la filière.

2.2 Mécanisme de fissuration

Après avoir vu quelle était l'origine possible du défaut de peau de requin, il faut nous interroger sur la physique de cette fissuration. La théorie de l'élasticité montre aussi, dans le cadre de la mécanique de la rupture, que la profondeur de la fissure est égale au produit de la vitesse de fissuration V par un temps caractéristique de relaxation du matériau τ :

$$A = V\tau \tag{2}$$

Or, Wang et al. [9] et Barone et al. [16] ont montré que la période λ du défaut de peau de requin était égale au produit de la vitesse moyenne de sortie de l'extrudat $\overline{V}$ par un temps caractéristique de relaxation du polymère. Pour Wang et al. [9], ce temps correspond à l'inverse de la fréquence de croisement des courbes G' et G'' d'une courbe spectromécanique, dans la région fin de zone d'écoulement-début du plateau caoutchoutique. Comme nous le disions plus haut, la période est proportionnelle à l'amplitude des fissures. Ainsi, Wang et al. [9] montrent que la profondeur des fissures est proportionnelle au produit d'une vitesse par un temps de relaxation. Ce résultat, interprété à travers la mécanique de la rupture, suggère que la fissure se propage dans le matériau avec une vitesse égale à la vitesse moyenne de sortie de l'extrudat de la filière. Sachant que le polymère en sortie de filière a un comportement élastique, le temps caractéristique de relaxation doit être le temps de Rouse τ_B. Ce temps de Rouse B est celui qui est proportionnel à la masse moyenne en masse à la puissance 2 ($\tau_B \propto M_w^{\,2}$). Dans la théorie de Doï et Edwards [17], ce temps caractérise le mécanisme de relaxation dans le domaine où le matériau à un comportement caoutchoutique. Dans ce domaine, les molécules ne peuvent pas se déplacer dans leur ensemble. Comme elles sont étirées entre certains points d'enchevêtrement, elles ne peuvent, pour relaxer, que coulisser à travers les enchevêtrements, pour retrouver leur longueur d'équilibre. Ces différentes considérations nous permettent de réécrire l'équation (2) sous la forme :

$$A = \overline{V}\tau_B \tag{3}$$

En s'appuyant sur la théorie de l'élasticité, nous pouvons donc dire que les fissures sont contrôlées par le comportement de solide viscoélastique de la matière en sortie de filière. A la sortie, l'énergie élastique stockée pendant l'écoulement depuis l'entrée du capillaire est restituée sous la forme d'une recouvrance : le gonflement. Si le matériau n'a pas des propriétés élongationnelles suffisantes, la fissure se propage à la vitesse moyenne de sortie de l'extrudat. La profondeur de la fissure est donnée par le produit de la vitesse de propagation par le temps de relaxation de Rouse. Ce nouveau point de vue nous amène à dire que, si l'on veut réduire l'amplitude du défaut, il faut diminuer le temps de Rouse. Pour cela, on peut faire varier :

- la température,

- la distribution des masses moléculaires en introduisant des petites masses,

- la tacticité, en augmentant la flexibilité de la chaîne. Ce dernier point peut-être réalisé, sur le polyéthylène, en réduisant par exemple le taux de branchements courts ou sur du polypropylène en passant d'un syndiotactique à un isotactique.

2.3 Origine du défaut de peau de requin

2.3.1 Critère d'apparition du défaut (approche élastique)

La théorie de l'élasticité donne aussi l'expression de la contrainte critique de fissuration. Pour Griffith [15], la fissure se propage si, dans le cas de contraintes planes, la contrainte élongationnelle est telle que :

$$\sigma_p \geq \left[\frac{2E_y\gamma_s}{\pi l_1}\right]^{1/2} \tag{4}$$

où γ_s est l'énergie de surface polymère/air, E_y le module d'Young et l_1 la longueur de la tête de fissure (Fig. 4).

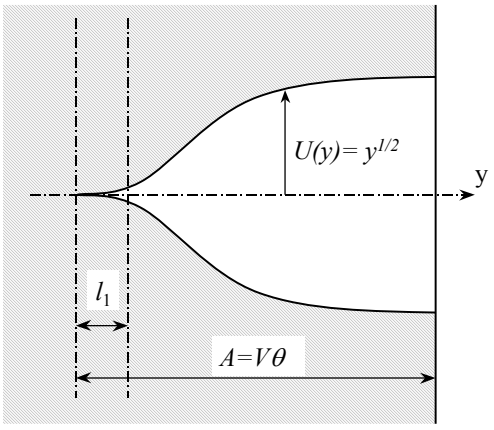

Figure 4 : Schéma d'une fissure dans un matériau élastique.

Les calculs de Venet et Vergnes [7] ou de Rutgers et Mackley [8] mènent aussi à la conclusion qu'une contrainte élongationnelle critique est à l'origine de la rupture de la peau de l'extrudat.

Pour de Gennes [18], la contrainte élongationnelle critique d'ouverture de fissure est donnée par :

$$\sigma_p = G_N^0 \frac{d}{l_1} \tag{5}$$

où $2d$ est l'ouverture en fin de fissure et σ_p est une contrainte seuil de déformation (Fig. 5).

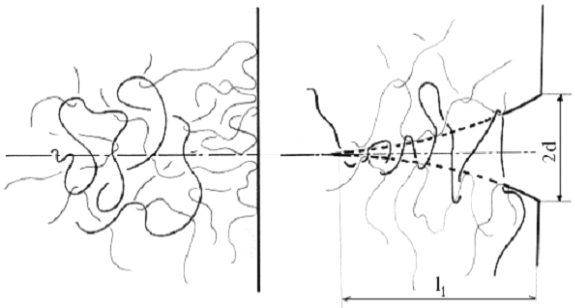

Figure 5: schéma de l'ouverture d'une fissure

Physiquement, il ne peut exister qu'un seul critère. En supposant donc que les contraintes critiques de de Gennes et de Griffith soient identiques, cela entraîne que :

$$G_N^{0\,2} \frac{d^2}{l_1^2} = \frac{2E_y\gamma_s}{\pi l_1} \tag{6}$$

En première approximation, nous pouvons supposer le matériau incompressible. Dans ce cas, le rapport du module d'Young E_y sur le module de cisaillement G_N^0 est de 3. L'équation (6) peut alors être réécrite sous la forme suivante :

$$\frac{1}{2} G_N^0 \frac{d^2}{l_1^2} \approx \frac{\gamma_s}{l_1} \tag{7}$$

Le premier terme représente l'énergie élastique par unité de volume stockée dans le matériau en tête de fissure. Le second terme représente le travail pour créer la surface. L'équation (7) signifie donc que l'énergie élastique stockée dans le matériau sert uniquement à ouvrir la fissure. Pour un matériau qui a un comportement purement élastique, ce résultat semble raisonnable. Nous pouvons donc dire que les modèles de de Gennes et de Griffith donnent les mêmes contraintes élongationnelles critiques.

Approfondissons maintenant l'expression de cette contrainte critique. La contrainte seuil (Eq. (5)) est liée au module du plateau caoutchoutique G_N^0 et à la déformation plastique du polymère en fond de fissure. Pour avoir un ordre de grandeur de cette déformation, nous allons utiliser les résultats de Venet et Vergnes [7]. Pour un polyéthylène ayant quelques branchements longs, la simulation numérique montre que la contrainte élongationnelle maximale à la sortie de la filière est σ_p = 0,5 MPa pour une vitesse de déformation de 26,9 s^{-1}. Sachant que, pour les polyéthylènes, le module G_N^0 est de l'ordre de 1 MPa, la déformation d/l_1 est de l'ordre de 0,5. Saulnier et al. [19] donnent, pour les polymères flexibles, $l_1 \approx 1000$ Å, ce qui donnerait une ouverture $d \approx 500$ Å. Cette dimension est de l'ordre de grandeur de la longueur curviligne entre deux points d'enchevêtrement.

Par rapport à ce qui a été dit précédemment, nous proposons donc une contrainte critique basée sur le modèle de de Gennes, avec les hypothèses suivantes :

- l'ouverture de la fissure est due à l'extension des brins de molécule pris entre points d'enchevêtrement :

$$2d = N_e\, b \tag{8}$$

où N_e est le nombre de monomères entre points d'enchevêtrements. Pour un squelette d'unité monomère constitué de j liaisons de covalence de longueur l_0 et de rapport caractéristique de Flory C_∞, qui caractérise la raideur locale de la molécule, $b = \sqrt{jC_\infty}\, l_0$.

- la profondeur de la fissure l_1 est de l'ordre de grandeur de la distance perturbée par l'interface polymère/air, c'est à dire la distance entre extrémités de la molécule :

$$l_1 \approx \sqrt{N_0}\, b \tag{9}$$

où N_0 est le nombre de monomères par molécule.

Compte tenu des hypothèses précédentes, la contrainte critique (Eq. (5)) est donnée par :

$$\sigma^*_p = \frac{1}{2} G_N^0 \frac{N_e}{\sqrt{N_0}} = \frac{1}{2} G_N^0 \frac{M_e}{\sqrt{M_n}} \tag{10}$$

L'équation (10) permet de dire que la contrainte critique décroît avec la masse molaire moyenne en nombre du polymère à la puissance 1/2. Sa forme nous semble correcte pour plusieurs raisons : d'une part, l'équation de Griffith (Eq. (4)) a été vérifiée dans le cadre de fissuration de polymères à l'état solide. Haward [20] montre par exemple que la contrainte critique de fissuration varie comme la masse moléculaire à la puissance –1/2, comme prévu par l'équation (10). D'autre part, si nous reprenons l'équation (7), nous pouvons écrire l'énergie de surface polymère/air du matériau sous la forme suivante :

$$\gamma_s \approx \frac{1}{8} G_N^0 \frac{N_e}{\sqrt{N_0}} b N_e$$

γ_s varie donc comme $N_0^{-0.5}$. Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales et le modèle de de Gennes [21]. Nous montrons ainsi, de façon indirecte, la validité de nos hypothèses et de la forme de la contrainte élongationnelle critique de fissuration (Eq. (10)). Malheureusement, dans le cas du défaut de peau de requin, cette contrainte est difficilement mesurable.

2.3.2 Critère d'apparition du défaut (approche interfaciale)

Pour aboutir à un critère d'apparition du défaut de peau de requin, nous allons nous intéresser maintenant aux contraintes de cisaillement. De facto, nous allons nous intéresser à l'approche interfaciale.

Plusieurs auteurs, tels que Kurtz [12], Ramamurthy [13], Kalika et Denn [22], El Kissi et al. [23] ont observé que le défaut peau de requin apparaissait pour un taux de cisaillement correspondant à un changement de pente de la courbe d'écoulement (variation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement). Ce résultat pourrait suggérer que le défaut de peau de requin soit dû à un mécanisme de glissement du polymère à la paroi du capillaire. Pour étayer cette hypothèse, Wang et al. [9] ont relié le changement de pente à la transition glissement faible-glissement fort développée dans les modèles de Brochard [14] et de Gennes [24]. Dans ces théories, la transition est due à l'orientation dans le sens de l'écoulement des molécules adsorbées ou greffées à la paroi (Fig. 6). La transition est contrôlée par une contrainte de la forme suivante :

$$\sigma^*_s = \nu \frac{kT}{a} \qquad (11)$$

où ν est le nombre de chaînes adsorbées ou greffées par unité de surface et a est le diamètre du tube dans lequel se déplace la molécule [17]. Santamaria et al. [25], comme Wang et al. [9], ont montré que la contrainte de cisaillement d'apparition du défaut de peau de requin varie linéairement avec la température. Ceci pourrait valider l'hypothèse représentée par l'équation (11). A ce stade, on peut toutefois émettre deux objections :

- le changement de pente n'est pas toujours observé, ce qui signifie soit qu'il n'y a pas de transition glissement faible - glissement fort, soit tout simplement que le niveau de glissement fort peut ne pas être suffisant pour produire un changement de pente.

- il apparaît comme contradictoire que le glissement soit à l'origine du défaut de peau de requin alors que l'on sait maintenant que l'utilisation de surfaces glissantes permet la suppression totale du défaut [26, 27].

La question qui se pose est donc de savoir comment lever cette contradiction. Pour aller plus loin, nous allons commencer par réécrire l'expression de la contrainte de glissement (Eq. (11)) en fonction du module du plateau caoutchoutique, de la masse entre enchevêtrements et de la masse moyenne en poids.

Lorsque l'on fait s'écouler un polymère à travers un capillaire, des molécules viennent s'adsorber sur la surface. La couche de molécules ainsi formée est constituée de boucles et de queues. Cette couche forme une pseudo-brosse, dont l'épaisseur est égale au rayon de giration de la même molécule dans le fondu. Dans un fondu, une molécule occupe une sphère dont la dimension caractéristique est son rayon de giration R_g ($R^2_g = 1/6\ b^2\ N_0$). Lorsqu'elle s'adsorbe sur une surface de haute énergie, 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 :

$$S = \frac{4\pi}{3} R_g^2 = \frac{4\pi}{18} b^2 N_0 \qquad (12)$$

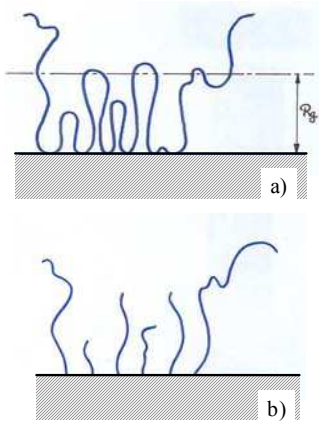

Figure 6 : a) molécule adsorbée à la paroi sur une surface de haute énergie; b) molécules greffées équivalentes à la molécule adsorbée.

La molécule développe donc un nombre de contacts avec son environnement proportionnel à $\sqrt{N_0}$. Si nous notons C_{ad} le coefficient de proportionnalité inconnu (d'après les travaux de Anastasiadis et Hatzikiriakos [28], ce coefficient doit être proportionnel à la tension de surface), 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. La densité de greffage ν est donc donnée par :

$$\nu = C_{ad}\frac{\sqrt{N_0}}{2S} = \frac{9C_{ad}}{4\pi\sqrt{N_0}\,b^2} \qquad (13)$$

Sachant que le module du plateau caoutchoutique est donné par $G_N^0 = kT/a^3$ et que le diamètre du tube a est relié au nombre de monomères entre points d'enchevêtrements par $a^2 = N_e\,b^2$, la contrainte de cisaillement critique (Eq. (11)) peut donc s'écrire :

$$\sigma^*_s = \frac{9C_{ad}}{4\pi}G_N^0\frac{N_e}{\sqrt{N_0}} \qquad (14)$$

Nous constatons que la contrainte de transition glissement faible - glissement fort a la même équation formelle que la contrainte élongationnelle critique (Eq. (10)). D'autre part, les calculs de Venet et Vergnes [7] montrent que les contraintes de cisaillement et d'élongation sont du même ordre de grandeur.

Ces résultats ne veulent pas dire que le glissement est à l'origine du défaut de peau de requin. Nous montrons seulement que les ordres de grandeur et les expressions formelles des contraintes de fissuration de l'extrudat et des contraintes de transition glissement faible - glissement fort sont similaires, ce qui peut expliquer la survenance quasi-simultanée des deux phénomènes. On ne peut toutefois pas dire que l'un est à l'origine de l'autre.

2.4 Critère d'existence

Nous allons maintenant définir un critère moléculaire de l'existence du défaut de peau de requin. En effet, pour qu'il y ait fissuration, il faut que l'énergie élastique stockée dans le matériau soit supérieure ou égale au travail de la contrainte élongationnelle pour ouvrir la fissure. Le modèle de Brochard [14] prévoit que les molécules à l'interface fondu/pseudo-brosse soient étirées de telle façon que leur dimension transversale soit égale au diamètre du tube a (soit une longueur finale de $a\,N_0/N_e$ pour une longueur initiale de $a\sqrt{N_0/N_e}$), ce qui correspond à une déformation de $\sqrt{N_0/N_e}$. L'énergie élastique stockée par unité de volume est donc $\sigma_s\sqrt{N_0/N_e}$. La déformation induite par la contrainte élongationnelle critique σ^*_p pour qu'il y ait ouverture de fissure est $2d/l_1$, soit $N_e/\sqrt{N_0}$ (Eqs. (8) et (9)). Ainsi, le travail de la contrainte élongationnelle devient $\sigma^*_p\,N_e/\sqrt{N_0}$. Si l'on admet que $\sigma_s = \sigma^*_s \approx \sigma_p$ (soit $C_{ad} \approx 4\pi/18 = 0{,}7$), nous pouvons donc dire qu'il y aura fissuration si l'énergie stockée est supérieure à l'énergie de rupture, soit $\sqrt{N_0/N_e} \geq N_e/\sqrt{N_0}$, ou encore, sachant que le nombre d'enchevêtrements par chaîne est donné par $N = N_0/N_e$, $N \geq \sqrt{N_e}$.

Nous venons de trouver une condition pour que la contrainte de cisaillement de transition glissement faible - glissement fort permette d'étirer suffisamment les chaînes moléculaires pour que l'énergie élastique ainsi stockée dans le matériau soit supérieure à l'énergie nécessaire pour fissurer l'extrudat en sortie de la filière.

La recherche d'un critère d'apparition du défaut de peau de requin, nous amène donc à un critère de taille moléculaire : pour des polymères dont le nombre d'enchevêtrements par chaîne N est supérieur à $\sqrt{N_e}$, il pourra exister le défaut de peau de requin. A contrario, si N est inférieur à $\sqrt{N_e}$, il n'y aura pas de possibilité de défaut de peau de requin. Sachant qu'à la paroi les masses molaires qui nous intéressent sont les masses moyennes en nombre, N peut s'écrire $N = M_n/M_e$. La condition d'existence du défaut de peau de requin est alors : $M_n/M_e \geq \sqrt{N_e}$ .En faisant intervenir la masse moyenne en masse M_w et l'indice de polymolécularité I_p, nous obtenons :

$$M_w/M_e \geq I_p\sqrt{N_e} \qquad (15)$$

Ce résultat permet de dessiner la forme de la distribution des masses moléculaires qui permettrait de supprimer le défaut de peau de requin. Celle-ci est donnée par la Figure 7.

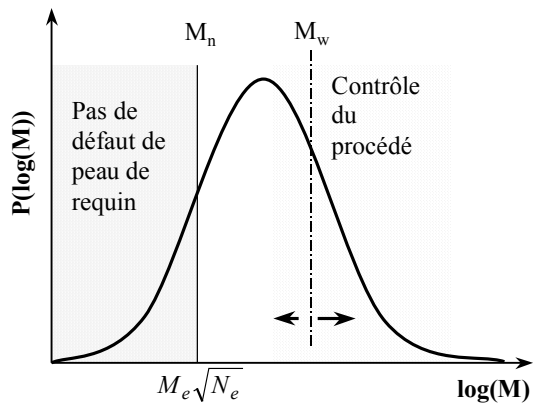

Figure 7 : Forme de la distribution de masses molaires pour supprimer la peau de requin

3. Confrontation avec l'expérience

3.1 Relation amplitude/période

Sur la Figure 8, les résultats de Venet et Vergnes [4] et Wang et al. [9] montrent clairement, au moins jusqu'à une amplitude de l'ordre de 100 µm, la proportionnalité entre amplitude et période. Le concept de Griffith semble donc être une loi complètement universelle. Il montre notamment que c'est l'énergie élastique stockée dans le matériau qui contrôle la fissuration. Il est intéressant de rapporter que la pente de 2 n'est vraie que pour des capillaires dont le rapport L/D est voisin de 16. Pour des filières orifices, par exemple, la pente est plus petite, de l'ordre de 1. La densité de fissure par unité de longueur d'extrudat est donc maximale lorsque l'énergie élastique restituée à la sortie de l'orifice est maximale.

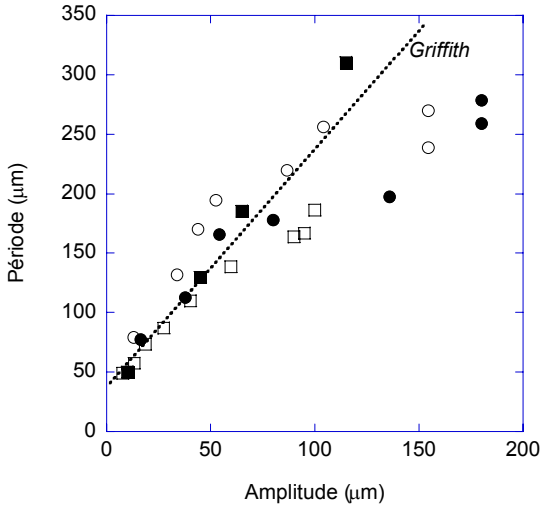

Figure 8 : Variation de la période en fonction de l'amplitude du défaut de peau de requin ; résultats expérimentaux de Venet et Vergnes [4] (○, ●, □) et Wang et al. [9] (■)

3.2 Mécanisme de fissuration

Nous allons nous intéresser maintenant au mécanisme de propagation de la fissure. Pour tester le résultat de notre approche, nous avons utilisé les résultats expérimentaux de Venet et Vergnes [4]. Sur la Figure 9, nous avons représenté les variations de l'amplitude du défaut en fonction de la vitesse moyenne de l'extrudat, pour trois résines PEBDL de masses et de structures différentes (linéaires et avec ou sans branchements longs).

Nous constatons qu'en effet, pour les trois résines, l'amplitude des fissures varie, dans un premier temps, linéairement avec la vitesse, pour saturer ensuite et devenir indépendante de celle-ci. Ceci signifie que, dans un intervalle de vitesse que nous allons ici qualifier de "basses vitesses", le résultat issu de la mécanique de la rupture (Eq. (2)) semble bien rendre compte des observations expérimentales, pour peu que l'on considère que la vitesse de fissuration est de l'ordre de grandeur de la vitesse de sortie de l'extrudat.

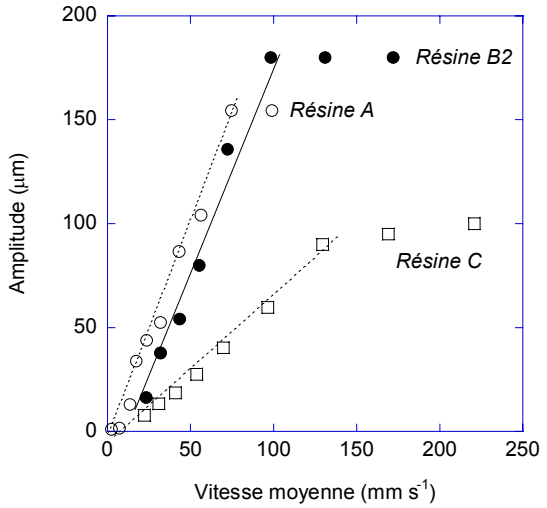

Figure 9 : Variation de l'amplitude du défaut en fonction de la vitesse moyenne de sortie de l'extrudat (données de Venet et Vergnes [4])

Pour les plus grandes vitesses, il semblerait que l'énergie stockée dans l'échantillon ait atteint son maximum. Ceci se traduit, au niveau moléculaire, par des chaînes complètement étirées au niveau de l'interface. Théoriquement, elles ne peuvent atteindre cet état que si le taux de cisaillement est supérieur ou égal à l'inverse du temps de Rouse. Il est aussi possible que, pour de grandes amplitudes, la relaxation du polymère pendant la phase de refroidissement entraîne une sous-estimation de l'amplitude réelle.

Pour valider l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous avons travaillé sur les résultats de Venet et Vergnes [4]. Nous avons considéré, pour chaque résine, la vitesse pour laquelle l'amplitude devient indépendante de la vitesse moyenne d'extrusion. Ensuite, nous avons calculé le temps de relaxation égal à l'inverse du taux de cisaillement correspondant à cette vitesse. Nous constatons, pour les résines A et B2, que ce temps est égal à celui correspondant à la pente de la courbe $A(V)$, donc au temps de Rouse. Pour la résine C, il existe un facteur à peu près égal à 2 entre ces temps. Ainsi, les calculs menés sur les résultats de Venet et Vergnes [4] semblent pencher pour la première des solutions, ce qui serait en accord avec le fait que l'énergie élastique est obtenue par étirement des molécules.

Revenons à l'intervalle "basses vitesses". La pente des courbes $A(V)$ correspond à un temps de relaxation. D'après Wang et al. [9], ce temps serait l'inverse de la fréquence de croisement des courbes G' et G''. Or, pour les trois résines, le temps de croisement est de l'ordre de 0,01 s, ce qui ne correspond pas aux temps caractéristiques que l'on peut déduire de la Figure 9 (respectivement, 2,1 10^{-3}, 2,2 10^{-3} et 7,6 10^{-4} s). Après relecture, nous avons constaté que Wang et al. [9] avaient commis une erreur d'un facteur 10. Donc, le temps qu'ils considèrent n'est pas le temps correspondant au point de croisement de G' et G'', mais un temps dix fois plus petit. Ce temps devrait être celui de Rouse B [17].

3.3 Critère d'apparition du défaut de peau de requin

Pour montrer que la contrainte de cisaillement critique d'apparition du défaut de peau de requin correspond à la contrainte de transition glissement faible - glissement fort du modèle de Brochard - de Gennes, et ainsi valider la relation (14), nous allons, tout d'abord, déterminer le coefficient C_{ad}. Pour cela, nous avons comparé, pour des données issues de la littérature, la contrainte de glissement de l'équation (14) σ_s^* à la contrainte de cisaillement critique expérimentale d'apparition du défaut de peau de requin σ_s (Fig. 10). L'incertitude de certaines données sur les valeurs du module ou de la masse entre enchevêtrements explique la dispersion des points.

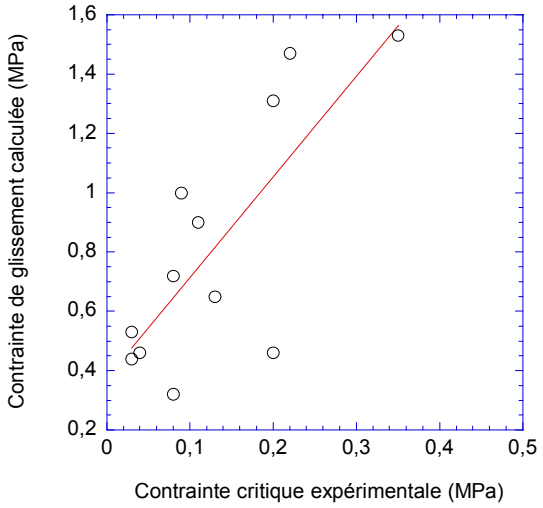

Figure 10 : Variation de la contrainte de glissement (Eq. (14)) en fonction de la contrainte de cisaillement critique expérimentale (voir Annexe 2)

Nous obtenons un coefficient moyen $C_{ad} = 0{,}18 \pm 0{,}1$, ce qui est plus faible que la valeur du modèle de $C_{ad} \approx 0{,}7$. Ceci signifie d'une part que la contrainte de transition glissement faible - glissement fort (Eq. 14) est plus faible que la contrainte élongationnelle critique (Eq.10), ce qui reste à vérifier. D'autre part, C_{ad} représentant la fraction des contacts molécule/surface, nous pouvons en conclure que seuls 18 % des contacts molécule/surface sont réalisés. Ceci est en accord avec l'image d'une molécule adsorbée de Scheutjing et Fleer [29], constituée de deux queues représentant 65 % des monomères, le reste des monomères formant la couche de boucles. Ceci signifie que la contrainte de cisaillement mesurée à la paroi de la filière à l'apparition du défaut de peau de requin correspond à la contrainte de transition glissement faible - glissement fort du modèle de Brochard. Donc, l'apparition du glissement dans la filière peut coïncider avec celle du défaut de peau de requin.

3.4 Critère d'existence du défaut de peau de requin

Pour valider totalement l'hypothèse de la relation entre glissement et défaut de peau de requin, il nous reste à montrer que l'orientation moléculaire à l'interface polymère/surface de la filière, induite par la contrainte de glissement, est suffisante pour que l'énergie élastique stockée fissure la surface de l'extrudat à la sortie de la filière. Pour cela, il nous faut tester la condition relative à la distribution des masses.

Nous avons montré plus haut que, pour qu'il y ait défaut de peau de requin, il faut que $M_w/M_e \geq I_p \sqrt{N_e}$. Pour tester cette idée, nous avons collecté, dans la littérature, les caractéristiques moléculaires de polymères linéaires, de différentes espèces chimiques, pour lesquels les auteurs ont observé la présence ou non du défaut de peau de requin.

3.4.1 Polystyrène

Ce polymère est reconnu pour ne pas donner de défaut de peau de requin, bien que Lin [30] et Peiti et Agassant [31] aient observé ce défaut pour des polystyrènes de haute masse monomoléculaire. Les polystyrènes qui ont été étudiés dans la littérature ont une microstructure bien connue, ils sont atactiques. D'autre part, leur masse entre point d'enchevêtrement est bien établie. Pour cette raison, les résultats de différents auteurs sont comparables. Nous constatons, pour le polystyrène, que le critère

d'apparition du défaut de peau de requin est bien vérifié (voir Tableau I).

M_w (g/mol)	I_p	M_w/M_e	$I_p\sqrt{N_e}$	Défaut	Réf.
295 600	2,17	16	28,94	NS	[32]
186 000	1,07	10	14,27	NS	[28]
760 000	1,14	41	15,20	SS	[28]
56 800	1,11	3	14,8	NS	[31]
103 000	1,11	6	14,8	NS	[31]
235 000	3,65	13	48,7	NS	[31]
600 000	1,30	32	17,3	SS	[31]
680 000	1,53	37	20,4	SS	[31]

La masse molaire du monomère est de M_0 = 104 g/mol, la masse entre points d'enchevêtrement est de M_e = 18500 g/mol [33]. NS : pas de défaut de peau de requin observé, SS : défaut de peau de requin observé.

Tableau 1 : caractéristiques moléculaires des PS

3.4.2 Polypropylène

Les études récentes sur le polypropylène ont porté sur des polypropylènes métallocènes isotactiques (miPP) et syndiotactiques (msPP) [34, 35]. Ces études montrent que les miPP ne présentent pas de défaut de peau de requin alors que les msPP présentent ce défaut. Nous montrons que, pour cette espèce chimique de polymère, notre critère d'existence est aussi vérifié (voir Tableau 2).

Nous avons poursuivi cette démonstration avec d'autres espèces chimique, polyisoprène, polybutadiène [36] et polydiméthylsiloxane [23]. Dans tous ces cas, le critère a été vérifié. Par contre pour le polyéthylène, le résultat n'est pas aussi net. D'une part, parce que les cas publiés portent le plus souvent sur des polyéthylènes qui présentent le défaut de peau de requin. (Robert [37] donne un contre-exemple). D'autre part, pour les polyéthylènes, la microstructure n'est pas clairement définie, ainsi que la masse entre enchevêtrements.

	M_w (g/mol)	I_p	M_w/M_e	$I_p\sqrt{N_e}$	Défaut	Réf.
msPP	160000	4,5	73	33	SS	[35]
msPP	120000	4,1	55	30	SS	[35]
msPP	115000	3,6	52	26	SS	[35]
msPP	87000	3,4	40	25	SS	[35]
miPP	203000	2,5	29	32	NS	[35]
miPP	160000	2,8	23	36	NS	[35]

La masse molaire du monomère est de M_0 = 42 g/mol, les masses entre points d'enchevêtrement des msPP et miPP sont respectivement de M_e = 2200 g/mol et [35] M_e = 7000 g/mol. NS : pas de défaut de peau de requin observé, SS : défaut de peau de requin observé.

Tableau 2 : caractéristiques moléculaires des mPP

La Figure 11 montre la validation du critère d'existence pour les PS et les PP.

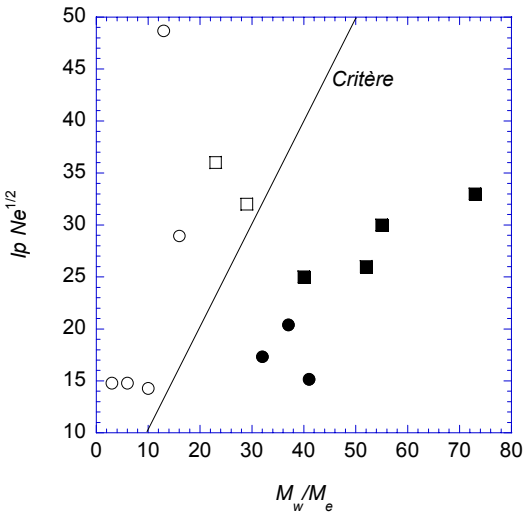

Figure 11 : Validation du critère d'existence du défaut de peau de requin (Eq. (15)) : ○ PS, pas de défaut; ● PS, défaut; □ PP, pas de défaut; ■ PP, défaut;

Nous pouvons maintenant dire que le critère d'existence semble validé, ce qui signifie donc que la contrainte de cisaillement de transition glissement faible - glissement fort étire suffisamment les chaînes moléculaires près de la surface pour que l'énergie stockée par ces molécules induise une rupture de l'extrudat à la sortie de la filière.

4. Conclusion

En nous appuyant sur la théorie de l'élasticité de Griffith, nous avons montré que :

- l'énergie élastique permet d'interpréter l'origine du défaut de peau de requin.

- l'amplitude de la peau de requin est fonction du temps de relaxation de Rouse B.

La théorie de l'élasticité nous donne aussi un critère d'apparition du défaut de peau de requin. En effet, les contraintes élongationnelles, générées par le gonflement, induisent une rupture de la surface de l'extrudat si la contrainte critique est dépassée. Nous avons montré que cette contrainte est contrôlée par le module du plateau caoutchoutique, la masse entre points d'enchevêtrement, la masse molaire moyenne en masse.

Nous avons aussi montré que la contrainte de cisaillement critique d'apparition du défaut de peau de requin correspond à la contrainte de transition entre le glissement faible et le glissement fort du modèle de Brochard [14]. Nous avons mis en évidence, d'une part, que la contrainte

élongationnelle critique (Eq. (10)) devait être égale à la contrainte de transition glissement faible - glissement fort. D'autre part, que la contrainte de cisaillement de transition glissement faible - glissement fort étire suffisamment les chaînes moléculaires près de la surface pour que l'énergie stockée par ces molécules induise une rupture d'extrudat à la sortie de la filière. Ceci donne un critère d'existence du défaut de peau de requin lié à la distribution des masses molaires.

Remerciements

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

Annexe 1

Polymère	M_w (g/mol.)	I_p	Taux de BL	Taux de BC	E_a (kj/mol)	Viscosité (Pa.s)	τ_m (s)	τ_0 (s)	τ_B (s)
PEBDL A	70500	3,2	0	inconnu	33,7	9160	0,01	0,16	0,0021
PEBDL B2	52000	1,9	0	0,01	33,06	16780		2,5	0,0022
PEBDL C	84500	2,9	0,03	0	33,25	28950	0,01		0,00076

BL : branchement long, BC : branchement court. Les résines A et B2 ont seulement des branchements courts. τ_0 temps moyen obtenu avec l'équation de Cole - Cole, τ_m temps correspondant au point de croisement des courbes G' et G", τ_B temps correspondant à la pente A(V) pour une température de 190°C.

Annexe 2

Polymère	M_0 (g/mol)	M_e (g/mol.)	G_N^o (MPa)	M_w (g/mol)	I_p	N_e	N_0	σ_s* (MPa)	σ_s (MPa)	C_{ad}	Réf.
PB	54,00	1850	1,25	182000	1,87	34,26	3370	0,53	0,08	0,15	[11]
PDMS	74,00	8160	0,30	428000	2,90	110,27	5784	0,30	0,03	0,10	[23]
PDMS	74,00	8160	0,30	758000	3,90	110,27	10243	0,23	0,04	0,18	[23]
PDMS	74,00	8160	0,30	1670000	7,90	110,27	22568	0,15	0,03	0,20	[23]
PS	104,00	18500	0,20	760000	1,14	177,88	7308	0,32	0,08	0,25	[30]
msPP	42,00	2170	1,35	87000	3,40	51,67	2071	1,09	0,20	0,18	[35]
PIP	68,00	4000	0,71	310000	1,10	58,82	4559	0,39	0,15	0,38	[30]
mPE	28,00	1600	1,90	128100	1,78	57,14	4575	1,05	0,35	0,33	[25]
EHR33	20,40	3500	0,42	230000	1,77	171,61	11277	0,93	0,13	0,14	[38]
EHR40	18,69	4800	0,44	250000	1,67	256,87	13378	0,93	0,11	0,12	[38]
EHR50	16,18	6800	0,31	230000	1,64	420,19	14212	1,04	0,09	0,08	[38]
EPR37	19,30	2000	1,06	100000	1,43	103,65	5183	1,45	0,20	0,14	[38]
EPR67	12,39	2460	0,88	140000	1,56	198,51	11297	1,53	0,22	0,15	[38]
PEBDL	28,00	1800	1,50	114000	3,90	64,29	4071	1,20	0,20	0,17	[22]

M_0 : masse molaire du monomère, M_e : masse molaire entre points d'enchevêtrements, τ_s : contrainte de cisaillement de glissement calculée avec l'équation (14). τ_s : contrainte critique d'apparition du défaut de peau de requin expérimentale, $C_{ad} = \sigma_s / \sigma_s^*$, PB : polybutadiène, PDMS : polydiméthysiloxane, PS :polystyrène, msPP : polypropylène syndiotactique métallocène, PIP : polyisoprène, mPE : polyéthylène metallocène, EHR : copolymère d'éthylène/1-hexène, EPR : copolymère éthylène/propylène, PEBDL : polyéthylène basse densité linéaire.*

Références

[1] Petrie C.J.S., Denn M.M., Instabilities in polymer processing, *A.I.Ch.E. J.*, 22, 209-236 (1976).

[2] Larson R.G., Instabilities in viscoelastic flows, *Rheol. Acta*, 31, 213-263 (1992).

[3] Beaufils P., Vergnes B., Agassant J.F., Characterization of the sharkskin defect and its development with the flow conditions, *Intern. Polym. Proc.*, 4, 78-84 (1989).

[4] Venet C., Vergnes B., Experimental characterisation of sharkskin in polyethylene, *J. Rheol.*, 41, 873-892 (1997).

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

[6] K. B. Migler, Y. Son, F. Qiao, K. Flynn, Extensional deformation, cohesive failure, and boundary conditions during sharkskin melt fracture, *J. Rheol.*, 46, 383-400 (2002).

[7] Venet C., Vergnes B., Stress distribution around capillary die exit: an interpretation of the onset of sharkskin defect, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 93, 117-132 (2000).

[8] Rutgers R., Mackley M.R., The effect of channel geometry and wall boundary conditions on the formation of extrusion surface instabilities for LLDPE, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 98, 185-199 (1998).

[9] Wang S.Q., Drda P.A., Inn Y.W., Exploring molecular origins of sharkskin, partial slip, and slope change in flow curves of linear low density polyethylene*, J. Rheol.*, 40, 875- 898 (1996).

[10] Cogswell F.N., Stretching flow instabilities at the exit of extrusion dies*, J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 2, 37-47 (1977).

[11] Inn Y.W, Fischer R.J., Shaw M.T., Visual observations of development of sharkskin melt fracture in polybutadiene extrusion, *Rheol. Acta*, 37, 573-582 (1998).

[12] Kurtz S.J., Die geometry solutions to sharkskin melt fracture, in: *Advances in Rheology*, B. Mena, A. Garcia Rejon, C. Rangel Naffaille Eds., UNAM Press, Mexico, vol. 3, 339-407 (1984).

[13] Ramamurthy A.V., Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction, *J. Rheol.*, 30, 337-357 (1986).

[14] Brochard F., De Gennes P.G., Shear dependent slippage at a polymer/solid interface, *Langmuir*, 8, 3033-3037 (1992).

[15] Griffith A.A., The phenomena of rupture and flow in solid*, Phil. Trans. Roy. Soc.*, 221, 163-198 (1921).

[16] Barone J.R., Plucktaveesak N., Wang S.Q., Interfacial molecular instability mechanism for sharkskin phenomenon in capillary extrusion of linear polyethylenes, *J. Rheol.*, 42, 813-832 (1998).

[17] Doi M., Edwards S.F., Dynamics of concentrated polymer systems, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 74, 1789-1829 (1978).

[18] De Gennes P.G., Soft adhesive, *Langmuir*, 12, 4497-4500 (1996).

[19] F. Saulnier, T. Ondarçuhu, A. Aradian, E. Raphael, Adhesion between a viscoelastic maretial and a solid surface, *Macromol.*, 37, 1067- 1075 (2004).

[20] Haward R.N., *The Physics of Glassy Polymers*, (Applied Science Publishers, 1973)

[21] De Gennes P.G., Tension superficielle des polymères fondus, CRAS, t.307, sérieII, 1841-1844, (1988)

[22] Kalika D S., Denn M.M., Wall slip and extrudate distortion in LLDPE, *J. Rheol.*, 31, 815-834 (1987).

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

[24] De Gennes P.G., Ecoulements viscoelastiques de polymères enchevêtrés, C.R. Acad. Sc. Paris, 288, 219-220 (1979).

[25] Santamaria A., Fernandez M., Sanz E., Lafuente P., Munoz-Escalona A., Postponing sharkskin of metallocene polyethylenes at low temperatures: the effect of molecular parameters, *Polymer*, 44, 2473-2480 (2003).

[26] El Kissi N., Léger L., Piau J.M., Mezghani A., Effect of surface properties on polymer melt slip and extrusion defects*, J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 52, 249-261 (1994).

[27] Piau J.M., El Kissi N., Toussaint F., Mezghani A., Distortions of polymer melt extrudates and their elimination using slippery sutfaces, *Rheol. Acta*, 34, 40-57 (1995).

[28] S. H. Anastasiadis S.H., Hatzikiriakosa S.G., The work of adhesion of polymer/wall interfaces and its association with the onset of wall slip, *J. Rheol.*, 42, 795-812, (1998).

[29] Scheutjing J.M.H.M., Fleer G.J, Statistical-theory of the adsorption of interacting chain molecules 1. Partition-function, segment density distribution, and adsorption-isotherms, *J. Phys. Chem.*, 83, 1619-1635 (1979).

[30] Lin Y.H., Explanation for slip-stick melt fracture in terms of molecular dynamics in polymer melts, Journal of Rheology, 29(6), 605-637 (1985).

[31] Peiti C., Agassant J.F., Défaut d'extrusion du polystyrène. Domaine d'apparition des défauts d'extrusion pour divers polystyrènes commercial et anioniques, *2ème Colloque "Rhéologie et Transformation des polymères et des matières agro-alimentaires"*, Nancy, 1987, pp 197-204.

[32] Lavernhe-Gerbier A. ; Modèles moléculaires appliqués aux instabilités d'écoulement de polymères fondus, Thèse de doctorat de l'Université de Peau et des Pays de l'Adour, (2003).

[33] Ferry J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. (Wiley, 3ème Ed., New-York, 1980)

[34] A. Santamaria, E. Rojo, M. E. Muñoz, B. Peña, Comparative rheological analysis of isotactic and syndiotactic molten polypropylenes, *AERC 2005*, Grenoble, CD Rom.

[35] Tapadia P.S., Joshi Y.M., Lele A.K., Mashelkar R.A., On the influence of stereoregularity on the wall slip

phenomenon in polypropylene, *Macromol.*, 33, 250-252 (2000).

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

[37] Robert L. Instabilité oscillante de polyéthylène linéaires : observations et interprétations, thèse de doctorat de l'Université de Nice Sophia Antipolis (2001)

[38] Yamaguchi, H. Miyata, V. Tan, C.G. Gogos, Relation between molecular structure and flow instability for ethylene/α-olefin copolymers, *Polymer*, 43, 5249-5255 (2002).

[Abridged English version]

This work is focused on the first flow instability observed for linear polymers, i.e sharkskin. Our objective is to link this defect to the rheological properties of the polymer and to its molecular structure. Using the elastic theory of Griffith, we show that the crack period is proportional to their amplitude and that the critical shear stress at the sharkskin onset is a function of the plateau modulus, the molecular weight M_w and the molecular weight between entanglements M_e. We show also that the crack propagation velocity in the extrudate is controlled by the mean die exit velocity of the polymer and by the Rouse relaxation time. Finally, we show that the critical shear stress at the onset of sharkskin is of the same type as that of the strong slip / weak slip transition from the Brochard's model. This stress induces a macromolecular stretching of the chains near the wall, which store a sufficient elastic energy to crack the extrudate at die exit. This approach could explain the simultaneous onset of sharkskin and wall slip, often reported in the literature. Moreover, it provides the ideal shape of the molecular weight distribution to eliminate the sharkskin.

Key words: Polymer, Flow instabilities, Sharkskin, Crack, Slippage