



Rhéologie aux interfaces et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion

Khalid Dr. Lamnawar

► To cite this version:

Khalid Dr. Lamnawar. Rhéologie aux interfaces et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion. Sciences de l'ingénieur [physics]. INSA de Lyon, 2007. Français. $\langle$ NNT : $\rangle$. $\langle$ tel-00631140 $\rangle$

HAL Id: tel-00631140

<https://theses.hal.science/tel-00631140v1>

Submitted on 11 Oct 2011

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.



HAL Authorization

Thèse

Rhéologie aux interfaces des matériaux polymères multicouches et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion

Présentée devant
L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale : Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Par
Khalid Lamnawar

Soutenue le 24 Septembre 2007 à
l'INSA de Lyon

Jury MM.

<i>Rapporteur</i>	J.F. Agassant	Professeur (Directeur-Centre de Mise en Forme des Matériaux CEMEF / Ecole des Mines de Paris)
<i>Rapporteur</i>	R. Muller	Professeur (Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) Strasbourg)
<i>Examineur (Président)</i>	P. Bourgin	Professeur (Directeur de l'Ecole Centrale de Lyon)
<i>Examineur</i>	M. Bousmina	Professeur (Chaire Canadienne- Université de Laval, Canada)
<i>Examineur</i>	C. Carrot	Professeur (Université Jean-Monnet-Saint-Etienne) Ingénierie matériaux polymères IMP UMR #5223
<i>Directeur de thèse</i>	A. Maazouz	Professeur (INSA de Lyon)

Laboratoire de recherche :
Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires/Ingénierie des Matériaux Polymères
LMM-IMP/UMR#5223-INSA de Lyon

Rhéologie aux interfaces des matériaux polymères multicouches et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion.

Résumé

Les objets multicouches mis en œuvre par les procédés de co-extrusion sont extrêmement importants pour des applications dans des domaines aussi variés que stratégiques tels que l'optique, les supports photosensibles, le biomédical et l'agroalimentaire. Pendant la transformation, le contraste important des propriétés rhéologiques entre les couches peut engendrer des instabilités interfaciales. Durant ces dernières années, des centaines de publications ont été dédiées à ces défauts. Cependant, pour les multicouches à base de polymères incompatibles où une réaction de greffage ou de réticulation se produit aux interfaces (assurant en pratique une affinité physico-chimique entre les polymères pour éviter le délaminage du produit final), peu de résultats ont été publiés. Nous avons engagé depuis trois ans dans notre laboratoire une recherche relative au procédé de co-extrusion qui consiste à enrichir l'approche classique purement mécanique par des considérations rhéologiques relatives aux propriétés de l'interphase. Dans ce travail, nous illustrons notre approche sur un système Polyéthylène greffé glycidyle méthacrylate (PE-GMA)/ Polyamide (PA6) comme système réactif (SR) et PE/PA6 comme non réactif (SNR). Deux grades de polyamides ont été utilisés pour permettre de varier les rapports de viscosités et d'élasticité par rapport aux polyéthylènes.

Dans un premier temps, le comportement rhéologique à l'état fondu des multicouches a été étudié par spectrométrie mécanique dynamique et rhéologie capillaire. La compétition entre l'interdiffusion polymère/polymère et la réaction interfaciale a été évaluée. L'outil rhéologique se révélait ainsi une sonde très fine pour explorer les propriétés aux interfaces des matériaux multicouches. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles décrivant le comportement rhéologique des systèmes multiphasiques. Les manifestations observées et les résultats trouvés ont été analysés en se basant sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu. En outre, la détermination expérimentale de la tension interfaciale a permis d'estimer l'épaisseur de l'interphase via des modèles thermodynamiques. Cette évaluation expérimentale a été confrontée à une étude théorique à partir d'un modèle que nous avons récemment développé et qui prend en compte l'évolution de cette interphase en fonction du temps et les différents paramètres viscoélastiques. L'épaisseur de cette même interphase est reliée à son tour aux propriétés adhésives des systèmes multicouches.

Dans un second temps, l'influence de différents paramètres liés au procédé: (température, temps de contact dans le bloc de répartition, cisaillement, temps de séjour, aire interfaciale, débits et épaisseurs de chaque couche...) a été étudiée sur une machine semi industrielle de coextrusion des films. Des cartes de stabilité ont été établies en relation avec le rapport de viscosité, d'élasticité et d'épaisseur des différentes couches. L'étude expérimentale a été réalisée ainsi sur des écoulements à deux, trois ou cinq couches pour des configurations symétriques ou asymétriques. Pour les systèmes réactifs, les instabilités interfaciales sont atténuées, voire éliminées en fonction de l'interdiffusion et de la cinétique de réaction aux interfaces qui sont fonction à leur tour du temps de séjour et de la température dans le bloc de coextrusion et la filière. En revanche, les instabilités réapparaissent dans le cas des systèmes non réactifs. Enfin la présente étude montre qu'outre les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, la cinématique de l'écoulement (cisaillement - élongation) et l'épaisseur de chaque couche), le taux de réaction ou de compatibilisation à l'interface polymère/polymère a un rôle majeur qu'il faut prendre en considération.

Mots-clés : Rhéologie – Instabilités interfaciales- Coextrusion- Interdiffusion- réaction interfaciale – Multicouches – Interphase – Modélisation.

Rheology at the Interface of Multilayer polymers: Application to the Coextrusion Process

Abstract

Coextrusion technologies are commonly used to produce multilayered composite sheets or films with a large range of applications from food packaging to optics. The contrast of rheological properties between layers can lead to interfacial instabilities during flow. Important theoretical and experimental advances have been made during the last decades on the stability of compatible and incompatible polymers using a mechanical approach. However, few works were dedicated to the physicochemical affinity between the neighboring layers. The present study deals with the influence of this affinity on interfacial instabilities for functionalized incompatible polymers. Polyamide (PA6)/Polyethylene-grafted with glycidyl methacrylate (GMA) was used as a reactive system and PE/PA6 as a non reactive one. Two grades of polyamide (PA6) were used in order to enable us to change the viscosity and elasticity ratios between PE (or PE-GMA) and PA6. We have experimentally confirmed, in this case, that the weak disturbance can be predicted by considering an interphase of non-zero thickness (corresponding to interdiffusion/reaction zone) instead of a purely geometrical interface between the two reactive layers.

As a first step, a generic study was led to obtain a better handle of this process with reactive multilayered materials. Rheological behavior of multilayer coextruded of cast films was investigated to probe: (i) the competition between polymer/polymer interdiffusion and interfacial reaction of functionalized polymer and (ii) the influence of various parameters in relationship with the process: temperatures, contact time, shear rate and residence time... The contribution of interface/interphase effect has been studied along with the increase of the number of layers. The results show that the variation in dynamic modulus of the multilayer system reflects both diffusion and chemical reaction. The results were rationalized by comparing the obtained data with some existing theoretical models. Finally, and in order to quantify the contribution of the effect of the interface/interphase with a specific interfacial area, an expression was developed to take into account the interphase triggered between the neighbouring layers and allowed us to estimate its thickness at a specific welding time and shear rate.

As the second step, we formulate an experimental strategy to optimize the process by listing the different parameters controlling the stability of the reactive multilayer flows. The plastic films of two, three and five layers were coextruded in symmetrical and asymmetrical configurations in which PA6 is a middle layer. Indeed, for reactive multilayered system, the interfacial flow instability can be reduced or eliminated, for example, by (i) increasing the residence time or temperature in the coextrusion bloc (for T over reaction temperature) and (ii) reducing the total extrusion flow rate. Furthermore, the role of viscosity ratio, elasticity ratio, and layer depth of the stability of the interface were also investigated coupling to the physicochemical affinity. Hence, based on this analysis guide-lines for stable coextrusion of reactive functionalized polymers can be provided.

Keywords: Rheology - Interdiffusion – coextrusion- interfacial reaction - Multilayer polymers – interphase- interfacial instabilities.

Remerciements

Les quelques pages de ce rapport représentent trois années d'échange, de réflexions, de collaborations nombreuses, et dont je voudrais ici saluer les auteurs. Ce travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires de l'INSA de Lyon, Ingénierie Matériaux Polymères UMR CNRS #5223/site de plasturgie de l'INSA de Lyon.

J'ai eu la chance extraordinaire de travailler sous la direction du Professeur Abderrahim Maazouz, à qui je voudrais exprimer toute ma gratitude, notamment pour l'attention et la confiance qu'il m'a accordées au cours de la thèse. Au contact d'un maître aussi exceptionnel, j'ai bénéficié de son savoir et son expérience, de ses idées foisonnantes et fécondes, de ses approches originales et innovantes. Cette personne m'a marqué le parcours de ma vie et j'en suis reconnaissant. Je tiens également à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée en me laissant une grande autonomie et en me confiant la présentation de nos résultats dans des conférences nationales et internationales.

Ces années de thèse ont été marquées également par mes activités d'enseignement qui ont débuté en 2004 à l'initiative du Professeur Maazouz en tant que vacataire de l'enseignement supérieur et puis ATER(à temps plein durant les années 2006-2007 et 2007-2008) au sein de la filière Génie Mécanique Procédés Plasturgie de l'INSA de Lyon. Merci à tous ceux qui m'ont donné cette chance.

Je remercie chaleureusement les professeurs Jean François Agassant et René Muller (rapporteurs) qui ont accepté de juger cette thèse et à qui je n'ai pas facilité la tâche en leur remettant le manuscrit pendant les vacances.

Mes sincères remerciements vont également aux professeurs Moto Bousmina, Christian Carrot et Patrick Bourgin, qui ont accepté d'examiner ce travail de thèse.

Mes souvenirs sont indissolublement liés à tous les membres : permanents, post-docs, étudiants du laboratoire...

à la mémoire de mon père ...

à ma femme...

à ma famille ...

*« Il m'est très agréable de constater que l'expérience n'a pas à s'incliner
devant les mathématiques »*

M. Faraday

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE-----	1
----------------------------	---

PARTIE A : ETAT DE L'ART -----	6
--------------------------------	---

1. INTRODUCTION DE LA PARTIE A-----	9
-------------------------------------	---

2. LE PROCÉDÉ DE COEXTRUSION: APPROCHE « PROCÉDÉ » -----	10
--	----

2.1. Principe et applications -----	10
-------------------------------------	----

2.1.1. Types de procédé et dispositifs expérimentaux	
--	--

2.2. Défauts de coextrusion et instabilités interfaciales -----	12
---	----

2.2.1. Etudes théoriques-----	14
-------------------------------	----

2.2.1.1. Mécanismes physiques	
-------------------------------	--

Instabilité capillaire

Instabilité visqueuse

Instabilité élastique

Autres causes de l'instabilité : Différence de densité cause de l'instabilité

2.2.1.2. Fluides purement visqueux	
------------------------------------	--

2.2.1.3. Fluides viscoélastiques	
----------------------------------	--

2.2.2. Etudes expérimentales-----	22
-----------------------------------	----

Introduction

2.2.2.1. Etudes avec un couplage théorie/expérimentation	
--	--

Introduction

Etudes avec perturbation imposée

Stabilité des écoulements multicouches. Etude expérimentale de la stabilité de l'interface entre deux fluides en coextrusion axisymétriques (R. Chaignau, M. Piau, N. El Kissi (1995))

Investigation théorique et expérimentale sur les instabilités convectives dans un écoulement de coextrusion bicouche : (R. Valette, P. Laure, J.-F. Agassant (2001, 2004))

2.2.2.2. Etudes de Wilson et Khomami	
--------------------------------------	--

2.2.2.3. Etudes de Bourgin et Rousset.	
--	--

2.3. Conclusion partielle-----	36
--------------------------------	----

3. APPROCHE «MATERIAUX»: INTERDIFFUSION MUTUELLE A L'INTERFACE POLYMER/POLYMER -----	38
--	----

INTRODUCTION

3.1.	INTERDIFFUSION MUTUELLE A L'INTERFACE POLYMERE/POLYMERE:	
	ASPECTS MACROMOLECULAIRES-----	38
3.1.1.	Modèle de Rouse (modèle de chaînes non enchevêtrées)	
3.1.2.	Le modèle de la reptation	
3.1.3.	Interdiffusion en l'absence de cisaillement	
3.1.4.	Interdiffusion sous cisaillement	
3.1.5.	Couplage interdiffusion/réaction aux interfaces-	
3.1.5.1.	<i>Concept diffusion/réaction interfaciale</i>	
3.1.5.2.	<i>Densité maximale de copolymères à une interface</i>	
3.1.5.3.	<i>Mélanges réactifs et modélisation des phénomènes de diffusion/réaction aux interfaces sous écoulement</i>	
3.2.	RHEOLOGIE DES MULTICOUCHES -----	54
3.2.1.	Quantification du coefficient d'interdiffusion mutuelle par l'outil rhéologique à faible déformation en viscoélasticité linéaire	
3.2.2.	Quantification du coefficient d'interdiffusion mutuelle à grande déformation en viscoélasticité non linéaire	
3.2.3.	Glissement aux interfaces des matériaux multicouches	
4.	CONCLUSION DE LA PARTIE A -----	61
5.	POSITION DE L'ETUDE PAR RAPPORT A L'ETAT DE L'ART-----	62

PARTIE B: PRESENTATION DES MATERIAUX ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET RHEOLOGIQUES-----	64
--	-----------

1.	INTRODUCTION -----	67
2.	PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES-----	67
2.1.	Le polyéthylène (Lacqtène® 1020 FN 24)	
2.2.	Le polyéthylène greffé glycidyle méthacrylate ou liant(Lotader®AX 8840)	
2.3.	Les polyamide (Capron® : PA6 ((1) et Ultramid BN40 : PA6 (2))	
2.4.	Originalité et avantages du système choisi	
3.	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX -----	70

3.1.	Analyse thermique DSC	70
3.1.1.	Polymères seuls	
3.1.2.	Etude d'un mélange à base de PEGMA/ PA6	
3.1.3.	Influence des vitesses de chauffage et de refroidissement	
3.2.	Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	76
3.2.1.	Résultats et discussions	
3.3.	Analyses Thermogravimétriques ATG	77
3.3.1.	Objectifs des expériences	
3.3.2.	Résultats et discussions	
3.4.	Indice de fluidité (MFI)	80
4.	Propriétés viscoélastiques des polymères seuls	81
4.1.	Mesures par spectrométrie mécanique dynamique et rhéologie capillaire	81
4.1.1.	Comparaison du comportement rhéologique (dynamique, capillaire) des PA6 (1), PA6 (2), PE, PE-GMA et les mélanges (PE+x% PE-GMA)	
4.1.2.	Evaluation des viscosités à cisaillement nul et temps de relaxation	
4.1.3.	Choix et identification des paramètres d'une loi de comportement des produits utilisés	
4.1.3.1.	<i>Fluides de Carreau-Yasuda</i>	
4.1.3.2.	<i>Fluides de White Metzner</i>	
4.1.4.	Etude de la stabilité thermique des matériaux utilisés	
4.1.5.	Etude des défauts d'extrusion par rhéologie capillaire	
5.	CONCLUSION DE LA PARTIE B	101

PARTIE C : RHEOLOGIE AUX INTERFACES DES MATERIAUX MULTICOUCHES A BASE DE POLYMERES FONCTIONNELS: CARACTERISATION DES PHENOMENES D'INTERDIFFUSION/REACTION AUX INTERFACES

1.	Introduction et bibliographie	106
1.1.	Mécanismes réactionnels mis en jeu	108
1.1.1.	Réactions principales	
1.1.2.	Réactions secondaires	
2.	Partie expérimentale	110
2.1.	PREPARATION DES ECHANTILLONS/SANDWICH ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL	110
2.2.	PREPARATION DES MELANGES MODELES POUR L'ETUDE RHEOCINETIQUE	112

3.	RESULTATS ET DISCUSSIONS-----	113
3.1.	EVALUATION EXPERIMENTALE DE LA TENSION INTERFACIALE DES SYSTEMES UTILISES -----	113
3.2.	SPECTROMETRIE MECANIQUE DYNAMIQUE/ RHEOCINETIQUE DES MELANGES REACTIFS -----	115
3.3	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) -----	116
3.4.	ANALYSES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) ----- 120	
3.5.	RHEOLOGIE DES SYSTEMES BICOUCHES-----	126
3.5.1.	Influence de la température et de la fréquence de sollicitation	
3.5.2.	Influence du cisaillement	
3.5.3.	Influence du temps de contact	
3.5.4.	Influence du pré-cisaillement	
3.5.5.	Compétition diffusion et réaction	
3.5.6.	Modélisation	
3.6.	PROPRIETES VISCOELASTIQUES DES SYSTEMES MULTICOUCHES A UN NOMBRE DE COUCHES ET FRACTION VOLUMIQUE VARIABLES-----	142
3.6.1.	Etude préliminaire : Influence de l'aire interfaciale	
3.6.1.1.	<i>Comparaison du comportement rhéologique des Camemberts et Sandwich</i>	
3.6.1.2.	<i>Comparaison du comportement rhéologique des mélanges et Sandwich</i>	
3.6.2.	Propriétés viscoélastiques proprement dite des structures multicouches	
3.7.	QUANTIFICATION DE L'INTERPHASE PAR L'OUTIL RHEOLOGIQUE ET THERMODYNAMIQUE-- -----	149
3.8.	PROPRIETES ADHESIVES DES SYSTEMES BICOUCHES-----	158
4.	CONCLUSION GENERALE DE LA PARTIE C-----	159

PARTIE D : APPLICATION AU PROCEDE DE COEXTRUSION : TRANSITION « STABLE/INSTABLE » ET CARTES DE STABILITE-----	163
--	------------

1	INTRODUCTION ET RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE-----	165
2.	PARTIE EXPERIMENTALE-----	167

2.1.	PRESENTATION DE LA MACHINE ET LES OUTILLAGES UTILISES-----	167
2.1.1.	Configuration de la boîte de coextrusion	
2.2.	MISE EN FORME ET PROTOCOLE DE COEXTRUSION DES ECHANTILLONS-----	174
3.	RESULTATS ET DISCUSSIONS-----	176
3.1.	ELABORATION EXPERIMENTALE DES CARTES DE STABILITE DES MULTICOUCHES REACTIFS ET NON REACTIFS-----	176
3.1.1.	Corrélation des défauts d'extrusion monocouches et multicouches	
3.1.2	Transition stable/instable et cartes de stabilité expérimentales	
3.2.	SIMULATION DE L'ÉCOULEMENT MULTICOUCHES AU NIVEAU DE LA FILIERE PAR UNE ETUDE ASYMPTOTIQUE : ÉCOULEMENTS LAMINAIRES DE FLUIDES DE WHITE METZNER DANS DES CONFIGURATIONS BICOUCHES ET TRICOUCHES (PROGRAMME DECLIC) ET PREMIERES CONFRONTATIONS AVEC L'EXPERIENCE-----	181
	Démarche	
3.2.1.	Etude des configurations bicouches	
3.2.2	Etude des configurations tricouches	
4.	Conclusion de la partie D-----	193

Conclusion générale et perspectives-----	196
---	------------

<u>Annexes:</u>-----	205
-----------------------------	------------

Annexe partie A : Réaction aux interfaces et propriétés adhésives

Annexe partie B : Technique de mesure de la tension interfaciale par la méthode de la rétraction de la gouttelette déformée utilisant la platine de cisaillement

Annexe partie D: Simulation de l'écoulement multicouches par Polyflow© :stratification dans le bloc de coextrusion (étude en amont de la filière)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-----	
232	

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux multicouches sont extrêmement importants pour des applications dans des domaines aussi variés que stratégiques tels l'optique, les supports photosensibles, le biomédical, l'agroalimentaire ou encore le stockage de produits agressifs, liquides ou gazeux. C'est dans cette optique que les pièces multicouches sont de plus en plus demandées. Un matériau monocouche ne suffit pas pour apporter l'ensemble des fonctionnalités souhaitées. La voie des mélanges, qui a été une des voies les plus étudiées avec un grand engouement de la part de la communauté des scientifiques, tant au point de vue académique qu'industriel pour certaines applications, ne permet pas de réaliser des matériaux barrières présentant des performances mécaniques satisfaisantes.

Il existe un très grand intérêt pour remplacer les matériaux à base de mélanges par des multicouches mis en œuvre par des procédés comme la coextrusion.

Il s'agit d'un procédé qui consiste à extruder dans une même filière plusieurs fluides simultanément (ou dans plusieurs films dans une filière multicanaux/multimanifold), chacun provenant d'extrudeuses différentes. On réalise un écoulement multimatériau et le produit obtenu est dit multicouche. L'intérêt d'un tel procédé est qu'il permet de conférer au produit des propriétés spécifiques de chacune des couches qui le composent (propriétés barrières, mécaniques, aspect esthétique).

Il existe sur le marché des configurations simples qui associent deux produits en deux ou trois couches voire parfois des structures pouvant aller à une dizaine de couches. De tels assemblages font partie de notre vie courante (packs de lait, opercule yaourts et barquettes). Cependant cette association n'est généralement pas facile à réaliser, les paires polymères que l'on désire réunir étant le plus souvent incompatibles. On utilise alors un compatibilisant dont le rôle est de se placer à l'interface entre les deux phases. Il est couramment nommé chez la communauté des coextrudeurs un « adhésif ».

Outre les problèmes dus à une mauvaise adhésion entre les polymères utilisés et parfois la difficulté au niveau du choix de compatibilisant, la différence importante de propriétés rhéologiques entre les couches peut engendrer notamment deux types de défauts lors de la mise en œuvre :

- le premier, appelé enrobage, est dû à une répartition inégale des produits dans le sens de la largeur et dans le plan perpendiculaire à l'écoulement où on assiste au contournement d'un produit par un autre (le moins visqueux enrobe le plus visqueux).
- le second se manifeste par une irrégularité de l'interface polymère - polymère, qui présente un aspect allant de l'oscillant au chaotique. Ce défaut est nommé instabilité interfaciale.

Aujourd'hui, les industriels ne disposent pas d'outils fiables permettant de prévoir l'apparition de tels défauts. Quelques règles sont utilisées comme, par exemple, augmenter la température d'extrusion pour diminuer les contraintes aux interfaces ou réaliser un profil de vitesse convexe. Mais dans le cas général le transformateur a souvent recours à une stratégie d'« essais-erreurs » pour concevoir le produit avec une approche reposant plus sur son savoir faire empirique. On ne sait pas toujours comment les propriétés sont reliées à la formulation du système, ou comment optimiser la composition pour améliorer les propriétés finales et réduire les coûts voire comment le compatibilisant/adhésif influence la stabilité de l'écoulement tout en s'appuyant sur les mécanismes physico-chimiques qui peuvent se manifester de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire.

Des centaines de publications ont été dédiées à cette thématique depuis les années 1970 surtout pour des systèmes compatibles et incompatibles avec surtout une approche mécanique et numérique. Pour les multicouches à base de polymères incompatibles où une réaction de greffage ou de réticulation se produit aux interfaces (assurant en pratique une affinité physico-chimique entre les polymères pour éviter le délaminage du produit final), peu de résultats ont été publiés. Nous avons engagé depuis trois ans dans notre laboratoire une recherche relative au procédé de co-extrusion qui consiste à enrichir l'approche classique purement mécanique par des considérations rhéologiques relatives aux propriétés de l'interface/interphase. Cette étude rentre dans le cadre des travaux permettant de créer les conditions d'une meilleure maîtrise des procédés multicouches afin d'obtenir des matériaux à propriétés contrôlées.

En effet, les propriétés d'usage des multicouches de polymères réactifs étant fonction de des mécanismes physico-chimiques se manifestant à l'interface, il est important de pouvoir maîtriser l'évolution de ceux-ci au cours du procédé de mise en œuvre. La morphologie à l'interface dépend dans ce cas essentiellement des propriétés rhéologiques des différentes couches (rapport des viscosités, d'élasticités...) et également de la cinétique de la réaction aux interfaces et de la cinématique de l'écoulement (cisaillement – élongation). Ces problèmes se révèlent primordiaux pour comprendre aussi bien les propriétés microscopiques que macroscopiques. Les paramètres procédés (débit, taux de cisaillement, température) ont également leur rôle à jouer dans le procédé.

Ce travail a pour objectif de donner des réponses à ces problématiques avec une approche matériau/procédé en vue d'optimiser la co-extrusion des multicouches réactifs qui demeure assez complexe. Nous essayerons ainsi de donner des éléments de réponse sur l'apport de l'affinité physico-chimique (interdiffusion, réaction) à l'interface polymère polymère dans la stabilité des écoulements multicouches réactifs. Nous développerons des méthodologies d'études sur la base de systèmes réactifs modèles permettant de quantifier l'interface/interphase (état d'avancement de la réaction chimique, d'interdiffusion des chaînes) et son influence directe sur la génération des instabilités interfaciales.

Une démarche pluridisciplinaire allant de la bonne compréhension, de la modélisation des phénomènes se manifestant à l'interface polymère/polymère (interdiffusion/réaction) jusqu'à l'optimisation des propriétés finales après mise en œuvre de ces matériaux multicouches réactifs sera présentée dans ce manuscrit.

Dans ce contexte, nous avons hiérarchisé notre démarche de travail et par conséquent la présentation des résultats sera divisée en quatre grandes parties complémentaires. Chacune des parties a été conçue pour pouvoir être lue de manière totalement indépendante des autres, et débute par une brève introduction exposant les motivations théoriques, pratiques et/ou industrielles qui sous-tendent le sujet abordé :

La partie A fera l'objet d'une étude bibliographique initiale ayant comme but de faire l'état de l'art sur les différents points que nous aborderons au fil de ce manuscrit. Il sera tout d'abord fait état des études théoriques et expérimentales menées sur la problématique, avec une approche dite procédé, des défauts de coextrusion. Un intérêt particulier sera donné

respectivement aux études de Wilson et Khomami et de l'équipe du CEMEF pour leurs travaux menés dans le cadre d'un couplage « théorie/expérience ».

Dans une deuxième étape, nous proposerons un état de l'art des travaux permettant d'esquisser le contexte pratique de nos réflexions dans le cadre d'une approche matériau/procédé et de décrire les outils théoriques auxquels nous ferons appel (interdiffusion, compétition diffusion réaction, *etc*) pour expliquer le rôle de la compatibilisation interfaciale dans les écoulements multicouches. Enfin, nous détaillerons la position de nos travaux par rapport à la littérature.

Une deuxième partie B sera consacrée à la présentation des différentes techniques d'analyses physico-chimiques des matériaux utilisés dans l'étude et de faire une corrélation entre les propriétés structurales obtenues et les conditions du procédé. Ainsi, nous essayerons de mettre en avant une caractérisation fine des propriétés des matériaux avec un accent particulier sur les propriétés qui peuvent influencer généralement sur les propriétés finales. Nous décrivons également les autres techniques pour l'évaluation des propriétés interfaciales.

La partie C constituera le cœur de notre travail. L'objectif est de mettre en œuvre une approche expérimentale utilisant l'outil rhéologique permettant, d'une part le suivi et le contrôle de cette réaction aux interfaces ainsi que sa compétition avec les phénomènes d'interdiffusion entre les différentes couches de polymères, et d'autre part l'influence de différents paramètres liés au procédé (température, temps de contact, cisaillement, ...etc).

Après avoir investigué les propriétés rhéocinétiques de nos matériaux, les propriétés viscoélastiques de tels systèmes modèles seront évaluées en régime oscillatoire soumis à de petites déformations afin d'assurer un semi couplage entre l'interdiffusion et l'écoulement. Des expériences rhéologiques vont être menées pour sonder la réaction aux interfaces ainsi que sa compétition avec les phénomènes d'interdiffusion dans un système bicouche.

Les résultats expérimentaux vont être confrontés à ceux des modèles décrivant le comportement rhéologique de systèmes multiphasiques. Des expériences spécifiques vont être présentées afin de dissocier les effets thermodynamiques et les cinétiques de la réaction. Les manifestations observées et les résultats obtenus seront ainsi analysés en se basant sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu et révélés par des mesures spectroscopiques IRTF et RMN.

En outre, les propriétés interfaciales des systèmes seront déterminées en vue d'estimer l'épaisseur de l'interphase via des modèles thermodynamiques. Ces propriétés seront à leur tour reliées aux propriétés adhésives du système bicouche.

Nous présenterons ensuite la modélisation de l'interphase dans les matériaux multicouches par l'outil rhéologique et thermodynamique. Des expériences dynamiques mécaniques seront présentées afin d'évaluer les effets de l'aire interfaciale sur le comportement rhéologique d'une structure constituées de deux à 7 couches. Des structures multicouches coextrudées contenant à la fois un nombre de couches et fractions volumiques variables des deux constituants vont être étudiées. La contribution des effets d'interface/interphase sera étudiée grâce à l'augmentation du nombre de couches. L'effet d'interface/interphase générée entre couches voisines sera quantifié pour une durée de contact et un taux de cisaillement bien spécifiques. Les résultats obtenus seront ainsi confrontés à ceux obtenus par l'analyse thermodynamique et les micrographies MEB. Les propriétés de cette interphase seront finalement reliées à leurs tours aux propriétés adhésives des systèmes multicouches.

Outre leurs aspects fondamentaux, les résultats expérimentaux de cette étude vont nous permettre également l'optimisation des conditions de mise en œuvre en relation avec les propriétés finales des systèmes multicouches. Nous rappelons ici que l'objectif final est d'étudier les instabilités interfaciales en absence et/ou en présence de réactions chimiques aux interfaces et d'autre part, de développer des méthodologies d'études sur la base de systèmes réactifs modèles sans ou avec liant aux interfaces permettant de quantifier l'influence de l'interface/interphase sur la stabilité des écoulements multicouches et les propriétés adhésives qui en résultent.

Finalement, la dernière partie D sera consacrée à la présentation des résultats expérimentaux sur la stabilité de l'interface entre deux polymères fondus fonctionnalisés où des phénomènes d'interdiffusion/réaction se manifestent. Nous avons scindé cette partie en deux étapes :

Dans la première étape on s'intéressera à l'émergence de défauts intrinsèques, obtenus en se plaçant si c'est possible dans les régimes d'écoulements qui donnent des défauts en extrusion simple. Nous étudierons également les profils d'écoulement sur des dimensions réelles de nos outillages et en utilisant les paramètres rhéologiques de nos matériaux.

La seconde étape consiste à élaborer les cartes de stabilités expérimentales obtenues après extrusion des films à base des matériaux réactifs et non réactifs sur une machine semi industrielle de coextrusion de films. L'influence de différents paramètres liés au procédé: (température, temps de contact dans le bloc de répartition, débits et épaisseurs de chaque couche...) sera présentée. L'influence du taux de compatibilisation sera également explorée. L'étude expérimentale sera réalisée ainsi sur des écoulements à deux, trois ou cinq couches pour des configurations symétriques ou asymétriques.

Ces résultats seront confrontés dans un premier temps aux cartes de stabilités théoriques obtenues en se basant sur les travaux de l'équipe de CEMEF (thèse de Rudy Valette effectuée au CEMEF/ l'Institut non linéaire de Nice (INLN)). Cela consiste à regarder la stabilité de l'écoulement de Poiseuille bicouche et tricouches, via une analyse de la stabilité linéaire aux grandes ondes (dite asymptotique), pour des fluides qui suivent une loi de White-Metzner qui est considérée comme une loi d'écoulement réaliste. Nous essayerons ainsi de répondre à la question principale que nous sommes posée dès le départ sur la nécessité (ou non) de coupler les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, l'épaisseur de chaque couche), aux nouveaux paramètres relatifs à l'affinité physico-chimique à l'interface polymère polymère se manifestant physiquement par le rôle de l'interphase.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion et des perspectives du travail.



Partie A : Etat de l'art

PARTIE A : ETAT DE L'ART

1. INTRODUCTION DE LA PARTIE A

2. LE PROCEDE DE COEXTRUSION: APPROCHE « PROCEDE »

2.1. PRINCIPE ET APPLICATIONS

2.1.1. Types de procédé et dispositifs expérimentaux

2.2. DEFAUTS DE COEXTRUSION ET INSTABILITES INTERFACIALES

2.2.1. Etudes théoriques

2.2.1.1. Mécanismes physiques

Instabilité capillaire

Instabilité visqueuse

Instabilité élastique

Autres causes de l'instabilité : Différence de densité cause de l'instabilité

2.2.1.2. Fluides purement visqueux

2.2.1.3. Fluides viscoélastiques

2.2.2. Etudes expérimentales

Introduction

2.2.2.1. Etudes avec un couplage théorie/expérimentation

Introduction

Etudes avec perturbation imposée

Stabilité des écoulements multicouches. Etude expérimentale de la stabilité de l'interface entre deux fluides en coextrusion axisymétriques (R. Chaignau, M. Piau, N. El Kissi (1995))

Investigation théorique et expérimentale sur les instabilités convectives dans un écoulement de coextrusion bicouche : (R. Valette, P. Laure, J.-F. Agassant (2001, 2004))

2.2.2.2. Etudes de Wilson et Khomami

2.2.2.3. Etudes de Bourgin et Rousset.

2.3. CONCLUSION PARTIELLE

3. APPROCHE «MATERIAUX»: INTERDIFFUSION MUTUELLE A L'INTERFACE POLYMER/POLYMER

INTRODUCTION

3.1. INTERDIFFUSION MUTUELLE A L'INTERFACE POLYMER/POLYMER: ASPECTS MACROMOLECULAIRES

3.1.1. Modèle de Rouse (modèle de chaînes non enchevêtrées)

3.1.2. Le modèle de la reptation

3.1.3. Interdiffusion en l'absence de cisaillement

3.1.4. Interdiffusion sous cisaillement

3.1.5. Couplage interdiffusion/réaction aux interfaces

3.1.5.1. Concept diffusion/réaction interfaciale

3.1.5.2. *Densité maximale de copolymères à une interface*

3.1.5.3. *Mélanges réactifs et modélisation des phénomènes de diffusion/réaction aux interfaces sous écoulement*

3.2. RHEOLOGIE DES MULTICOUCHES

3.2.1 Quantification du coefficient d'interdiffusion mutuelle par l'outil rhéologique à faible déformation en viscoélasticité linéaire

3.2.2. Quantifications du coefficient d'interdiffusion mutuelle à grande déformation en viscoélasticité non linéaire

3.2.3. Glissement aux interfaces des matériaux multicouches

4. CONCLUSION DE LA PARTIE A

5. POSITION DE L'ETUDE PAR RAPPORT A L'ETAT DE L'ART

Partie A : Etat de l'art

1. Introduction de la partie A

Cette étude bibliographique initiale a pour objet de faire l'état de l'art sur les différents points que nous aborderons au fil de ce manuscrit. Nous débuterons ce chapitre par un bref rappel du procédé de coextrusion, les études théoriques et expérimentales menées sur la problématique, avec une approche dite procédé des défauts de coextrusion. En effet, de nombreux articles proposent des approches théoriques du phénomène d'instabilités interfaciales dans les écoulements multicouches. La première étude du genre, basée sur une étude de stabilité linéaire, a été menée par Yih [1967] sur les écoulements de Poiseuille et de Couette de deux fluides newtoniens soumis à de très longues ondes. De nombreux auteurs ont étendu cette analyse à d'autres écoulements et à d'autres fluides. Ainsi, on trouve des articles consacrés aux écoulements de Couette et de Poiseuille, pour certains modèles de fluide (visqueux, élastiques ou viscoélastiques), pour un certain nombre de couches, dans une certaine géométrie (plane ou axisymétrique) et pour certaines longueurs d'onde. D'autres travaux étudient le rôle de la différence de densité, de la tension de surface ou encore du glissement aux parois sur ces écoulements de Poiseuille. Ne seront présentés dans cette section que quelques articles représentatifs proches des préoccupations de la présente étude. Beaucoup moins nombreuses sont les études expérimentales qui ont été conduites sur ce sujet. Certaines sont des études industrielles définissant empiriquement des zones de stabilité de l'écoulement et d'autres utilisent un système de perturbation pour se rapprocher des analyses de stabilité linéaire. Les études menées par Wilson et Khomami et les équipes d'Agassant, d'El Kissi et de Bourgin sont particulièrement exhaustives et seront détaillées amplement.

Nous dégagerons au cours de la deuxième partie de cet état de l'art le rôle de la compatibilisation à l'interface polymère/polymère dans les écoulements multicouches. Nous consacrons ainsi une partie importante à l'étude des phénomènes d'interdiffusion mutuelle à l'interface polymère/polymère et la compétition avec la réaction. La rhéologie des multicouches sera abordée par la suite notamment dans le cadre de l'étude des phénomènes de glissement aux interfaces. Les travaux de Bousmina sur les méthodes de quantification des coefficients d'interdiffusion par l'outil rhéologique, pour des systèmes isomoléculaires, seront détaillés. Ils constituent la base de nos réflexions sur les instabilités en coextrusion des systèmes beaucoup plus complexes (réactifs et polymoléculaires). Quant aux propriétés adhésives et les propriétés microstructurales des multicouches, les travaux des équipes de Macosko, Laurens et Léger seront présentés succinctement dans l'annexe A.

2. Le procédé de coextrusion: approche «Procédé»

2.1. Principe et applications

L'extrusion dans sa forme la plus générale consiste à pousser une matière fluide à travers une filière qui lui donnera une forme et une géométrie voulues. Ce procédé est très développé pour la mise en oeuvre des polymères thermoplastiques. Ses applications concernent la production de plaques pour thermoformage, la fabrication de films, de tubes, la réalisation de profilés, *etc.* Si on extrude dans une même filière (qui peut être plane ou axisymétrique) plusieurs fluides simultanément, provenant chacun d'une extrudeuse différente, on parle alors de coextrusion et en sortie de filière le produit est dit multicouche. La superposition des couches permet de conférer au multicouche des propriétés spécifiques que chaque couche prise individuellement ne permet pas d'atteindre.

Le plus souvent ces matériaux multicouches sont à base de matières plastiques synthétiques de nature différente. Ils ne peuvent donc pas, en règle générale, être recyclés et posent de réels problèmes d'élimination. La coextrusion de matières plastiques apparaît ainsi, de prime abord, comme peu respectueuse de l'environnement. Pourtant, au moins trois éléments peuvent nuancer ce jugement. Tout d'abord, il faut signaler que des polymères recyclés interviennent fréquemment dans la composition des matériaux multicouches (couches intérieures). De plus, par un choix adapté des différents matériaux, le procédé de coextrusion permet de réaliser une économie globale de matière tout à fait substantielle. Enfin il faut citer les travaux entrepris pour mettre en oeuvre des matériaux biodégradables. Telle est, par exemple, la démarche de [Martin \[2001\]](#) dans son étude sur la coextrusion d'amidon de blé plastifié et de polylactides pour l'emballage alimentaire.

Une des applications courantes de la coextrusion est l'emballage alimentaire. On peut retrouver dans un film destiné à l'emballage une succession de couches. Une de ces couches assure par exemple la tenue mécanique de l'ensemble, une autre sera une barrière à l'oxygène, aux UV, une autre est imperméable, *etc.* Ainsi, on associera couramment des polyéthylènes (PE) ou des polypropylènes (PP), imperméables à l'eau et compatibles avec les aliments mais perméables à l'oxygène, à des éthylène-vinyl-alcool (EVOH) ou des polyamides imperméables à l'oxygène mais perméables à l'eau ([Figure 1](#)).

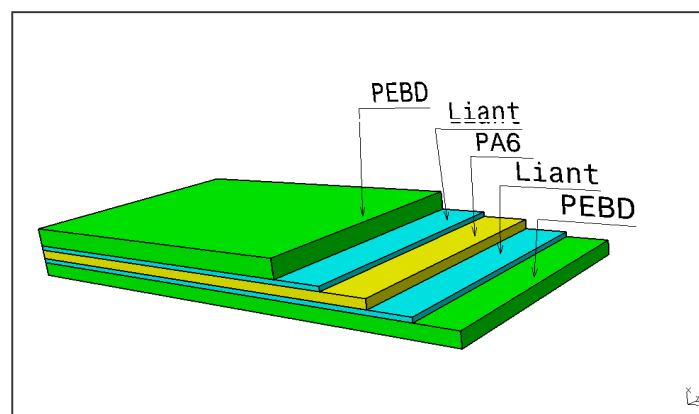


Figure 0 : Exemple d'empilement de couches de différents polymères pour emballage alimentaire.

Le nombre total de couches en présence peut devenir important, d'autant que dans la majorité des applications, les polymères coextrudés sont incompatibles. Cela se traduit par une adhésion difficile entre les différentes couches, ce qui nécessite l'introduction de couches intermédiaires ayant le rôle de liant (ou adhésif). Ces couches supplémentaires sont souvent constituées d'alliages des deux polymères à coller. Pour certaines applications particulières, on peut atteindre 13 couches.

2.1.1. Types de procédé et dispositifs expérimentaux

On distingue deux grandes familles de procédés de coextrusion :

- Dans la première, la superposition des couches est effectuée en amont de la filière par l'intermédiaire d'un bloc de répartition (Figure 2).

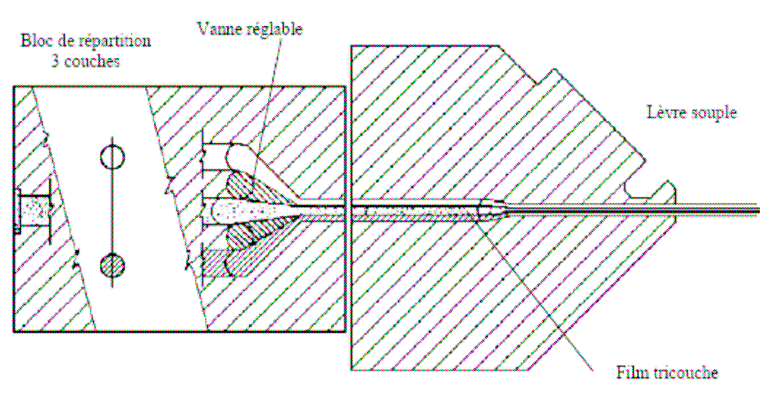


Figure 1 : Exemple de procédé par bloc répartiteur pour réaliser un film tricouche (d'après Nadia El Kissi et al. (2003)).

Ce procédé offre une grande souplesse d'utilisation. En effet, les caractéristiques de l'écoulement (ordre d'empilement des couches, épaisseurs relatives, etc.) étant réalisées dans ce bloc de répartition, elles peuvent être modifiées par une simple intervention sur les débits des extrudeuses et/ou sur la géométrie du bloc de répartition. Notons que ce dernier est en général de taille réduite et facilement interchangeable.

- Dans la seconde, les différents fluides sont mis en forme indépendamment les uns des autres. Ils ne se superposent que lorsqu'ils ont acquis leurs formes et épaisseurs définitives. On parle alors de procédé à filières multicanaux (Figure 3).

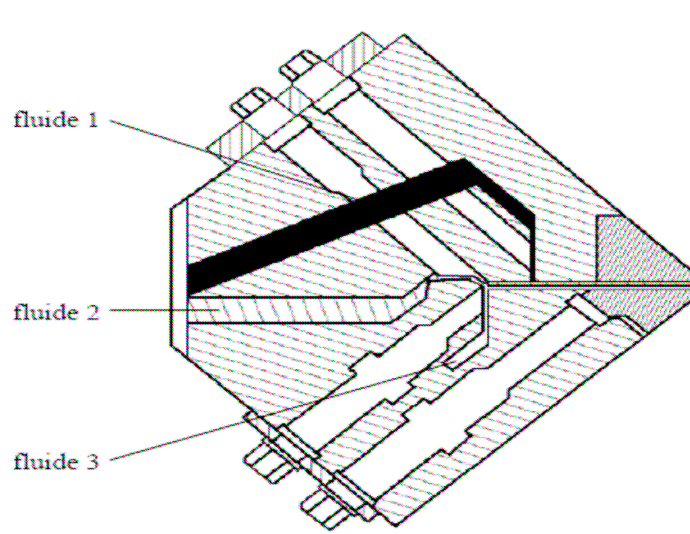


Figure 2 : Exemple de filière multicanaux pour réalisation de films tricotés.

Chaque canal est semblable à une filière destinée à l'extrusion d'un produit monocouche. La configuration finale du multicouche est quant à elle déterminée par les caractéristiques de la filière multicanaux : toute modification entraîne nécessairement la conception et la réalisation d'une nouvelle filière.

Le procédé à filière multicanaux présente l'avantage de permettre de prédire avec précision les épaisseurs des différentes couches, et de pouvoir coextruder des polymères aux propriétés rhéologiques ajustables. Le procédé à bloc répartiteur est cependant plus adaptable, moins coûteux : il reste l'une des méthodes les plus simples pour générer des écoulements multicouches, en particulier au delà de trois couches.

2.2. Défauts de coextrusion et instabilités interfaciales

Quel que soit le procédé retenu, l'objectif final est de réussir à obtenir des films ou des pièces d'épaisseurs uniformes. Il apparaît en fait couramment des irrégularités des interfaces de l'écoulement multicouche, qui entraînent une variation de l'épaisseur des couches dans le sens de l'écoulement et dans le sens perpendiculaire à l'écoulement. Outre les problèmes dus à une mauvaise adhérence entre les couches, la différence importante de propriétés rhéologiques entre les couches peut engendrer notamment deux types de défauts lors de la mise en œuvre :

- Le premier, appelé enrobage, est dû à une répartition inégale des produits dans le sens de la largeur et dans le plan perpendiculaire à l'écoulement où on assiste (Figure 4) au contournement d'un produit par un autre (le moins visqueux enrobant le plus visqueux).

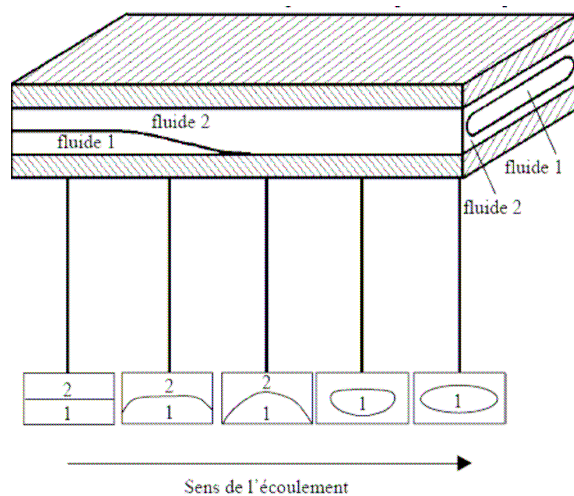


Figure 3 : Evolution de la forme de l'interface dans une filière plate conduisant à une encapsulation totale.

- Le second se manifeste par une irrégularité de l'interface polymère/polymère, qui présente un aspect allant de l'oscillant au chaotique. Ce défaut est nommé instabilité interfaciale.

Actuellement le déclenchement de ces instabilités n'est pas contrôlé. Les industriels ne disposent pas d'outils fiables permettant de prévoir l'apparition de tels défauts. Quelques règles sont utilisées comme, par exemple, augmenter la température d'extrusion pour diminuer les contraintes aux interfaces ou réaliser un profil de vitesse convexe. Mais d'une manière générale le transformateur a souvent recours à une stratégie empirique d'«essais-erreurs» pour concevoir le produit.

Un des moyens parfois efficace de les faire disparaître, tout au moins de ne plus les observer, est de faire fonctionner les extrudeuses à des régimes inférieurs à ceux pour lesquels elles sont conçues. Il y a donc un compromis à établir entre chute des propriétés du matériau, due à une interface irrégulière, et rentabilité du procédé. L'étude des instabilités interfaciales revêt donc un intérêt économique face à l'observation répétée de ce phénomène qui limite la productivité du procédé de coextrusion. D'un point de vue fondamental, l'enjeu est de mieux cerner la physique des écoulements multicouches, d'identifier les mécanismes à l'origine du déclenchement des instabilités, pour proposer à terme des solutions en vue de contrôler, voire d'éliminer ces instabilités.

Nous proposons dans cette étude, une synthèse des études théoriques et expérimentales, qui sont à la base des principales avancées dans la compréhension des mécanismes physiques qui régissent l'apparition et l'évolution des instabilités. On présentera succinctement le principe sur lequel sont basées la plupart des études théoriques, à savoir l'examen de la stabilité linéaire de l'interface face à des perturbations infinitésimales de faibles amplitudes.

2.2.1. Etudes théoriques

Les études théoriques s'appuient, pour la plupart, sur une approche de stabilité linéaire similaire à celle proposée par Yih [1967]. Cette méthode est amplement décrite dans la littérature mais on peut ici en rappeler le principe. Une perturbation infinitésimale sinusoïdale de faible amplitude est introduite dans l'écoulement de base (la variable soumise à la perturbation peut être la pression, le débit,...). Cette perturbation va induire une onde à l'interface qui va se propager le long de l'écoulement.

La méthode générale, proposée par Yih en 1967 et reprise ensuite dans l'ensemble des publications consiste à faire une étude de stabilité linéaire pour des écoulements à très faibles nombres de Reynolds. Pour l'écoulement considéré et pour les conditions relatives au modèle utilisé, on détermine la stabilité de l'interface en s'intéressant au développement

d'ondes sinusoïdales de petites amplitudes, $X(x, y, t) = X_0(y) \exp[i\alpha(x - ct)]$ où X est la variable soumise à la perturbation. Les termes α , x , c et t désignent respectivement le nombre d'onde (réel positif, inverse de la longueur d'onde de la perturbation), le sens de l'écoulement, la vitesse complexe de l'onde et le temps, variables généralement adimensionnalisées. Le signe de la partie imaginaire $\text{Im}(c)$ de la vitesse complexe de l'onde définit la stabilité de l'écoulement : Si il est négatif, les perturbations pourront s'amortir et l'écoulement sera stable. Dans le cas inverse, les perturbations vont se développer et s'amplifier.

Afin de connaître le signe de la partie imaginaire, on peut effectuer un développement asymptotique aux ondes longues ($\alpha \rightarrow 0$) ou aux ondes courtes ($\alpha \rightarrow \infty$), où est décomposé en puissances croissantes de α . On peut également résoudre numériquement le problème, ce qui permet d'accéder à toutes les longueurs d'onde. La stabilité est en général traduite en terme de diagrammes de stabilité où l'on trace le taux de croissance théorique $\text{Im}(c)$ en fonction du nombre d'onde α , ou alors sous forme de contours de stabilité, délimitant des zones stables et instables en fonction des divers paramètres.

Nous présenterons tout d'abord, après avoir détaillé les mécanismes physiques qui sont à l'origine des instabilités interfaciales, les quelques résultats théoriques relatifs aux écoulements de fluides newtoniens pour examiner le rôle des forces visqueuses. L'influence des forces élastiques dues à la différence des contraintes normales sera ensuite présentée en seconde partie.

2.2.1.1. Mécanismes physiques

Comme le note Chaigneau [1995], trois forces peuvent déséquilibrer une interface : les forces capillaires, les forces visqueuses et les forces élastiques. Les articles consacrés au rôle de la tension interfaciale sur la stabilité de l'écoulement pour des systèmes incompatibles sont peu nombreux. Leurs résultats montrent que l'instabilité capillaire a de faibles conséquences sur la stabilité des écoulements de polymères.

Instabilité capillaire

L'instabilité capillaire telle qu'habituellement définie, est une instabilité qui concerne au départ les jets axisymétriques de fluides en écoulement ou non dans un milieu considéré au repos et infini (souvent de l'air). Il existe une tension interfaciale importante et constante entre le fluide et le milieu ambiant. Cette tension interfaciale est le moteur de l'instabilité capillaire. [Preziosi *et al.* en 1989](#), ainsi que [Chen et Zhang en 1993](#), pour un système de fluides newtoniens, ont fait un rapprochement entre ces instabilités capillaires et les écoulements stratifiés axisymétriques bicouches. Il est important de noter qu'elle ne joue aucun rôle s'il n'y a pas de rayon de courbure. Toutefois, les conditions de l'étude de tels écoulements sont assez différentes :

- Ensemble confiné dans un tube : le milieu ambiant n'est pas infini mais limité par les parois.
- Le fluide ambiant, ou périphérique, est en écoulement et non au repos et adhère aux parois.
- Le jet a un profil de vitesse parabolique : la vitesse à l'interface et la vitesse maximale sont différentes. Nous nommons ce jet "fluide à coeur".

L'existence d'une tension de surface entre les deux fluides en écoulement peut donc dicter à elle seule le comportement de l'interface. [Preziosi *et al.* \(1989\)](#) se sont intéressés au cas de l'écoulement lubrifiant de fluides newtoniens : un fluide visqueux - typiquement de l'huile - est entouré par un fluide moins visqueux en faible épaisseur - typiquement de l'eau - et le tout s'écoule dans un tube. Ils supposent aussi que c'est l'instabilité capillaire qui conduit à une interface instable.

Pour des ondes longues, ils montrent que le cisaillement stabilise la capillarité. Il existe un nombre de Reynolds (Re) critique au delà duquel l'instabilité capillaire est totalement éliminée. Ce nombre de Reynolds critique n'existe que pour des valeurs particulières des rapports des rayons et des viscosités. Dans les autres cas, l'instabilité capillaire n'est jamais éliminée par le cisaillement.

Pour des ondes courtes, il existe aussi un nombre de Reynolds critique au delà duquel l'écoulement se transforme en émulsion : ces ondes courtes entraînent la formation de "doigts" d'un des deux fluides, qui pénètrent dans l'autre fluide. Ces doigts vont eux-mêmes subir l'action de la capillarité, et engendrer la formation de gouttes d'un des deux fluides dans l'autre. Ce nombre de Reynolds est cependant élevé (de l'ordre de 100) ce qui nous éloigne de la coextrusion des polymères fondus.

[Chen et Zhang \(1993\)](#) travaillent aux ondes longues. Ils mentionnent que le fluide à coeur peut soit se scinder en gouttes soit simplement se déformer à cause d'une instabilité capillaire et ce, même lorsque la tension de surface est très faible. [Chen et Zhang \(1993\)](#) montrent que l'instabilité capillaire est stabilisée par les effets inertiels et sont donc en accord avec [Preziosi *et al.* \(1989\)](#). En coextrusion de polymères fondus, ces effets inertiels sont faibles et ne peuvent donc pas suffire à contrebalancer l'action déstabilisatrice de la tension de surface.

Parallèlement à cela, ils montrent que l'instabilité capillaire peut aussi être stabilisée par l'action de l'élasticité ([Chen 1991](#)). [Chen et Zhang \(1993\)](#) en déduisent qu'il existe un nombre de Weissenberg (We) critique au delà duquel l'instabilité capillaire est stabilisée, et un autre We critique au delà duquel se manifeste l'instabilité élastique mentionnée par [Chen \(1991\)](#).

Nous allons maintenant nous intéresser à ces autres moteurs de l'instabilité interfaciale, que sont la viscosité et l'élasticité. Ce sont ces propriétés qui risquent de jouer un rôle prépondérant lors de la coextrusion de polymères fondus.

Instabilité visqueuse

Un mécanisme physique simple a été proposé par [Smith \[1989\]](#) pour décrire l'instabilité interfaciale apparaissant dans l'écoulement de deux fluides visqueux pour une géométrie axisymétrique. Lorsque l'interface est perturbée, la vitesse l'est aussi, et ce dans le sens de l'écoulement comme dans la direction normale à l'écoulement principal. Cet écoulement perturbé met en jeu, selon le raisonnement des auteurs, une pression inertielle qui a tendance à éloigner le fluide périphérique de l'interface. Si cette pression inertielle est suffisante, l'interface sera instable.

Instabilité élastique

Des travaux considérant que l'élasticité est la cause d'instabilité interfaciale ont été menés par [Chen \[1991\]](#) et [Hinch et al. \[1992\]](#) sur des écoulements axisymétriques et par [Su et Khomami \[1992B\]](#) pour des écoulements stratifiés plan de Poiseuille. [Chen \[1991\]](#) étudie l'écoulement axisymétrique bicouche de deux fluides de Maxwell et se limite au cas des ondes longues. Son étude permet de regarder l'influence de la différence d'élasticité des fluides, qui est ici une différence dans la première différence des contraintes normales à travers l'interface. Dans son modèle (Maxwell convecté supérieur), les fluides ont des viscosités constantes, une première différence des contraintes normales constante et une deuxième différence des contraintes normales nulle. Cette différence d'élasticité est la cause d'une instabilité interfaciale, l'interface peut donc être instable même lorsque les viscosités sont égales. En envisageant des viscosités différentes, il montre qu'à chaque rapport de viscosités correspond une section critique (Sc) (68% du volume total en cas de viscosités identiques) et si le fluide le plus élastique occupe une section inférieure à Sc , indifféremment à cœur ou en périphérie, des instabilités se développeront. Ceci signifie que si le fluide le plus élastique est minoritaire, l'interface risque d'être instable.

Comme pour [Chen et Joseph \[1991\]](#) précédemment, [Chen \[1991\]](#) fournit toutes les expressions analytiques de son calcul. En combinant les articles de [Chen \[1991\]](#) et de [Chen et Joseph \[1991\]](#), on peut calculer relativement à un même essai les contributions séparées de la stratification de la viscosité, de la capillarité et de la différence d'élasticité. Le taux de croissance théorique est la somme de ces trois contributions.

[Hinch et al. \[1992\]](#) proposent un mécanisme physique d'apparition des instabilités dues à la seule différence d'élasticité entre les deux fluides. Leur travail fait suite à celui de [Chen \[1991\]](#) et ne se limite pas à un modèle particulier restrictif puisque le raisonnement est tenu à partir des lois de comportement. [Hinch et al. \[1992\]](#) montrent que c'est un saut dans la première

différence des contraintes normales qui provoque l'instabilité mentionnée par [Chen \(1991\)](#). Ce saut entraîne une force agissant sur l'interface lorsque celle-ci est déplacée de sa position d'équilibre par une perturbation. Suivant la position du fluide le plus élastique (à coeur ou en périphérie) et sa section dans l'écoulement, cette force sera contrebalancée par un écoulement de perturbation "de retour" qui se fera dans le même sens (ou dans le sens opposé) écartant (ou ramenant) alors l'interface vers sa position d'équilibre. Si le fluide à coeur occupe une grande section et est le plus élastique, la différence de première différence des contraintes normales à l'interface est négative. L'interface est alors déformée par cette force normale. Le principe de conservation de la masse impose un écoulement de retour qui survient dans la couche la plus large et l'interface sera dans ce cas stable.

La Figure 5(a) présente le cas où le fluide à coeur occupe la couche la plus large. Dans ce cas, l'écoulement de retour se fait dans la direction opposée à la force normale, ce qui a pour conséquence d'atténuer l'onde interfaciale. La Figure 5(b) présente le cas où la couche la plus fine est la couche centrale. Ici, la force appliquée à l'interface et l'écoulement de perturbation sont dans le même sens donc l'interface sera instable. [Hinch et al. \[1992\]](#) ont également montré que la stabilité de l'interface est peu affectée par la deuxième différence des contraintes normales dans le cas des matériaux polymères. Pour eux, le coefficient de deuxième différence des contraintes normales est généralement négligeable devant le coefficient de première différence des contraintes normales.

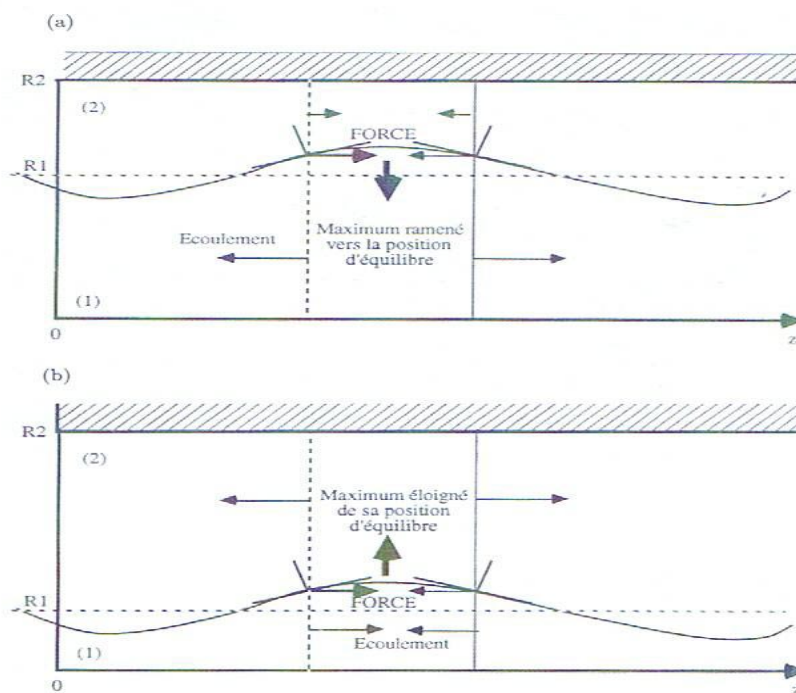


Figure 5 : Illustration du mécanisme proposé par [Hinch et al. \[1992\]](#) (d'après [Chaigneau \[1995\]](#)). Le fluide le plus élastique se trouve au coeur de l'écoulement, la couche centrale étant la plus (a) large (b) fine.

Par ailleurs, [Su et Khomami \[1992B\]](#) montrent dans le cas d'un écoulement plan de Poiseuille stratifié que le saut dans la première différence des contraintes normales entre deux fluides peut conduire, comme dans le cas d'un écoulement stratifié axisymétrique, à une interface instable. Le but de leur étude est cependant plutôt de faire une comparaison entre ces instabilités purement élastiques et ce qu'il convient alors d'appeler les instabilités visqueuses.

Pour ce faire, ils comparent les taux de croissance des ondes alors formées dans une filière de géométrie finie. Dans les deux cas, les taux de croissance maximaux sont obtenus pour un nombre d'onde adimensionnel α proche de 1 et ils sont du même ordre de grandeur. De plus, lorsque le fluide le moins élastique occupe plus de la moitié de la conduite, la différence d'élasticité est déstabilisante quelle que soit la longueur d'onde de la perturbation et se rajoute à l'effet de la viscosité. Signalons que [Le Meur \[1994\]](#) a aussi montré qu'à viscosités égales, il pouvait exister une instabilité purement élastique. Le Meur a lui aussi montré que les effets de la différence de viscosités et d'élasticités étaient additifs. Ses travaux concernent une étude en écoulements plans, aux ondes longues.

Autres causes d'instabilités

Différence de densité

[Smith \[1971\]](#) a envisagé la possibilité d'une instabilité uniquement due à une différence de densité, toutes les autres propriétés des fluides étant identiques. Il a travaillé sur un écoulement vertical axisymétrique et montré que pour un fluide central moins dense, l'écoulement descendant est en général stable. Dans le cas d'un fluide central plus dense, c'est l'écoulement ascendant qui est stable. De plus, quand le rapport des densités coeur/périphérie est compris entre 0,3 et 2,1 - *i.e.* pour des densités relativement voisines - l'écoulement induit par la gravité est stable si le fluide le moins dense est à coeur ; l'écoulement qui s'oppose à la gravité est stable si le fluide le plus dense est à coeur.

2.2.1.2. Fluides purement visqueux

[Yih \[1967\]](#) s'est intéressé le premier à la stabilité de l'écoulement plan de deux fluides newtoniens aux ondes longues. Il a montré que la différence de viscosité entre h couches peut être à l'origine d'instabilités à l'interface. Les écoulements de Couette de Poiseuille peuvent être instables, et ce quel que soit le nombre de Reynold. L'instabilité décrite est donc sans rapport avec les ondes de Tollmiell-Schlichting qui apparaissent à la transition entre les régimes laminaire et turbulent.

L'étude de [Yantsios et Higgins \[1988\]](#) généralise l'approche de [Yih \[1967\]](#) et fournit l'analyse complète de la stabilité linéaire de l'écoulement de Poiseuille plan à deux couches. Ce travail met en particulier en avant le fait qu'en l'absence de tension interfaciale, l'écoulement est stable aux ondes longues si le fluide le moins visqueux s'écoule dans la couche la plus fine. Ce phénomène, illustré sur la [Figure 6 \(a\)](#) est connu sous le nom d'effet de couche mince. Le même effet a également été décrit pour l'écoulement de Poiseuille concentrique ([Joseph et al. \[1984\]](#)), pour un écoulement de Poiseuille dans un canal ([Hooper \[1985\]](#)) ou encore pour l'écoulement de Couette concentrique ([Renardy et Joseph \[1985\]](#)).

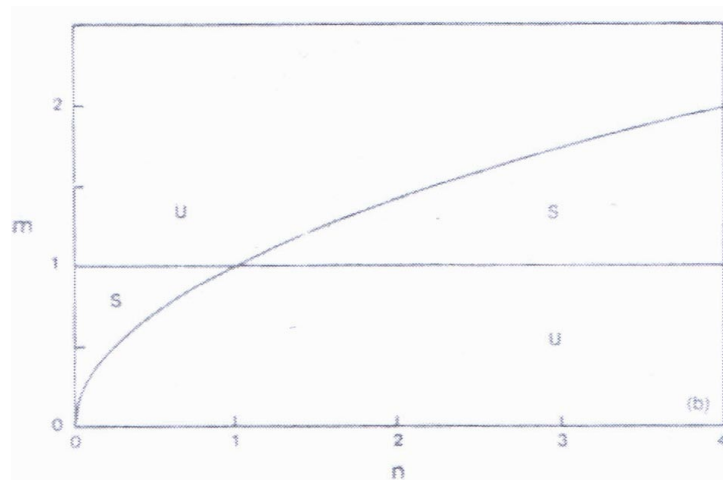


Figure 6 (a) : Carte de stabilité de l'écoulement Poiseuille à deux couches aux ondes longues. (d'après Yantsios et Higgins [1988]). Les rapports de viscosité et d'épaisseur sont désignés respectivement par m et n . Les zones stables et instables sont repérées respectivement par un S et par un U.

Charru et Fabre [1994] ont également montré que l'écoulement de Poiseuille plan de fluides newtoniens est stable aux ondes longues si et seulement si le profil de l'écoulement de base est convexe. C'est-à-dire si le fluide « entraînant » a un taux de cisaillement inférieur au fluide « entraîné » à l'interface comme c'est montré dans la schématisation suivante (Figure 6 (b)):

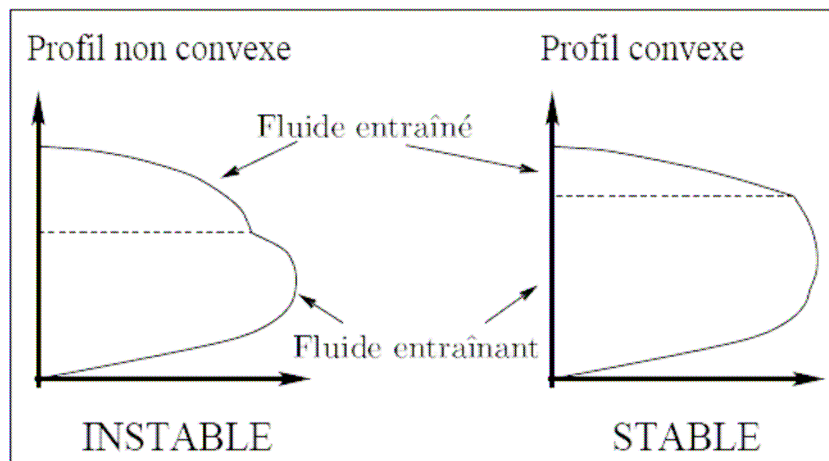


Figure 6 (b) : Critère de stabilité/convexité dans un écoulement bicouche

L'étude numérique de la stabilité de l'écoulement de Poiseuille plan aux ondes modérées a été menée par Anturkar *et al.* [1990a et 1990b] dans le cas de deux et trois couches. La carte de stabilité correspondant au cas de deux couches (en négligeant la gravité et la tension interfaciale) est présentée sur la Figure 7. Les auteurs montrent également que la présence d'une troisième couche influence fortement la stabilité de l'écoulement. En particulier, ils montrent que lorsque le fluide le plus visqueux est au centre, l'écoulement tend à se

stabiliser pour les faibles valeurs du rapport de débit. Pour de grandes valeurs de ce rapport en revanche, l'écoulement peut être soit stable soit instable selon la valeur du nombre d'onde.

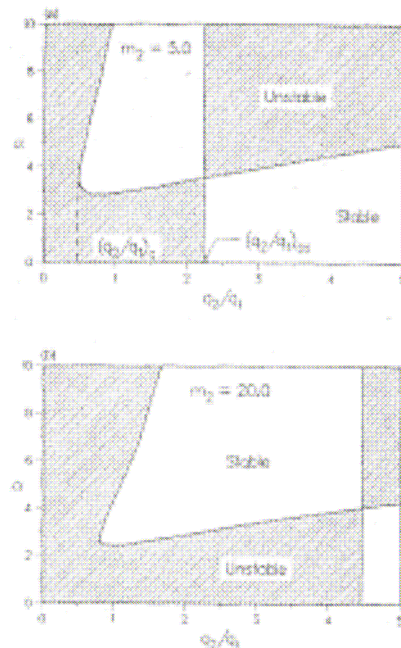


Figure 7 : Carte de stabilité de l'écoulement Poiseuille deux couches aux ondes modérées (d'après Anturkar et al. [1990b]). La stabilité de l'écoulement est représentée en fonction du nombre d'onde α et du rapport des débits q_2/q_1 avec un rapport de viscosité m_2 égal à (a) : 5 ; (b) : 20.

D'autres auteurs se sont intéressés aux écoulements de fluides purement visqueux non newtoniens. Khomami [1990a et 1990b] a étudié la stabilité aux ondes longues de fluides obéissant à une loi puissance. La stabilité aux ondes modérées des fluides de Bingham et de Carreau-Yasuda a été étudiée numériquement par Pinarbasi et Liakopoulos [1995].

2.2.1.3. Fluides viscoélastiques

Pour étudier les effets non newtoniens, la méthode générale de résolution est la même. Seuls les modèles utilisés changent, ce qui complique les équations de l'écoulement et introduit de nouveaux paramètres dans l'expression finale de la partie imaginaire. Certains auteurs ont ainsi examiné l'effet de la dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement et de l'existence d'élasticité. Ainsi, Li en 1969, fait intervenir une composante élastique (les temps de relaxation et de retard, introduits en utilisant un modèle d'Oldroyd dans l'écoulement. Il s'agit en fait d'une reprise et d'une suite des calculs de Yih de 1967. L'élasticité peut alors stabiliser ou déstabiliser l'interface en présence de différence de viscosité suivant les rapports des épaisseurs. La présence d'une différence d'élasticité entre les deux fluides n'est pas la cause de l'instabilité qui est uniquement due à une différence de viscosité, mais accentue considérablement cette instabilité.

Comme l'a montré [Chen \[1991\]](#), l'article en question (de même que celui de [Waters et Keeley \[1987\]](#)) renferme une erreur dans l'écriture des contraintes de cisaillement à l'interface. On voit apparaître dans ces travaux que la dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement affecte les conditions de stabilité. Cette dernière n'est pas seulement influencée par le fait que les viscosités changent, mais également par la manière dont elles changent. Par exemple, pour le cas de deux fluides newtoniens, ou pour deux fluides ayant les mêmes indices de la loi puissance, si le rapport des viscosités (réel) est de 0,1, l'interface est stable si le fluide le moins visqueux occupe moins de 42% de la section de l'écoulement. Dans le cas où le rapport des indices de la loi puissance vaut 0,1, le fluide le moins visqueux ayant donc une dépendance de sa viscosité avec le taux de cisaillement beaucoup plus prononcée que dans le cas précédent, l'interface est stable si ce fluide moins visqueux occupe moins de 25% de la section. Dans tous les cas, la stabilité est diminuée si le fluide le plus rhéofluidifiant est aussi le moins visqueux.

[Pinarbasi et Liakopoulos en 1995](#) ont envisagé l'étude des effets de la rhéofluidification et de l'existence de seuil d'écoulement, à partir de fluides inélastiques modélisés soit par un modèle de Bingham, soit par un modèle de Carreau-Yasuda. Leurs résultats sont valables pour des ondes quelconques. Ils montrent qu'en passant d'une configuration avec deux fluides newtoniens à une configuration avec un fluide newtonien et un fluide viscoplastique, on augmente la stabilité pour des ondes longues et intermédiaires. Pour deux fluides viscoplastiques à seuil, on déstabilise l'interface autant en augmentant la contrainte. En ce qui concerne la rhéofluidification, plus celle-ci est prononcée et plus l'interface sera instable. Ce point est en accord avec [Waters et Keeley \[1987\]](#). De nombreuses études ont depuis été effectuées sur différentes lois viscoélastiques de comportement telles que Oldroyd B, White Metzner et Leonov modifié ([M. Zatloukal, M.T. Martyn *et al.* \[2005\]](#), [M. Zatloukal \[2003\]](#))

[Su et Khomami \[1992\]](#) ont mis en évidence l'existence d'une instabilité purement élastique. Celle-ci est due à un saut dans la première différence des contraintes normales de part et d'autre de l'interface. En comparant les effets dus aux forces visqueuses et élastiques, les auteurs montrent que ces dernières jouent un rôle prépondérant sur la stabilité de l'écoulement. Dans leur étude de stabilité de l'écoulement de Poiseuille plan à deux couches, [Laure *et al.* \[1997\]](#) mettent en évidence le caractère additif des contributions élastiques et newtoniennes par une étude asymptotique aux ondes longues. Pour cette raison, les auteurs ont tracé la carte de stabilité relative uniquement à la partie élastique du modèle (en posant un nombre de Reynolds nul et en faisant varier le rapport des contributions élastiques noté

$M_\lambda = \frac{\alpha_2 \lambda_2}{\alpha_1 \lambda_1}$ où $\alpha_k = \frac{\eta_{p,k}}{\eta_k}$ et λ_k désignent respectivement le rapport des contributions visqueuses

et le temps de relaxation de la couche k). Cette carte représentée à la [Figure 8](#) fait apparaître deux domaines de stabilité de plus que dans le cas de fluides purement newtoniens.

[Laure *et al.* \[1997\]](#) ont également étudié numériquement la stabilité de l'écoulement aux ondes modérées. Ils ont aussi étendu leur travail au cas d'un écoulement symétrique à trois couches. [Wilson et Rallison \[1997\]](#) ont étendu l'étude aux ondes courtes dans le cas de l'écoulement de Poiseuille plan à trois couches de deux fluides. Ils montrent que dans la plupart des configurations, le mode aux ondes courtes présente un taux d'amplification plus grand que celui aux ondes longues. L'étude a été généralisée par [Scotto \[1998\]](#) au cas d'un écoulement non symétrique. [Scotto et Laure \[1999\]](#) ont également examiné la stabilité de l'écoulement constitué de deux couches collées par un liant (configuration à trois couches).

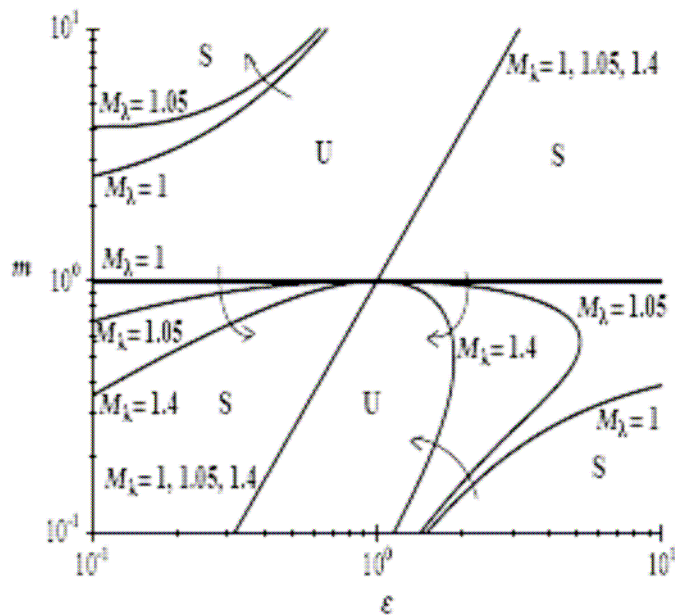


Figure 8: Carte de stabilité de l'écoulement Poiseuille deux fluides Oldroyd-B ($Re=0$) (d'après Laure et al. [1997]). La stabilité est exprimée en fonction du rapport de viscosité m et d'épaisseur ε pour différentes valeurs du rapport d'élasticité M_λ . Les flèches indiquent le déplacement des courbes avec le rapport d'élasticité.

2.2.2. Etudes expérimentales

Introduction

Les études expérimentales consacrées aux instabilités interfaciales en coextrusion sont de deux types. On trouve des travaux dans lesquels la transition entre le mode stable et instable est examinée au vu de l'aspect de l'extrudat obtenu. Ces études, menées sur des extrudeuses industrielles, tentent de relier l'apparition des instabilités à différents paramètres de l'écoulement.

Nous présenterons dans un premier temps quelques travaux de ce type, notamment ceux de Schrenk et al. [1978] ou encore de Han et Schetty [1978]. D'autres études se concentrent sur l'observation du développement des instabilités dans la filière, celle-ci étant soit entièrement transparente soit munie de hublots. Les perturbations sont créées volontairement en imposant à l'écoulement des oscillations périodiques de faible amplitude. Nous présenterons les résultats de Chaigneau [1995] et ceux de Valette et al. [2001, 2004]. Les études de Wilson et Khomami d'une part et de Bourgin et Rousset d'autre part seront, quant à elles, détaillées dans les deux paragraphes suivants qui présentent les rares travaux qui ont évoqué le concept de l'interphase dans l'écoulement des matériaux multicouches compatibles.

2.2.2.1. Etudes avec un couplage théorie/expérimentation

Introduction

Dans leur étude, [Schrenk et al. \[1978\]](#) associent l'apparition des instabilités interfaciales à une contrainte de cisaillement interfaciale critique. Les auteurs ont étudié la stabilité de l'écoulement symétrique d'un copolymère acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et du polystyrène choc (PS) dans une configuration ABS/PS/ABS. Le rôle respectif de quatre paramètres pertinent a été examiné : viscosité des couches périphériques, rapport d'épaisseur, débit total et épaisseur de filière. Des instabilités ont été observées visuellement sur les extrudats obtenus après transformation. Les auteurs ont montré que le passage du régime stable à instable peut être causé par la modification de la valeur de chacun des quatre paramètres. En référence à l'extrusion où la rupture d'extrudat se produit pour une certaine contrainte critique à la paroi, ils font l'hypothèse que les instabilités interfaciales apparaissent quand la contrainte cisaillement à l'interface dépasse une valeur critique. Ils notent que pour le système étudié, l'interface devient instable quand la contrainte de cisaillement interfaciale calculée excède 0,5 bar. Les auteurs montrent alors que les instabilités interfaciales peuvent être atténuées voire éliminées lorsque la contrainte de cisaillement interfaciale devient inférieure à cette valeur critique. Pour cela, ils proposent de réduire soit l'épaisseur de la couche périphérique, soit le débit total, soit encore les viscosités nominales de chaque couche périphérique (en modifiant la température d'extrusion).

Les travaux de [Han et Schetty \[1978\]](#) restent dans le même esprit que ceux de [Schrenk et al. \[1978\]](#). L'apparition d'instabilités interfaciales est reliée au dépassement des conditions critiques de cisaillement. Leur étude expérimentale a été réalisée sur du polyéthylène basse densité (PEbd), du polyéthylène haute densité (PEhd) et du polystyrène (PS) dans des écoulements à trois ou cinq couches. Dans une configuration à trois couches PEbd/PS/PEbd, les auteurs n'observent jamais d'interface instable alors qu'ils l'observent en intervertissant les produits, ce qui traduit l'importance du polymère situé en périphérie. Les auteurs ajoutent donc au critère de dépassement d'une contrainte interfaciale critique un critère de dépassement de contrainte à la paroi critique. La [Figure 9](#) montre que la contrainte de cisaillement critique à la paroi est fonction du rapport des épaisseurs. A l'inverse, la contrainte de cisaillement interfaciale critique en est indépendante comme l'illustre la [Figure 10](#). Ce dernier résultat est en accord avec les conclusions de [Schrenk et al. \[1978\]](#) sur une contrainte interfaciale critique constante.

Après avoir mis en avant le rôle du rapport des épaisseurs, les auteurs relient l'apparition des instabilités interfaciales au rapport des viscosités. La [Figure 11](#) montre en effet que sous certaines conditions (par exemple pour un rapport de viscosité inférieur à 4) la stabilité de l'écoulement est indépendante du rapport d'épaisseur.

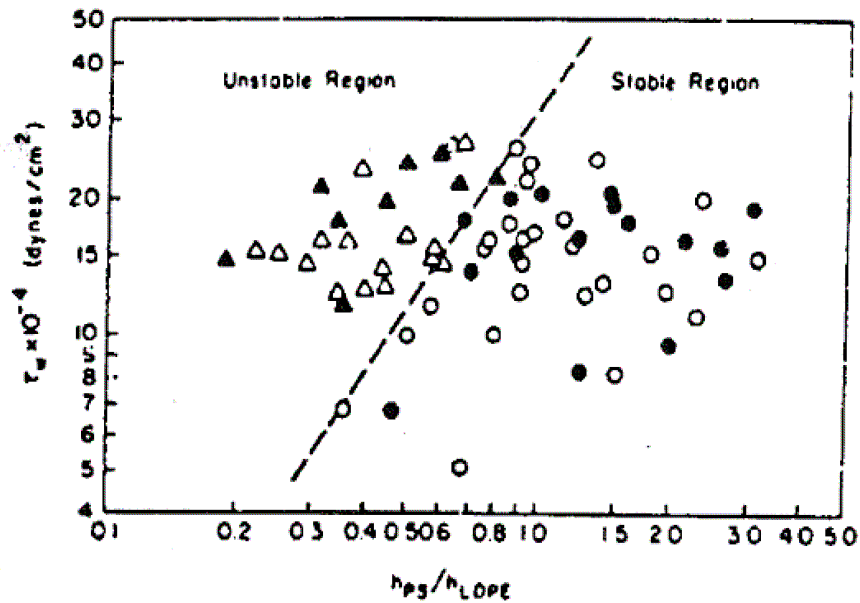


Figure 9: Contrainte de cisaillement à la paroi en fonction du rapport d'épaisseur (d'après Han et Schetty [1978]). Les symboles pleins sont relatifs au système cinq couches PS/PEbd/PS/PEbd/PS : (●) interface stable (▲) interface instable, et les vides au système trois couches PS/PEbd/PS : (○) interface stable (Δ) interface instable. La droite en pointillés indique la contrainte de cisaillement critique à la paroi.

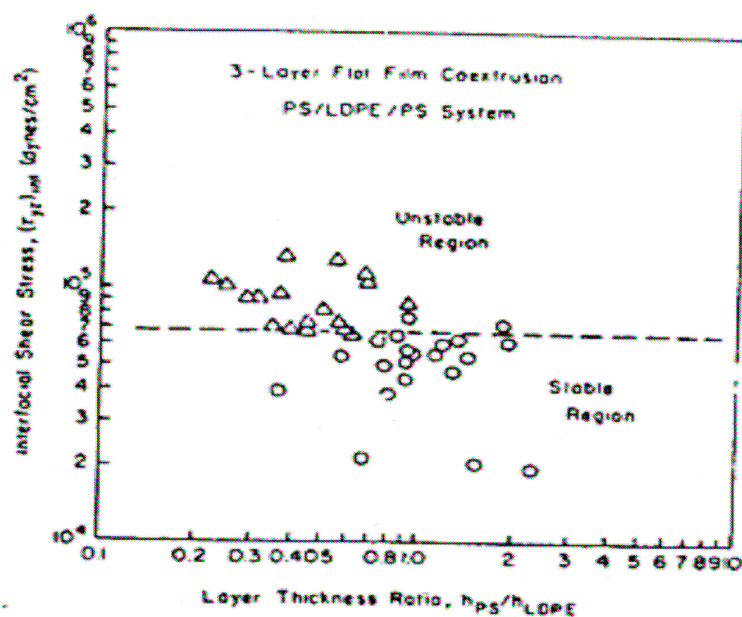


Figure 10 : Contrainte de cisaillement interfaciale en fonction du rapport d'épaisseur : (d'après Han et Schetty [1978]). Cas du système trois couches PS/PEbd/PS : (○) interface stable (Δ) interface instable. La droite en pointillés indique la contrainte de cisaillement interfaciale critique.

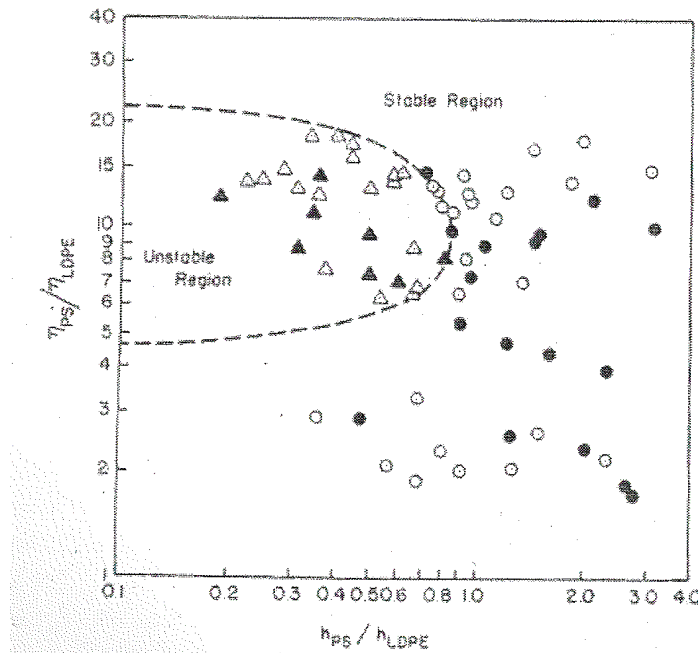


Figure 11 : Stabilité de l'interface en fonction des rapports de viscosité et d'épaisseur (d'après Han et Schetty [1978]). Les symboles pleins sont relatifs au système cinq couches PS/PEbd/PS/PEbd/PS : (●) interface stable (▲) interface instable, et les vides au système trois couches PS/PEbd/PS : (○) interface stable (Δ) interface instable. La courbe en pointillés délimite les zones stables et instables.

De même, le rôle de la différence d'élasticité sur la stabilité des interfaces est précisé. La Figure 12 fait état des résultats obtenus et indique que si le rapport des différences des contraintes normales est inférieur à 0,5 ou supérieur à 1, l'interface reste stable quelle que soit la valeur du rapport d'épaisseur.

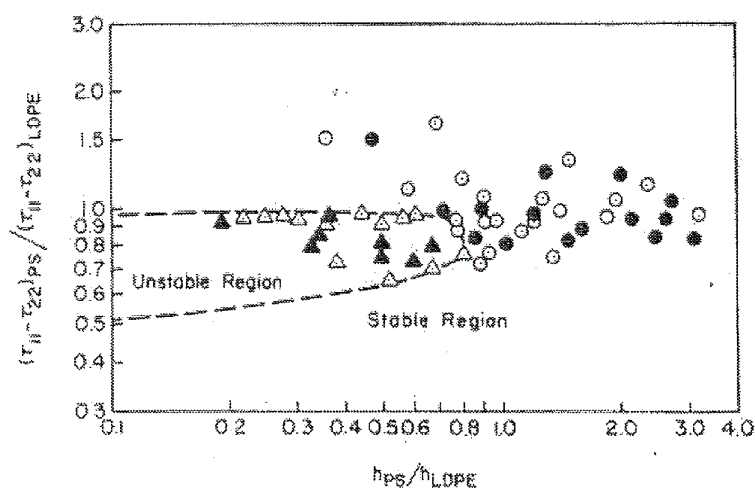


Figure 12 : Stabilité de l'interface en fonction des rapports d'élasticité et d'épaisseur (d'après Han et Schetty [1978]). Les symboles pleins sont relatifs au système cinq couches PS/PEbd/PS/PEbd/PS : (●) interface stable (▲) interface instable, et les vides au système trois couches PS/PEbd/PS : (○) interface stable (Δ) interface instable.

On retrouve une nouvelle fois l'effet de la couche mince : pour une fine couche de produit peu visqueux (en l'occurrence le PEbd), les contraintes critiques ne peuvent pas être atteintes dans la gamme de pressions envisagées, et l'interface reste lisse. Enfin, l'instabilité est liée au rapport des viscosités moyennes des polymères : pour le cas PS/PEbd/PS, l'interface reste stable si le rapport des viscosités du PS sur le PEbd est inférieur à 4. Elle est aussi liée au rapport des élasticités : si le rapport des différences de contraintes normales reste inférieur à 0,5 ou supérieur à 1, l'interface reste aussi stable. Dans ces cas, les conditions expérimentales ne permettaient pas d'atteindre la contrainte de cisaillement interfaciale critique. La conclusion essentielle de ces travaux est donc que lorsqu'un produit de grande viscosité est pris en sandwich entre deux couches d'un même produit de viscosité plus faible, l'apparition de la transition stable/instable est retardée.

[Kurrer en 1988](#) a lui aussi relié l'apparition des instabilités au dépassement d'une contrainte critique. Il a pu observer des irrégularités entre deux polymères identiques, et le facteur épaisseur des couches ne semble pas intervenir. Les instabilités qu'il observe semblent être la conséquence de pulsations de débit provenant des machines.

Les études citées ci-dessus rapportent un certain nombre de faits expérimentaux, liés aux instabilités interfaciales susceptibles de se manifester en situation industrielle. Cependant, elles ne permettent pas de dégager de critères physiques qui sont à l'origine du déclenchement des phénomènes. Par ailleurs, elles ne permettent pas d'envisager une comparaison entre théorie et expérience. Pour cela, il faut provoquer des ondes maîtrisées à l'interface et examiner leur propagation.

Etudes avec perturbation imposée

Les études expérimentales de [Schrenk *et al.* \[1978\]](#) et de [Han et Schetty \[1978\]](#) permettent de dégager des critères susceptibles de prévoir la stabilité de l'écoulement. Cependant, il leur est impossible de déterminer la réponse du système à un signal donné et donc de pouvoir comparer les résultats théoriques et expérimentaux. Dans d'autres études, on impose à l'écoulement des ondes et on observe leur développement.

Stabilité des écoulements multicouches. Etude expérimentale de la stabilité de l'interface entre deux fluides en coextrusion axisymétriques (R. Chaignau, M. Piau, N. El Kissi (1995))

Le travail de [Chaigneau \[1995\]](#) consacré à la coextrusion axisymétrique entre dans ce cadre. Afin de se placer dans des conditions similaires aux études théoriques, une onde sinusoïdale d'amplitude initiale et de longueur d'onde connues est imposée à l'interface entre deux polymères. La filière étant transparente, l'évolution de l'onde interfaciale peut être observée et son amplitude mesurée en différents points de l'écoulement. On trouvera dans le paragraphe suivant une description de ce montage expérimental que nous avons également utilisé. Avec ce dispositif, il est possible de déterminer le taux de croissance des ondes dans différentes configurations et de tracer des cartes de stabilité. Dans la partie du travail consacrée à l'étude des polymères fondus, l'auteur étudie la coextrusion de divers polystyrènes, polypropylènes et polyéthylènes de propriétés rhéologiques très diverses. Il

s'en dégage que les instabilités observées ne sont pas de nature capillaire et qu'elles ne sont pas majoritairement dues à des effets visqueux. C'est la différence d'élasticité entre les fluides viscoélastiques qui se trouve être le facteur gouvernant la stabilité de l'interface. Le cas le plus instable est celui où le fluide périphérique est de faible épaisseur et le plus élastique. De plus, la longueur d'onde de perturbation la plus déstabilisatrice se situe aux alentours de $2\pi D$ où D est le diamètre interfacial perturbé. Les résultats expérimentaux sont alors confrontés aux prévisions théoriques aux ondes longues. Bien qu'il apparaisse une bonne corrélation, une différence quantitative est toutefois observée. L'auteur attribue cet écart à l'impossibilité technique de remplir expérimentalement la condition des ondes longues.

Investigation théorique et expérimentale sur les instabilités convectives dans un écoulement de coextrusion bicouche : (R. Valette, P. Laure, J.-F. Agassant (2001, 2004))

L'étude de Valette *et al.* [2001, 2004] avait pour objet l'écoulement plan de deux polymères (polyéthylène et polystyrène). L'instabilité interfaciale dans un écoulement de coextrusion de ce couple de polymères est étudiée théoriquement et expérimentalement pour des géométries simplifiées. Dans des conditions de prototypes industriels (Machine de coextrusion (Figure 13): extrudeuse de laboratoire type Kaufmann (PE) et Haake-Rheocord (PS)), les auteurs ont mis en évidence une transition stable/instable qui accompagne celle observée à la sortie de la filière (sur le film).

Le moteur de l'extrudeuse Kaufmann est piloté par un générateur de tension qui permet d'introduire une perturbation contrôlée dans l'écoulement lorsque sa tension de sortie varie avec le temps. La filière est munie de parois latérales en verre au travers desquelles il est possible d'observer l'écoulement. En raison de la taille très réduite de l'entrefer, les auteurs ont utilisé une caméra CCD reliée à un objectif macroscopique. Le signal provenant de la caméra est enregistré à l'aide d'un magnétoscope.

Expérimentalement, deux méthodologies ont été utilisées:

- l'extrudât est examiné à la sortie de filière et les instabilités sont analysées.
- avec une filière transparente, le développement des instabilités à l'intérieur de la filière est observé.

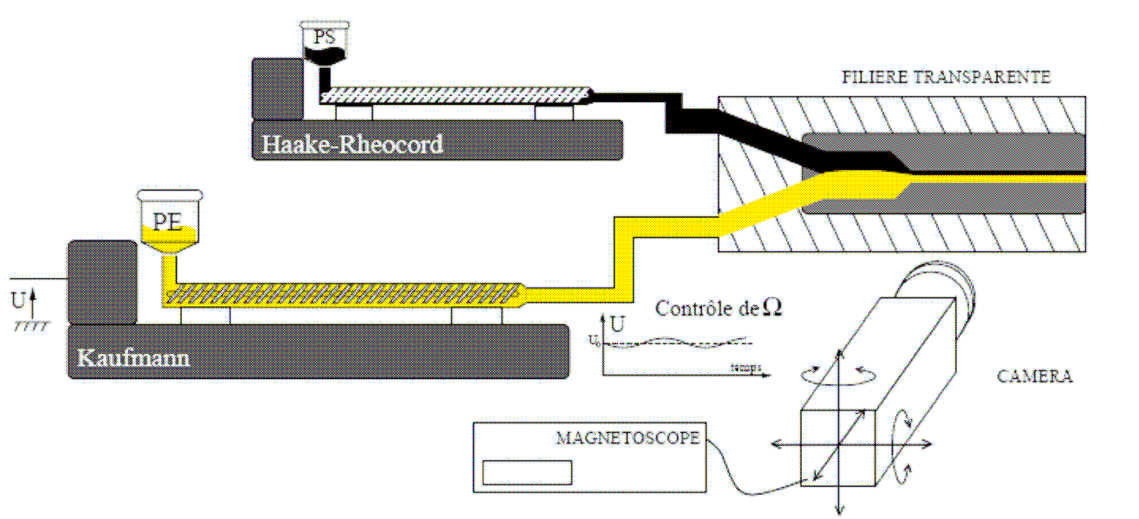


Figure 13 : Schéma de l'appareil expérimental utilisé (d'après Valette *et al.* (2001)).

En analysant les résultats obtenus après variation de plusieurs paramètres du procédé, ils ont montré que cette transition est contrôlée par la température et le rapport des débits. L'accord observé entre les résultats expérimentaux et théoriques s'est trouvé être très mitigé. Les auteurs ont alors montré que l'instabilité est de nature convective, c'est-à-dire qu'elle se développe progressivement à partir du point de convergence des polymères. Pour cette transition, ils ont utilisé une filière transparente pour mesurer l'amplification des différentes perturbations contrôlée à l'entrée de la filière et mettre en évidence la nature convective de cette instabilité qui présente un mode dominant (au point de concours des flux, elle va se développer le long de l'écoulement avec un taux d'amplification variable ce qui signifie que la visualisation du défaut dans l'échantillon recueilli en sortie de filière n'est pas nécessairement significative du caractère stable ou instable de l'écoulement).

Les auteurs ont alors développé, dans la suite, deux outils numériques pour rendre compte de ces instabilités. Le premier utilisait une modélisation directe basée sur une loi de comportement de Maxwell pour mettre en évidence la nature convective de ces instabilités. Cette modélisation montre que la perturbation entraîne un paquet d'ondes qui se propage, croît ou décroît de telle sorte que l'écoulement retourne à son état initial après un temps fini comme cela est présenté sur la Figure 14. En conséquence, un écoulement stable peut être instable au sens convectif quand le temps de séjour du paquet d'ondes est plus grand que celui d'une particule située à l'interface. Ceci montre les limites d'une étude de stabilité temporelle qui ne prend pas en compte la dimension finie de la longueur de l'écoulement.

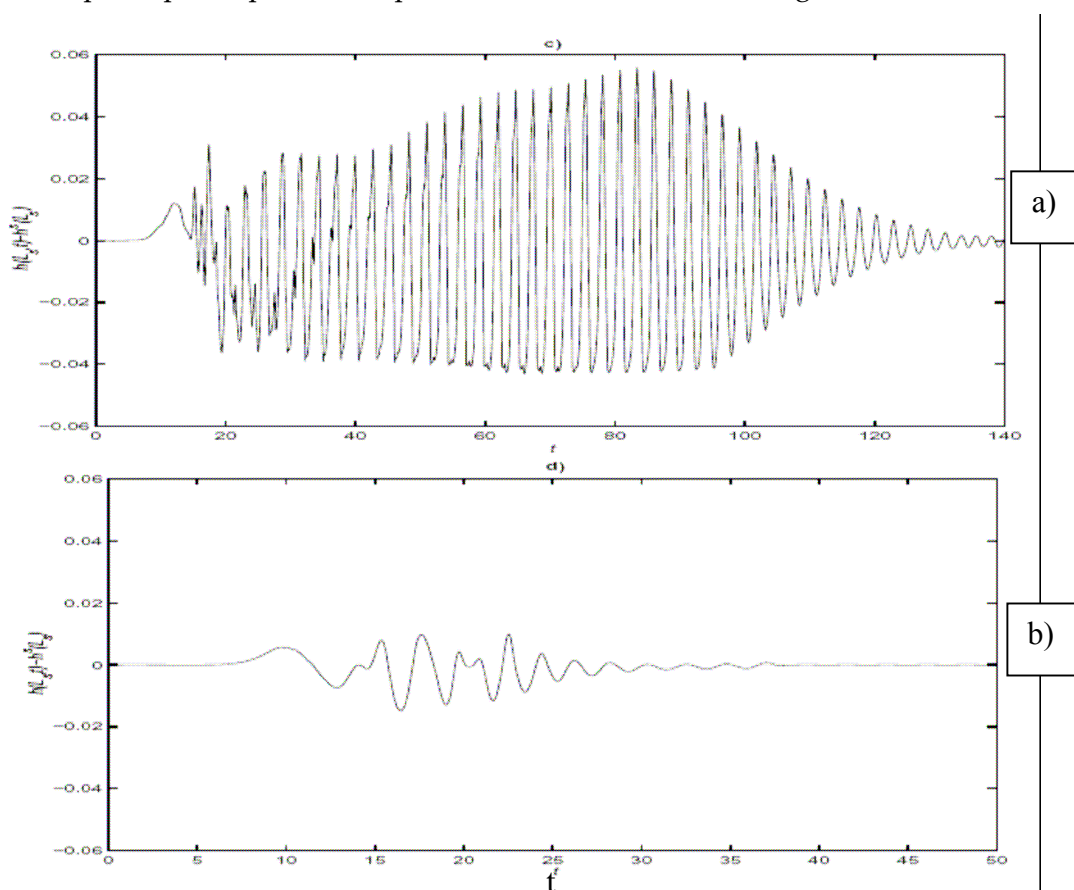


Figure 14 : Evolution de la déviation d'interface en fin de filière en fonction du temps. Cas de deux fluides de Maxwell pour différentes valeurs du nombre de Weissenberg (We) (a) $We_1=0,5$ $We_2=0$, (b) $We_1=0,1$ $We_2=0$ (d'après Vallette [2001]).

Une attention toute particulière a été portée au cas où la perturbation a une très grande période ($\alpha \rightarrow 0$) ; ce cas est communément appelé « stabilité asymptotique ». Les auteurs ont montré que le calcul de la stabilité asymptotique permet d'expliquer certaines observations. Cependant autres observations sont en désaccord avec les résultats numériques puisque l'on observe des écoulements stables dans des zones prédites comme instables par le calcul.

En effet, un écoulement asymptotiquement stable doit correspondre à un produit exempt de défaut, du moins dans le domaine des grandes longueurs d'onde, mais un écoulement asymptotiquement instable peut, lui aussi, correspondre à un échantillon correct si le taux d'amplification du défaut est suffisamment faible ou (et) si la longueur de la filière n'est pas importante.

Cela a motivé le développement d'une méthode permettant de quantifier la détérioration de l'interface dans le cas d'un écoulement instable. Les auteurs proposent alors dans un deuxième temps une étude de stabilité linéaire spatiale pour la loi de White-Metzner (Cf. partie D). Ainsi, l'équipe d'Agassant a affiné son analyse de stabilité afin de prédire la croissance spatiale des défauts en calculant le taux d'amplification spatiale pour une perturbation. Cette étude permet de mieux interpréter les résultats expérimentaux obtenus pour la filière de la Figure 113. Toutefois, la comparaison est moins probante pour la filière portemanteau.

2.2.2.2. Etudes de Wilson et Khomami

Une étude expérimentale de la stabilité de l'interface entre deux polymères fondus a été menée par [Wilson et Khomami \(1992, 1993 A et B\)](#). Les auteurs ont travaillé à partir d'une géométrie plane en utilisant soit deux fluides incompatibles (PP/PEhd) soit deux fluides compatibles (PEhd/PEbdI). Ils ont modifié une de leurs extrudeuses pour qu'elle génère des ondes à l'interface, de longueurs d'onde et amplitudes maîtrisées. Afin de regarder l'évolution de ces ondes, leur filière plate est munie de quatre fenêtres d'observation. La méthode optique utilisant l'analyse d'image permet de restituer l'évolution spatiale de l'interface et de juger de l'amortissement ou de l'amplification des perturbations.

A l'aide de ce montage, [Wilson et Khomami \(1992\)](#) peuvent étudier la stabilité convective de l'interface et envisager une comparaison de leurs résultats expérimentaux avec ceux issus de la théorie. Leurs essais consistent à faire varier les débits, donc les épaisseurs relatives de deux fluides, et de faire varier la fréquence d'excitation, donc la longueur d'onde de perturbation (ou encore α). Ceci leur permet de déterminer des conditions de stabilité, qu'ils traduisent sous la forme de diagrammes de stabilité dans des plans (α en fonction du rapport des épaisseurs d_2/d_1) ([Figure 15](#)) ou de courbes du taux de croissance expérimental en fonction du nombre d'onde α pour les différents « d_2/d_1 » envisagés ([Figure 16](#)).

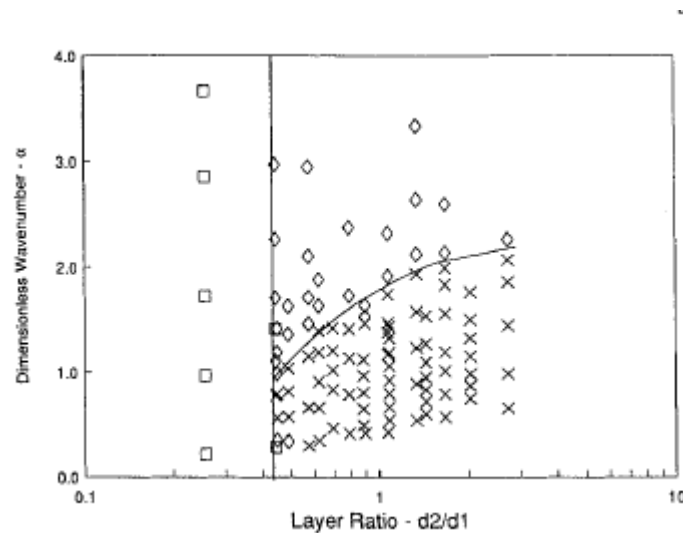


Figure 15 : Points expérimentaux pour le couple PP/PEhd (d'après Wilson et Khomami [1992]). La nature des points expérimentaux est représentée en fonction du nombre d'onde α et du rapport d'épaisseur d_2/d_1 par des symboles suivants : (□) : Stable ; (◇) : Indéterminée ; (X) : Instable.

A l'aide des deux fluides incompatibles (PP/PE), leurs résultats montrent un bon accord qualitatif avec les résultats de la littérature. Wilson et Khomami (1992) retrouvent notamment l'effet de couche mince et observent un maximum d'amplification pour α voisin de 1. Ce maximum peut être très important si le produit le plus visqueux est en faible proportion (courbe (+) de la Figure 16 : $d_2/d_1=2,04$ où 2 désigne le PEhD, 1 le PP, plus visqueux). En revanche, si le fluide le plus visqueux est très majoritaire, l'interface peut être considérée comme quasi-stable (pour $d_2/d_1=0,45$).

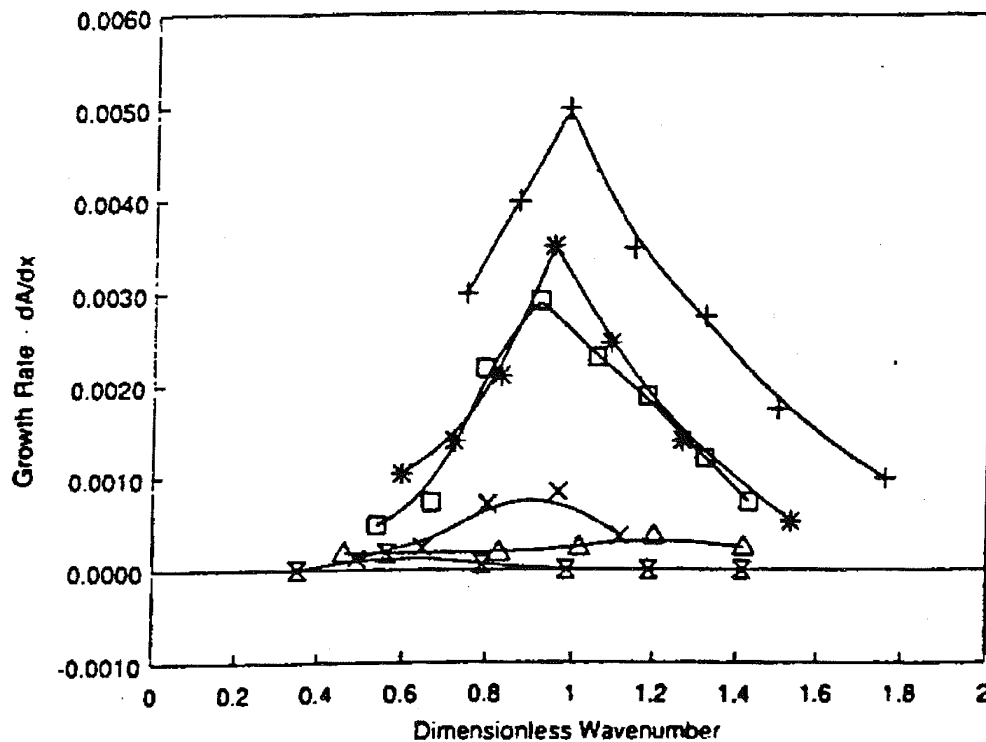


Figure 16 : Taux de croissance mesurés pour le couple PP/PEhd (d'après Wilson et Khomami [1992]). Les points expérimentaux présentent les taux de croissance mesurés dA/dx en fonction du nombre d'onde pour différentes valeurs du rapport d'épaisseur : $d_2/d_1 = (+) : 1,45$; $(*) : 1,09$; $(\square) : 0,88$; $(\Delta) : 0,69$; $(\otimes) : 0,45$

Concernant la deuxième étude (1993A) où l'on examine maintenant l'effet d'une différence d'élasticité, les auteurs ont essayé de faire varier le rapport des épaisseurs et des premières différences des contraintes normales tout en gardant le même rapport des viscosités. En combinant débits (donc $\dot{\gamma}$) et températures, les auteurs y parviennent dans certains cas, mais il y a très peu de points expérimentaux. Ils retrouvent les prédictions théoriques suivantes :

- L'interface est préférentiellement stable si le fluide le plus élastique est aussi le plus visqueux et s'il est présent en majorité dans l'écoulement stratifié.
- Le taux de croissance est d'autant plus important que le saut, ou discontinuité, dans la première différence des contraintes normales à l'interface est important.
- Les taux de croissance maximaux sont obtenus pour α voisin de 1.

Les résultats théoriques obtenus à partir du modèle d'Oldroyd-B permettent de retrouver qualitativement cette tendance expérimentale. Cependant, l'analyse théorique surestime les taux de croissance des ondes car, selon les auteurs, elle ne prend pas en compte la variation de l'élasticité avec la vitesse de cisaillement. Mais ici encore, l'analyse de stabilité linéaire sur des fluides obéissant au modèle d'Oldroyd-B apparaît donc qualitativement satisfaisante.

La dernière étude (1993B) est une comparaison entre les taux de croissance obtenus dans le premier article de 1992 avec des polymères incompatibles (PP et PEhd) et ceux obtenus ici avec des polymères compatibles (PEbdl et PEhd). Ces derniers développent moins facilement des ondes à l'interface : les taux de croissance sont environ 4 fois plus faibles. De plus, le rapport des épaisseurs critique, entre le PP et le PEbdl, à partir duquel l'onde s'amplifie est presque doublé (0,6 au lieu de 0,3 - 0,4) puisque les matériaux utilisés ont des comportements rhéologiques très semblables.

Les auteurs attribuent cette relative stabilité au mélange qui se produit à l'interface entre les deux couches. Ils avancent également l'hypothèse que ce mélange s'effectue à deux échelles différentes : microscopique (interdiffusion) et macroscopique (convection). La perturbation infinitésimale imposée à l'écoulement crée en effet des courants oscillatoires qui favorisent l'interdiffusion. De plus, pour de plus grandes amplitudes de perturbation, les auteurs observent que les ondes imposées ont pour effet de créer un mouvement de convection. Selon eux, le mélange (diffusif) demande de l'énergie. Moins d'énergie est donc disponible pour faire grandir l'onde. De plus, les vagues favorisent le mélange. Ces deux points expliquent pourquoi l'interface est plus facilement stable avec deux polymères compatibles. Nous regrettons dans ces travaux que Wilson et Khomami n'aient pas cherché à chiffrer l'interdiffusion des chaînes.

Su et Khomami [1992] ont montré que dans le cas d'un écoulement de Poiseuille, le rapport d'épaisseur critique correspond au cas où l'interface est soumise à une contrainte nulle. Ainsi, l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques sur le couple de polymères compatibles peut être expliqué, selon les auteurs, en considérant que la diffusion a pour conséquence de réduire localement le rapport de viscosité au voisinage de l'interface et donc de déplacer la zone où la contrainte est nulle et d'également modifier le rapport d'épaisseur critique. Mais la diffusion permet aussi aux auteurs d'avancer une hypothèse pour expliquer les relativement faibles taux de croissance observés pour le système compatible. Lorsque la théorie de la stabilité linéaire s'applique (c'est-à-dire que les perturbations sont infinitésimales), l'onde de croissance reçoit de l'énergie due au déséquilibre des contraintes de cisaillement et des contraintes normales ce qui permet à l'onde de croître pendant qu'elle est convectée dans la filière. Cependant, si le phénomène d'interdiffusion se produit à l'interface, une partie de cette énergie cinétique sera consommée ce qui implique que moins d'énergie sera disponible pour la croissance de l'onde et donc que le taux de croissance observé sera plus faible.

2.2.2.3. Etudes de Rousset et Bourgin

Rousset *et al.* [2005] traitent de la stabilité des écoulements plans de coextrusion de polymères compatibles. De tels écoulements sont connus pour présenter une faible sensibilité aux perturbations. Les travaux des auteurs avaient pour but d'étudier la pertinence des deux hypothèses proposées par Wilson et Khomami.

Dans un premier temps Rousset *et al.* [2005] ont essayé d'expliquer la faible sensibilité aux perturbations d'un système de polymères compatibles par la seule présence de l'interphase.

Dans un second temps une approche énergétique du problème a été proposée. Un taux modifié de croissance de l'onde est alors déterminé en prenant en compte l'énergie dissipée par l'interdiffusion. Cette approche énergétique a permis d'expliquer l'augmentation de la taille du domaine stable dans le cas de polymères compatibles.

Ainsi, la première hypothèse proposée est que les écoulements constitués de polymères compatibles sont relativement stables car le mélange réduit le saut de viscosité. [Rousset *et al.* \[2005\]](#) ont essayé de modéliser l'écoulement en prenant en compte cette réduction du saut de propriétés rhéologiques. Un modèle à trois couches dont la couche centrale est censée de représenter une interphase a été proposé. Leur modélisation est relativement simpliste dans la mesure où elle n'inclut pas la variation continue des différents paramètres rhéologiques à travers l'interphase. De plus ce modèle purement mécanique ne prend pas en compte la formation de l'interphase. En somme le présent modèle étudie simplement l'influence de la *présence* de l'interphase et non de sa *formation*. La loi de comportement utilisée pour chaque fluide, compatible, est le modèle viscoélastique d'Oldroyd-B. Une analyse de stabilité linéaire menée sur cet écoulement permet d'avancer quelques résultats. En particulier, les critères de stabilité de l'écoulement à trois couches, selon les auteurs, sont les mêmes que pour l'écoulement à deux couches si et seulement si ils sont simultanés.

- la viscosité varie de manière monotone (cas des fluides visqueux),
- **et** le fluide à cœur est le moins élastique (cas des fluides viscoélastiques).

La deuxième raison avancée pour expliquer la relative stabilité des écoulements de polymères compatibles est de type énergétique. Cette seconde hypothèse stipule en effet que le mélange à l'interface consomme une part de l'énergie nécessaire à la croissance des ondes, ce qui a pour conséquence de rendre l'écoulement généralement plus stable. [Rousset *et al.*](#) ont proposé un modèle basé sur l'estimation de l'énergie dissipée par le phénomène de diffusion à l'interface entre les deux polymères compatibles. L'hypothèse de base est que cette énergie est égale à l'énergie de fracture c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour séparer les couches une fois que le produit final est obtenu. En d'autres termes, l'énergie employée à former l'interphase est égale à l'énergie qu'il faut fournir pour la détruire à une température donnée (chose qui reste mitigée si l'on considère la présence des ancrages chimiques à l'interface polymère/polymère même dans le cas d'un couple compatible réactif). Cette hypothèse, bien que séduisante, est simpliste puisque de nombreux phénomènes réversibles et irréversibles interviennent dans la rupture d'un matériau. C'est pourquoi ne prendre que le désenchevêtrement des chaînes n'est pas sans fondement physique, quoiqu'abrupt. Ainsi, les auteurs ont défini un paramètre d'affinité χ sans dimension pour caractériser l'énergie dissipée par diffusion sous cisaillement avec :

$\chi = -\frac{tD}{d^2}$	<i>Équation 1</i>
--------------------------	-------------------

où D est le coefficient de diffusion, t le temps de contact et d l'épaisseur finale de l'interphase. Ce paramètre traduit la diffusion à l'interface. Il est à la cinétique ce que le paramètre de Flory-Huggins est à la thermodynamique. L'énergie finalement disponible pour la croissance des ondes est alors estimée.

Pour des polymères compatibles, la carte de stabilité de l'écoulement varie avec le nombre de Reynolds. Les Figures 17a et 17b représentent respectivement les cartes obtenues par les auteurs pour $Re=10^{-5}$ et $Re=10^{-3}$ pour différentes valeurs du paramètre d'affinité χ . On peut noter dans tous les cas que le fait de prendre en compte la diffusion élargit les zones de stabilité. Ce résultat est en accord avec les résultats de Wilson et Khomami qui observent une réduction de la taille de la zone instable en présence de matériaux compatibles. Dans le cas d'un faible nombre de Reynolds, la prise en compte de la diffusion modifie largement la carte de stabilité de l'écoulement. Cependant les résultats obtenus pour un $\chi=-0,1$ et $\chi=-0,5$ sont très proches et donc la valeur de χ n'affecte que faiblement la courbe de stabilité marginale. Ce fait, que les auteurs ont observé à plusieurs reprises, nous semble toutefois un peu surprenant et demande à être confronté à des résultats expérimentaux.

Dans le cas d'un nombre de Reynolds relativement plus élevé, le fait de prendre en considération l'énergie dissipée à l'interphase n'affecte pas notablement la carte de stabilité de l'écoulement. Ce résultat peut être expliqué par le fait que pour un nombre de Reynolds plus élevé, davantage d'énergie est disponible pour la croissance des ondes interfaciales et moins d'énergie est dépensée par diffusion (car le temps de diffusion diminue ainsi que le facteur d'orientation des chaînes).

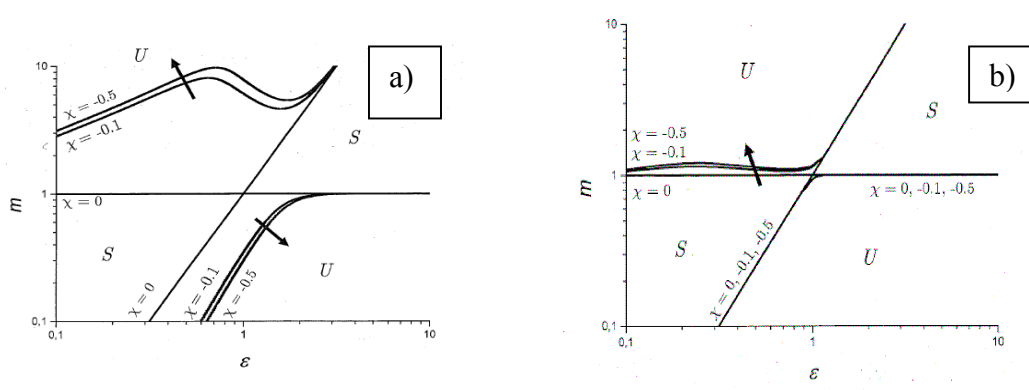


Figure 17 : Cartes de stabilité pour (a) $Re=10^{-5}$ et (b) $Re=10^{-3}$ pour diverses valeurs de χ . S et U désignent respectivement les zones stable et instable ; les flèches indiquent le déplacement de la courbe de stabilité marginale quand χ croît.

Après avoir étudié la contribution de la partie visqueuse du modèle proposé, le rôle de la partie élastique a été examiné par les auteurs. Comme cela a été montré dans la littérature, l'élasticité est un facteur généralement très déstabilisant pour un écoulement. Pour cette raison, Rousset *et al.* ont étudié le cas où la stratification d'élasticité est très faible. Les Figures 18a et 18b représentent respectivement les cartes de stabilité pour $Re=10^{-5}$ et $Re=10^{-3}$ pour un rapport d'élasticité $M_\lambda = 1,05$ et différentes valeurs du paramètre d'affinité χ . Comme attendu, l'influence de ce dernier est notable uniquement pour les faibles valeurs du nombre de Reynolds. Les auteurs observent que quand $\chi \leq 0$ (compatibilité), la valeur du paramètre d'affinité n'affecte que faiblement la carte de stabilité.

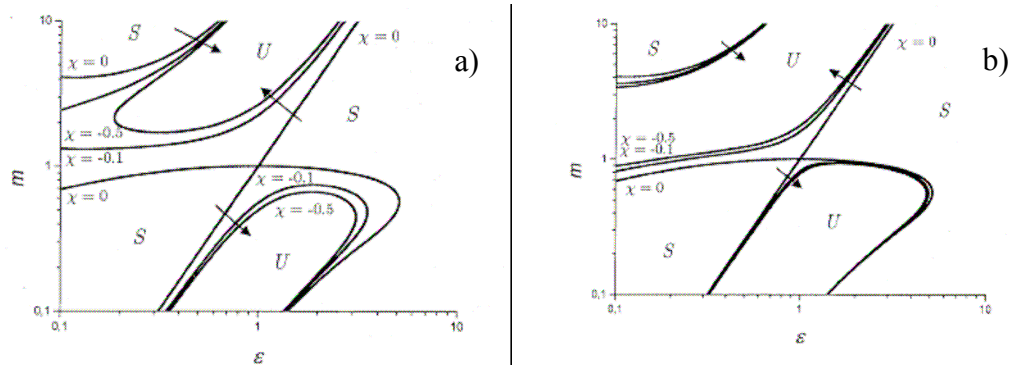


Figure 18 : Cartes de stabilité pour (a) $Re=10^5$ et (b) $Re=10^3$ pour $M_\lambda=1,05$ et pour diverses valeurs de χ . S et U désignent respectivement les zones stable et instable ; les flèches indiquent le déplacement de la courbe de stabilité marginale quand χ croît.

Enfin, il est important de noter que la démarche d'élaboration de ces cartes de stabilité dans cette étude est similaire à celle des travaux de [Laure et al. \(1997\)](#) et [Scotto et Laure \(1999\)](#).

2.3. Conclusion Partielle

L'examen bibliographique des études théoriques (avec une approche purement mécanique) prouve d'abord que l'on ne peut pas étudier la stabilité d'une interface entre deux fluides coextrudés sans considérer que la capillarité peut se manifester.

Joseph et Renardy [1993] font remarquer que, pour des ondes longues, l'instabilité capillaire se développera préférentiellement lorsque la tension interfaciale sera grande et que l'écoulement sera lent. Autrement dit, à faibles nombres de Reynolds, l'instabilité capillaire ne pourra pas être éliminée par le cisaillement. Lorsque l'écoulement est rapide, il faudra plutôt s'attendre à observer des instabilités dues à la différence de viscosités ou d'élasticité. Les différentes causes d'instabilité peuvent donc s'additionner dans certains cas et se soustraire dans d'autres. Les travaux de Chaignau *et al.* ont traité, dans les conditions de la théorie linéaire, ces aspects sur différents couples de fluides (dits newtoniens et fondus, selon les auteurs). Il est cependant très difficile, à cause de la quantité de paramètres à prendre en compte, d'avoir une vue globale sur la stabilité de l'interface en général en coextrusion.

L'altération de l'interface est due à la superposition de plusieurs phénomènes : stratification de la viscosité, différence d'élasticité, capillarité. Le gros problème expérimental réside dans le fait que tous ces phénomènes conduisent à une altération de l'interface identique : l'examen expérimental de l'onde se développant à l'interface ne permet pas d'en déterminer la cause. Cependant, vues les propriétés rhéologiques des produits utilisés en coextrusion de matières plastiques, les forces visqueuses et élastiques doivent à priori surpasser la tension interfaciale. On a donc peu de chance d'obtenir des instabilités qui soient dues à la capillarité. Ce postulat va être vérifié dans nos travaux où la compatibilisation à l'interface a un effet considérable sur la diminution de la tension interfaciale. En ce qui concerne les effets de la différence de densité, nous retiendrons de la littérature que pour le problème de coextrusion de polymères fondus, ces effets ont peu d'influence en regard des forces visqueuses et élastiques mises en jeu.

Les travaux de la littérature traitent de deux géométries différentes en coextrusion : une géométrie plane où les deux fluides sont superposés dans une filière à section rectangulaire ou à film, et une filière de section circulaire. Autant pour une géométrie plane qu'axisymétrique, on peut dégager les conclusions suivantes :

- écoulement préférentiellement stable lorsque le fluide le moins visqueux est minoritaire dans l'écoulement; très forte stabilisation lorsque le fluide le moins visqueux est *une couche pariétale (effet de couche mince)*,
- effet stabilisant de la tension de surface aux ondes courtes,
- en plan, lorsque le fluide en dessous est plus dense, effet stabilisant de la gravité,
- rhéofluidification déstabilisante.

Lorsque les deux fluides au sein de l'écoulement ne diffèrent que par leurs propriétés élastiques, il peut exister une autre instabilité, due cette fois à une différence à travers l'interface des premières différences de contraintes normales des deux fluides. Cette autre instabilité s'additionne aux effets de la stratification de la viscosité. En général, l'interface sera stable si le fluide le moins élastique est minoritaire dans l'écoulement.

Quant aux études expérimentales, la littérature est riche de travaux ayant une approche procédé et/ou purement mécanique dans le cadre de la stabilité linéaire. Nous avons présenté dans un premier temps quelques travaux de ce type, notamment ceux de [Schrenk et al. \[1978\]](#) ou encore de [Han et Schetty \[1978\]](#). D'autres études se sont concentrées sur l'observation du développement des instabilités dans la filière, celle-ci étant soit entièrement transparente soit munie de hublots. Les perturbations sont créées volontairement en imposant à l'écoulement des oscillations périodiques de faible amplitude. Nous avons présenté les résultats de [Chaigneau \[1995\]](#) (équipe d'El Kissi) et ceux de [Valette et al. \[2001, 2004\]](#) (Équipe du CEMEF). Les études de [Wilson et Khomami \[1992 et 1993\]](#) d'une part et de [Bourgin et Rousset \[2005\]](#) d'autre part ont, quant à elles, été parmi les rares à évoquer le concept d'interphase dans l'écoulement des matériaux multicouches compatibles.

Par conséquent, pour les multicouches à base de polymères incompatibles où une réaction de greffage ou de réticulation se produit aux interfaces (assurant, en pratique, une affinité physico-chimique entre les polymères pour éviter le délaminage du produit final), peu de résultats ont été publiés. Les travaux récents de Rousset *et al.* sur les matériaux compatibles sur la base des hypothèses de Khomami *restent limités quand il s'agit d'une extension sur les écoulements de multicouches réactifs*. Les résultats obtenus par Rousset *et al.* en utilisant l'approche mécanique ne permettent cependant pas de discréditer totalement le premier mécanisme proposé par Wilson et Khomami (les écoulements constitués de polymères compatibles sont relativement stables car le mélange réduit le saut de viscosité). Néanmoins, l'approche énergétique proposée dans leur travail permet de trouver un bon accord qualitatif entre les prédictions théoriques et les résultats de Wilson et Khomami. Cependant, afin de mieux appréhender le phénomène, quelques points devront être approfondis. Par exemple, le modèle mécanique utilisé par Rousset *et al.* gagnerait à inclure la variation continue des propriétés rhéologiques à travers l'interface.

De plus, une loi de comportement incluant la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement apporterait sans doute des réponses plus proches des données expérimentales comme cela a été fait avec par l'équipe d'Agassant. D'un point de vue expérimental, il faudra étudier la stabilité de l'écoulement de très fines couches de polymère pour avoir une idée plus précise de l'influence de l'interphase.

3. Approche « matériau »: Interdiffusion mutuelle à l'interface polymère/polymère et propriétés adhésives dans les matériaux multicouches

Introduction

Nous proposons dans ce chapitre d'esquisser le contexte pratique de nos réflexions dans le cadre d'une approche matériau/procédé et de décrire les outils théoriques auxquels nous ferons appel (interdiffusion, compétition diffusion réaction, *etc*) pour expliquer le rôle de la compatibilisation interfaciale dans les écoulements multicouches. Nous commençons ainsi (sect. 3.1) par une présentation -sommaire- des propriétés dynamiques des chaînes avec quelques rappels portant sur les ingrédients théoriques essentiels que nous utilisons, à savoir la théorie de l'interdiffusion en matériaux polymères en présence ou non du cisaillement, le couplage interdiffusion/réaction. Nous consacrons par la suite une partie importante (sect. 3.2) aux travaux de la littérature sur la rhéologie des multicouches. Une attention particulière sera accordée aux travaux de Bousmina sur les méthodes de quantification des coefficients d'interdiffusion par l'outil rhéologique, pour des systèmes symétriques et monomoléculaires, car ils constituent la base de notre réflexion sur l'étude des instabilités en coextrusion de systèmes beaucoup plus complexes (réactifs et polymoléculaires). Les phénomènes de glissement aux interfaces seront quant à eux présentés par la suite dans cette section. Les propriétés adhésives et microstructurales des multicouches, traitées notamment et respectivement par les équipes de Macosko et de Léger, sont présentées succinctement dans l'annexe A.

3.1. Interdiffusion mutuelle à l'interface polymère/polymère: Aspects macromoléculaires

Il s'agit d'un phénomène très important pouvant être expliqué grâce à la dynamique moléculaire. Nous présenterons ici succinctement les modèles décrivant les mouvements d'une chaîne unique (modèle de Rouse) et d'une chaîne enchevêtrée avec d'autres chaînes (modèles de la reptation).

Avant d'entrer dans les détails, il est tout d'abord important de noter que le processus de diffusion dépend à la fois du mouvement brownien des chaînes (lié à la densité des chaînes), de la viscoélasticité des polymères, de la température, et du temps de contact. Enfin, il dépend aussi de la nature de l'écoulement (extrusion ou moulage par injection), sauf dans le cas de faibles sollicitations (où les contraintes et les déformations sont faibles).

Statistique des chaînes

Commençons par définir les paramètres qui permettent de décrire une chaîne dans le domaine fondu. Cette chaîne adopte à l'équilibre une conformation de pelote statistique (Figure 19) dont Flory [1949] a défini les caractéristiques.

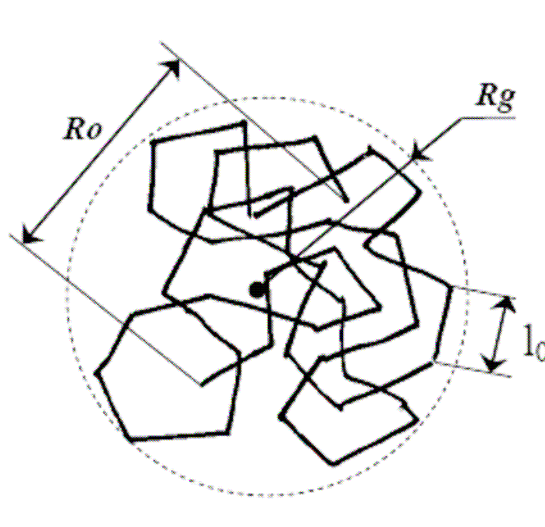


Figure 19 : Représentation schématique de la conformation d'une chaîne.

Soit une chaîne comportant N_0 motifs monomères de masse molaire M_0 . La masse molaire de la macromolécule est donc $M = N_0 M_0$.

Soit j le nombre de segments indéformables (capables de rotation) du motif monomère, de longueur moyenne l_0 . On peut montrer que la distance bout à bout R_0 et le rayon de giration R_g sont donnés par [Lamaison, 2003] :

$\begin{cases} \langle R_0^2 \rangle = C_\infty j N_0 l_0^2 \\ R_g^2 = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{6} \end{cases}$	Équation 2
---	------------

où C_∞ est le rapport caractéristique de la chaîne, exprimant l'effet des contraintes qui s'opposent aux rotations libres des segments les uns par rapport aux autres. La chaîne est d'autant plus tortueuse - apparaît d'autant plus flexible - que C_∞ est faible. Notons que sa valeur est de l'ordre de 6,8 pour le PE et de 5,3 pour le PA6. On retiendra surtout que, pour un type donné de polymère, les dimensions de la pelote (R_0 et R_g) croissent comme la racine carrée du degré de polymérisation N_0 .

3.1.1. Modèle de Rouse (Modèle de chaînes non enchevêtrées)

Ce modèle (Rouse P.E. [1953]) a été développé à l'origine pour décrire une chaîne unique en solution, mais peut être étendu, dans certaines conditions, à une chaîne au milieu d'autres chaînes. Le modèle de Rouse idéalise une macromolécule comme un ensemble de N billes reliées par des ressorts (Figure 20) représentant ainsi les multiples configurations possibles (chaînes Gaussienne ou idéalement flexibles). Ces entités en concentration donnée, baignent dans un solvant et sont sans interactions hydrodynamiques interchaînes, ni volume exclus (l'espace occupé par les chaînes étant négligé).

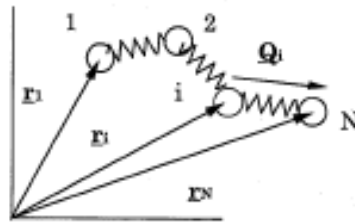


Figure 20 : Modèle billes-ressort.

Un bilan de forces appliquées aux molécules (forces de frottement hydrodynamiques avec le solvant qui tendent à aligner les segments dans l'écoulement, forces dues aux mouvements brownien qui tendent à désorganiser le système et à s'opposer aux précédentes, forces internes dues aux connecteurs dépendant de la configuration) conduit à une équation de comportement de petites déformations du type Maxwell généralisé avec une distribution discrète des temps de relaxation. Les mouvements de segments de la chaîne sont alors décrits par une succession de N modes propres, possédant chacun un temps de relaxation. Ils sont proportionnels aux carrés de la masse. Le plus long de ces temps de relaxation, appelé le temps de Rouse, s'écrit :

$\lambda_{\text{Rouse}} = \frac{b^2 \zeta}{3\pi^2 K T} N^2 = \frac{b^2 \zeta N_A}{3\pi^2 R T m_0} M^2$	Équation 3
--	------------

où

- b est la longueur effective de l'unité statistique (appelée longueur de Kuhn)
- m_0 est la masse du monomère,
- ζ est le coefficient de friction monomérique,
- N_A est le nombre d'Avogadro,
- K est la constante de Boltzmann,
- T est la température,
- M est la masse de la macromolécule,
- R est la constante des gaz parfaits.

Le temps de Rouse correspond au temps mis par une chaîne unique dans un solvant, et en l'absence des interactions hydrodynamiques pour se déplacer d'un rayon de giration¹. C'est aussi le temps de renouvellement de la conformation de la chaîne.

3.1.2. Le modèle de la reptation

¹ Rappelons que le rayon de giration R_g est défini comme la racine de la distance carrée entre toutes les paires de segments de la chaîne. Dans le cas particulier d'une chaîne gaussienne : $R_g^2 = \frac{1}{6} N l_0^2 = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{6}$ avec (l_0) la longueur d'un monomère dans une chaîne gaussienne ; et $\langle R_0^2 \rangle$ la valeur quadratique de la longueur du tube $\sqrt{\langle \vec{R}_0^2 \rangle}$.

Ce modèle a été proposé par [De Gennes \[1979\]](#) pour décrire les mouvements diffusifs des chaînes enchevêtrées. Il a ensuite été utilisé par [Doi et Edwards \[1978 & 1979\]](#) pour décrire la réponse mécanique d'un polymère fondu, en viscoélasticité linéaire.

Alors que le modèle de Rouse suppose que la chaîne est libre et que les chaînes peuvent être traversées les unes par les autres, dans la réalité les mouvements de ces dernières sont contraints par la présence d'autres chaînes. Du point de vue statique, l'effet de ces autres chaînes n'affecte pas la conformation moyenne gaussienne de la chaîne. Mais du point de vue dynamique, le fait qu'elles ne puissent pas être traversées les unes par les autres affecte profondément le comportement des chaînes. En effet, pour des polymères enchevêtrés, les chaînes font subir les unes aux autres des contraintes topologiques qui restreignent leurs mouvements ([Figure 21a](#)). Localement, des mouvements diffusifs browniens des monomères sont libres, mais lorsque l'excursion est suffisamment grande, ces mouvements sont alors bloqués par les autres chaînes.

La théorie de la reptation introduite par [De Gennes](#) prend en compte cette notion de manière simplifiée. Le mouvement de la chaîne entourée d'obstacles fixes est fortement anisotrope : les mouvements latéraux, perpendiculaires à l'axe local de la chaîne sont limités, tandis que ceux le long du contour de la chaîne sont libres. On peut alors représenter la chaîne comme piégée dans un tube de diamètre d_{tube} ([Figure 21b](#)). Le concept de tube permet de décrire le résultat des interactions de manière effective : chaque chaîne est piégée dans un tube. Les mouvements d'ensemble de la chaîne perpendiculairement à l'axe de ce tube sont interdits, de sorte que la seule manière pour la chaîne de sortir de son tube est de s'engager par les extrémités, en glissant le long de son propre contour. Ce faisant, elle « oublie » les portions de tube qu'elle abandonne, et pénètre dans de nouvelles portions de tube qui correspondent aux contraintes topologiques dans les nouvelles régions explorées. Pour des temps longs la chaîne renouvelle ainsi entièrement son tube ([Figure 21c](#)).

Selon Edwards, le diamètre du tube² (noté d_{tube}) est équivalent à la distance entre deux enchevêtrements successifs, séparés par un certain nombre de monomères N_e , soit :

$d_{\text{tube}} = N_e^{1/2} a$	Équation 4
---------------------------------	------------

où a est la taille d'un segment (un monomère) et N_e le nombre de monomères entre enchevêtrements. Dans une conformation donnée, la chaîne est confinée dans un tube décrit par son chemin primitif. Le chemin primitif peut être représenté à grande échelle comme une chaîne gaussienne fictive composée de N segments de longueur a appelée chaîne primitive. On peut ramener la présentation de la chaîne réelle à celle de la chaîne idéale sans contrainte en admettant que la première est constituée de $\bar{N}$ maillons de longueur b tels que $\bar{N} = N / C_\infty$ avec :

² La longueur du tube à l'instant t est la distance moyenne de la chaîne bout à bout.

$b = C_{\infty} a$	Équation 5
--------------------	------------

où b est la longueur effective de l'unité statistique (appelée longueur de Kuhn) et C_{∞} est le rapport caractéristique de la chaîne, exprimant l'effet des contraintes qui s'opposent aux rotations libres des segments les uns par rapport aux autres (rigidité locale de la chaîne).

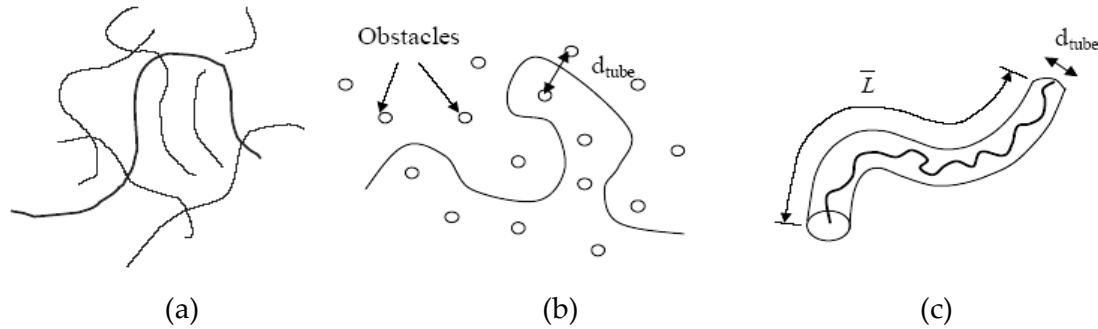


Figure 21: Le modèle de la reptation. (a) Chaînes enchevêtrées dans le domaine fondu, (b) contraintes topologiques des chaînes voisines limitant le mouvement de la chaîne, (c) géométrie du tube limitée par le mouvement de la chaîne.

Le temps nécessaire à la chaîne pour diffuser (de façon anisotrope, selon une diffusion libre dans toute la longueur du tube, mais selon une diffusion bloquée au-delà du diamètre du tube dans la direction normale à l'axe du tube) et renouveler entièrement son tube est appelé temps de reptation, et vaut :

$\lambda_{\text{reptation}} = \frac{b^4 \zeta}{\pi^2 K T d_{\text{tube}}^2} N^3$	Équation 6
--	------------

avec b est la longueur de Kuhn,
 ζ est le coefficient de friction monomérique,
 K est la constante de Boltzmann,
 T est la température,

Auto-diffusion des chaînes

De Gennes [1979] définit le coefficient d'auto-diffusion en considérant que le centre de gravité de la chaîne s'est déplacé de la distance quadratique moyenne égale à la longueur du tube $\sqrt{\langle \vec{R}_0^2 \rangle}$ en un temps $\lambda_{\text{reptation}}$. Le coefficient d'auto-diffusion D_{self} vaut alors :

$D_{\text{self}} = \frac{\langle \vec{R}_0^2 \rangle}{6 \tau_{\text{rept}}} \propto 1/N^2$	Équation 7
--	------------

où $\lambda_{\text{reptation}}$ est le temps de reptation donné par l'équation (6), et $\sqrt{\langle \vec{R}_0^2 \rangle}$ la longueur du tube.

Validité respective des deux modèles

On considère généralement que le modèle de Rouse décrit assez bien les polymères de petites masses : dans ce cas les chaînes ne sont gênées par leurs voisines que par l'intermédiaire du coefficient de friction. Pour des chaînes plus longues, susceptibles de former des enchevêtrements avec leurs voisines, le modèle de Rouse décrit la dynamique des sous-chaînes de dimension comparable au diamètre du tube. Pour les temps longs et les mouvements à plus grande distance, c'est le modèle de la reptation (voir celui de la double reptation qui généralise ce dernier pour prendre en compte la polymolécularité) qui doit être considéré.

3.1.3 Interdiffusion en l'absence de cisaillement

Soient deux phases semi-infinies de deux polymères A et B comme décrit ci-dessous :

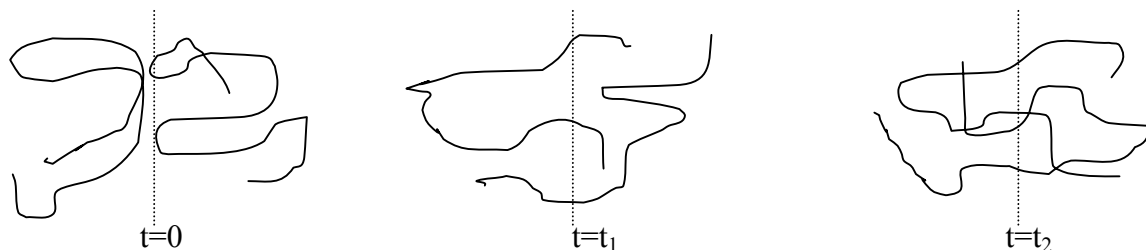


Figure 22: Situation des chaînes interfaciales durant le processus d'interdiffusion entre deux fondus au contact. Initialement ($t=0$), les chaînes sont réfléchies par l'interface (en pointillés). Après la mise en contact, les extrémités de chaînes commencent à explorer le nouveau volume à leur disposition ($t=t_1$), et les fondus s'interpénètrent progressivement ($t=t_2$).

La [Figure 22](#) dépeint la situation des chaînes proches de l'interface, dans l'état initial, juste avant la mise en contact des fondus : les chaînes ne peuvent pas franchir la frontière de leur fondu respectif et elles s'y «réfléchissent» à chaque fois qu'elles l'atteignent. Lorsque les deux fondus sont mis en contact, les chaînes interfaciales disposent tout à coup, de l'autre côté de l'interface, d'un nouveau volume autorisé. Leurs mouvements aléatoires vont donc les amener à traverser l'interface, via leurs bouts de chaînes, et à se mélanger peu à peu avec leurs vis-à-vis.

Synthèse de résultats expérimentaux issus de la littérature

Comme le note [Wu \[1982\]](#), l'interface entre deux polymères, qu'ils soient compatibles ou incompatibles, est un domaine d'épaisseur finie dans lequel la composition varie continûment d'une phase à l'autre et où les gradients de potentiels chimiques commandent à l'interdiffusion. Dans un système incompatible, l'équilibre est atteint quand l'effet entropique (favorisant le mélange) est égal à l'effet enthalpique (favorisant la séparation de phase). Selon les mêmes auteurs ([Wu et al. \[1986\]](#)), l'épaisseur de la phase intermédiaire est

dans ce cas typiquement comprise entre 1 et 20 nm selon le degré de compatibilité. Ces interfaces sont donc extrêmement difficiles à étudier expérimentalement. Dans le cas de polymères compatibles, en revanche, on peut plus facilement avoir accès à la structure et à la cinétique de formation de cette interphase. Nous allons présenter dans un premier temps quelques résultats relatifs à l'interdiffusion de polymères en l'absence de cisaillement. Nous montrerons ensuite comment ces résultats peuvent être transposés au cas de polymères en écoulement. Enfin, l'énergie dissipée par le phénomène d'interdiffusion sera estimée.

Une étude expérimentale a été menée sur du polyméthacrylate de méthyl (PMMA) et du polyfluorure de vinylidène (PVDF) par [Wu et al. \[1986\]](#). Ces auteurs ont déterminé les vitesses de diffusion, les coefficients de diffusion, l'épaisseur et la composition de l'interphase en l'absence de cisaillement. Pour ce faire, un PMMA et cinq PVDF de masses molaires différentes ont été étudiés. Les échantillons de PVDF étaient au préalable saupoudrés de particules d'or de 5 nm servant de marqueurs de diffusion puis placés en contact à la température de 190°C, la durée de cette phase étant fixée dans chaque série d'expériences. Les échantillons étaient ensuite refroidis. Au cours du refroidissement, le mélange contenant plus de 60 % en poids de PVDF cristallisait sous forme de sphérolites. En revanche, le mélange formé de plus de 60 % en poids de PMMA demeurait amorphe. Les échantillons étaient ensuite sectionnés par cryotomie et analysés au microscope électronique à transmission. Les distances mesurées dans tous ces essais entre les marqueurs d'or et la frontière cristalline ont permis de déterminer les cinétiques de diffusion et la composition du mélange interfacial.

Formulation du problème (selon Kim et al. (1991))

Le processus de diffusion unidirectionnelle (Figure 23) pourrait être décrit par l'équation de Fick :

$\frac{\partial \phi_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(\phi_A) \frac{\partial \phi_A}{\partial x} \right)$	Équation 8
--	------------

où $D(\phi_A)$ est le coefficient d'interdiffusion dépendant de la fraction volumique ϕ_A du composant A. C'est le processus de la diffusion mutuelle. La littérature propose deux théories relatives à la quantification des coefficients d'interdiffusion :

- (i) La théorie dite en mode rapide (Fast mode theory) :

$D(\phi_A) = (1 - \phi_A)D_A + \phi_A D_B$	Équation 9
--	------------

- (ii) La théorie dite en mode lent (Slow mode theory) :

$1/D(\phi_A) = (1 - \phi_A)/D_A + \phi_A/D_B$	Équation 10
---	-------------

où ϕ_i est la fraction volumique du composant i : (i=A,B),

D_A et D_B sont respectivement les coefficients d'interdiffusion intrinsèques des polymères A et B.

D_A et D_B sont définis par :

$\begin{cases} D_A = N_A D_A^* \left[\frac{1-\phi_A}{N_A} + \frac{\phi_A}{N_B} + 2 \chi_{FH} \phi_A (1-\phi_A) \right] \\ D_B = N_B D_B^* \left[\frac{1-\phi_A}{N_A} + \frac{\phi_A}{N_B} + 2 \chi_{FH} \phi_A (1-\phi_A) \right] \end{cases}$	Équation 11
--	-------------

avec D_A^* et D_B^* les coefficients de diffusion des traceurs A et/ou B dans A/B (positionnés initialement à l'interface), N_A et N_B les degrés de polymérisation de A et de B et χ_{FH} le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Les coefficients D_A^* et D_B^* sont reliés aux masses molaires M_A et M_B par :

$\begin{cases} D_A^* \propto M_A^{-2} \text{ et } D_B^* \propto M_B^{-2} \rightarrow \text{réptation} \\ D_A^* \propto M_A^{-1} \text{ et } D_B^* \propto M_B^{-1} \rightarrow \text{Rouse} \end{cases}$	Équation 12
--	-------------

Le paramètre de Flory-Huggins est un coefficient sans dimension qui caractérise l'interaction effective entre un monomère A et un monomère B. Il est défini par :

$\chi_{FH} = \frac{1}{KT} \left((\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} - \epsilon_{BB})) \right)$	Équation 13
--	-------------

où K est la constante de Boltzmann, T la température et ϵ_{ij} l'énergie d'interaction entre les monomères i et j.

En supposant que le mélange présente un volume d'excès nul, c'est-à-dire que son volume spécifique $v = 1/\rho$ est donné par :

$v = \omega_A v_A + (1 - \omega_A) v_B$	Équation 14
---	-------------

avec ω_i est la fraction massique du composant i,

l'équation de la diffusion pourrait être présenté comme suit (Kim et al. (1991)) :

$\begin{aligned} \rho v_B \frac{\partial \omega_A}{\partial t} &= (D_A - \rho \omega_A (v_A D_A - v_B D_B)) \frac{\partial^2 \omega_A}{\partial x_1^2} \\ &- \rho [(v_A - v_B) D_A - 2\rho (v_A - v_B) \omega_A (v_A D_A - v_B D_B) + (v_A D_A - v_B D_B)] \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial x_1} \right)^2 \\ &+ \left[\frac{\partial D_A}{\partial x_1} - \rho \omega_A \frac{\partial}{\partial x_1} (v_A D_A - v_B D_B) \right] \frac{\partial \omega_A}{\partial x_1} \end{aligned}$	Équation 15
---	-------------

Quand $(v_A D_A = v_B D_B)$, $v = v_A = v_B = 1/\rho$ et que le coefficient $D_A (= D_B = D)$ est indépendant de la position, l'équation (15) se réduit à :

$\rho v \frac{\partial \omega_A}{\partial t} = \rho / \rho \frac{\partial \omega_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \omega_A}{\partial x_1^2}$	Équation 16
---	-------------

Dans ce cas, l'équation de diffusion peut être résolue analytiquement et fournit la solution suivante :

$\omega_A(x_1, t) = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x_1}{2\sqrt{Dt}} \right) \right)$	Équation 17
--	-------------

Cette solution prédit une composition interfaciale symétrique. Cependant, dans le cas général, l'équation (16) ne peut être résolue que numériquement et le profil de l'interface est asymétrique.

Composition de l'interface

La probabilité qu'une molécule de la phase (notée k par exemple) ait diffusé à l'abscisse x_1 au temps t est donnée par:

$P(x_1, t) = \frac{\partial \omega_k(x_1, t)}{\partial x_1}$	Équation 18
--	-------------

Les différents profils interfaciaux obtenus par les auteurs semblent se couper en un point situé sur l'interface originelle dont la fraction massique est donnée approximativement par :

$\omega_{0B} = \frac{\rho_B}{\rho_A + \rho_B} \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{0,08}$	Équation 19
--	-------------

avec ρ_i est la masse volumique de la phase i.

Cela signifie que le nombre de chaînes par unité de surface traversant l'interface originelle atteint une valeur constante après un court temps d'induction. Ce temps est de l'ordre de grandeur du temps de désengagement du tube de [Doi-Edwards \[1978 et 1979\]](#) donné par :

$\tau_d = \frac{12}{\pi^2} \frac{\eta_0}{G_N^0}$	Équation 20
--	-------------

où G_N^0 est le module de plateau et η_0 la viscosité à cisaillement nul. Ce temps varie entre 0,1 et 10 secondes selon les poids moléculaires des différents polymères étudiés. L'épaisseur de la couche interfaciale est, quant à elle, donnée par :

$d^2(t) = \frac{4 \int_{-\infty}^{+\infty} P(x_2, t) (x_2 - x_{20})^2 dx_2}{\int_{-\infty}^{+\infty} P(x_2, t) dx_2}$	Équation 21
---	-------------

où d est l'épaisseur de l'interphase et x_{20} la coordonnée pour laquelle $P(x_2)$ est maximale. Pour les interfaces symétriques, cette expression se réduit à :

$d(t) = 2\sqrt{2Dt}$	Équation 22
----------------------	-------------

Ainsi, pour les interfaces symétriques, l'épaisseur de l'interphase suit la loi suivante :

$$d \propto t^{1/2}$$

Équation 23

Énergie de fracture et interphase

Lorsque l'épaisseur de l'interphase est inférieure à la longueur entre enchevêtrements, la fracture du matériau est de type interfacial et le principal mécanisme impliqué est le désenchevêtrement des chaînes interpénétrées. Dans ce cas, l'énergie de fracture G nécessaire pour séparer les chaînes interpénétrées par unité de surface est donnée par :

$G = n\epsilon d$	Équation 24
-------------------	-------------

où n est le nombre de chaînes traversant l'interface originelle par unité de surface (celui-ci atteignant immédiatement une valeur constante), ϵ l'énergie d'attraction des chaînes par unité de longueur, et d l'épaisseur de l'interphase. On en déduit que l'énergie de fracture varie comme la racine carrée du temps de diffusion.

3.1.4 Interdiffusion sous cisaillement

Dans le cas d'un écoulement sous cisaillement, [Kim et Han \[1991\]](#) ont montré que l'orientation des chaînes de polymères a un effet sur les vitesses de diffusion. En conséquence, la vitesse de formation de l'interphase est fonction de l'orientation des chaînes. L'équation 22 donnant l'épaisseur de l'interphase reste valable sous cisaillement à condition de prendre en compte les effets d'orientation dans les coefficients de diffusion. Les auteurs proposent qu'en l'absence d'écoulement (*i.e.* pour une distribution aléatoire) l'angle moyen d'orientation des chaînes soit de 45° dans chaque couche. Sous cisaillement, en revanche, chaque couche présente un angle moyen d'orientation supérieur à 45° comme cela est représenté sur la [Figure 23](#).

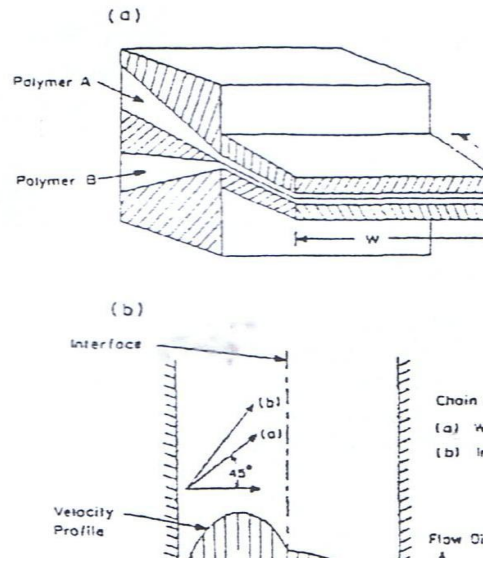


Figure 23 : (a) Schéma de l'écoulement et (b) des profils de vitesse et d'angles d'orientation moyens (d'après Kim et Han [1991]).

Afin de prendre en compte l'orientation des chaînes, les auteurs proposent d'introduire des coefficients de diffusion apparents. Ces coefficients notés $\bar{D}_A$ et $\bar{D}_B$ correspondent respectivement aux coefficients de diffusion apparents des phases A et B et sont définis par :

$\begin{cases} \bar{D}_A = \alpha_A D_A \\ \bar{D}_B = \alpha_B D_B \end{cases}$	Équation 25
--	-------------

où α_A et α_B correspondent respectivement aux facteurs d'orientation dans les couches A et B. Dans chaque couche k, le facteur d'orientation α_k est défini en fonction de la contrainte à l'interface σ_{int} et de la complaisance limite élastique du matériau polydisperse $J_{eb,k}^0$ par:

$\alpha_k = \frac{\cos \left[\frac{\pi}{4} + \frac{\tan^{-1}(J_{eb,k}^0 \sigma_{\text{int}})}{2} \right]}{\cos \frac{\pi}{4}}$	Équation 26
---	-------------

Il existe de nombreuses façons de relier la complaisance d'un matériau polydisperse $J_{eb,k}^0$ à celle du matériau monodisperse $J_{eb,k}^0$. Une relation fournie par Kurata [1984] établit :

$J_{eb,k}^0 = J_{e,k}^0 (\bar{M}_w / \bar{M}_n)^3$	Équation 27
--	-------------

où M_w/M_n désigne l'indice de polymolécularité. De plus, la relation (équation 27) avancée par Graessley [1982] établit un lien entre le module de plateau $G_{N,k}^0$ et la complaisance d'un matériau monodisperse $J_{eb,k}^0$.

$J_{eb,k}^0 G_{N,K}^0 = 3,0$	Équation 28
------------------------------	-------------

En définitive, on peut écrire le facteur d'orientation de la couche k en fonction de la contrainte à l'interface, de la polymolécularité et du module de plateau comme suit :

$\alpha_k = \frac{\cos \left[\frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{3\sigma_{int}}{G_{N,K}^0} \left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \right)^3 \right) \right]}{\cos \frac{\pi}{4}}$	Équation 29
---	-------------

La précédente relation montre que le facteur d'orientation est égal à 1 lorsqu'il n'y a pas d'écoulement (dans ce cas $\bar{D}_k = D_k$) et est inférieur à 1 sous écoulement.

La résolution de l'équation de diffusion permet alors de calculer l'épaisseur de l'interphase. Celle-ci permet d'obtenir l'énergie de fracture G_{shear} sous la forme :

$G_{shear} \propto (t\alpha_{avg} \chi_{FH})^{1/4}$	Équation 30
---	-------------

où χ_{FH} désigne le paramètre d'interaction de Flory-Huggins et α_{avg} un facteur d'orientation moyen défini par $\alpha_{avg} = \sqrt{\alpha_A \alpha_B}$

Autres situations d'interdiffusion

Les quelques études théoriques et expérimentales que nous avons présentées nous seront utiles pour l'étude de la compétition entre diffusion et réaction dans la suite. Mais la présentation schématique faite ici de l'interdiffusion ne rend pas justice à la grande diversité des situations qui existe, au-delà du cas de deux fondus identiques ou non, à la présence ou non du cisaillement.

E. Helfand et Y. Tagami [1971] ont étudié la structure statique de l'interface entre deux fondus contenant des chaînes de même longueur N mais *incompatibles* chimiquement ($\chi_{FH} > 0$ et $\chi_{FH} N \gg 1$) et de Gennes [1989] a décrit la dynamique de la formation d'une telle interface (où χ_{FH} désigne toujours le paramètre d'interaction de Flory-Huggins).

Un couple de fondus *compatibles* ($\chi_{FH} < 0$) présente quant à lui des propriétés de diffusion particulières (de Gennes [1981]). Enfin, le cas de la diffusion entre deux fondus chimiquement identiques, mais constitués de chaînes courtes pour l'un et de chaînes longues pour l'autre, a fait l'objet de controverses et de nombreuses études (Brochard *et al.* [1986 et 1990]).

3.1.5 Couplage interdiffusion/réaction aux interfaces

Les travaux utilisant l'outil rhéologique pour prévoir et quantifier la compétition entre le processus de migration des chaînes (interdiffusion) et le processus de réaction chimique aux interfaces restent limités dans la littérature. Nous citons tout de même le travail récent de [A. Aradian \[2001\]](#) qui propose un état de l'art théorique, s'inspirant de la dynamique moléculaire, pour décrire et modéliser la coalescence des films de latex. Leur modèle simplifié, traite d'une interface de deux matériaux identiques. Il explique que la mobilité des chaînes diminue au détriment de la réaction de réticulation et par conséquent fait chuter l'interdiffusion, c'est-à-dire la coalescence des latex.

Concept diffusion/réaction interfaciale

S'appuyant sur l'analyse initiale de [De Gennes, O'Shaughnessy et ses collaborateurs \[1994, 1996, 1999\]](#) ont, au cours de la dernière décennie, développé un formalisme général fondé sur les techniques de théorie des champs. Leurs calculs (toujours assortis d'une représentation simplifiée en lois d'échelle) ont permis de couvrir une large partie de l'éventail des réactions macromoléculaires. Outre l'extension de la théorie pour des fondus faiblement réactifs, les réactions dans les solutions (diluées, semi-diluées, concentrées), donnant lieu à des complications dues aux effets de volume exclu, ont aussi été étudiées [\[O'Shaughnessy 1994\]](#). Le cas des réactions interfaciales se produisant à l'interface stationnaire entre des fondus immiscibles a été ensuite décrit ([O'Shaughnessy \[1996 et 1999\]](#)) (en concomitance avec des travaux similaires de [Fredrickson et Milner \[1996a et 1996b\]](#)), et récemment réexaminé de manière plus complète ([O'Shaughnessy \[1999\]](#)).

La création d'une interface réactive implique que chaque composant contienne des fonctions capables de réagir *in situ* et de façon irréversible avec les fonctions antagonistes de l'autre composant. Ainsi, l'interface entre ces deux polymères est occupée progressivement par le copolymère dibloc. Dans le cas où les deux polymères A et B sont fortement immiscibles (c'est-à-dire que le paramètre de Flory-Huggins χ est positif), la région de coexistence des chaînes A et B à l'interface des particules est extrêmement réduite. La réaction est alors confinée dans cette petite région interfaciale, et ne s'étend pas au volume comme dans le cas de polymères identiques : d'après [O'Shaughnessy \[1996 et 1999\]](#) la cinétique de la réaction interfaciale est très différente de celle d'une réaction de volume.

[Guegan, Macosko et al. \[1994\]](#) et [Orr C et al. \[1998\]](#) ont montré que la réaction entre deux polymères immiscibles fonctionnalisés où la réaction entre les groupes greffés d'acide carboxylique de fin de chaînes de polystyrène et les groupes époxydes du polyméthacrylate de méthyl, pour un couple (PS-COOH/PMMA-GMA) donné, s'effectue en parallèle de la diffusion des chaînes réactives. C'est-à-dire que la réaction entre les groupements réactifs de fin de chaînes est assurée par le phénomène de diffusion des chaînes.

Selon [Jonathan et al. \[2000\]](#), la cinétique de la réaction est contrôlée soit par la réaction interfaciale soit par le phénomène diffusion des chaînes. Cependant, plusieurs auteurs tels que [Fredrickson \[1996a\]](#) et [O'Shaughnessy \[1996 et 1999\]](#) ont traité indépendamment et théoriquement les aspects de la réaction interfaciale, en l'absence d'écoulement et surtout en

présence de faible concentration de chaînes fonctionnalisées dans chacune des phases. La constante k de la vitesse de réaction pourrait être décrite par l'équation suivante :

$k \approx DR_g(2R_gS_v / \ln(N))$	Équation 31
------------------------------------	-------------

où : D , R_g et N sont respectivement le coefficient de diffusion, le rayon de giration et le nombre de chaînes réactives, $S_v = S/V$ est le rapport de l'aire interfaciale par rapport au volume total et $2R_gS_v / \ln(N)$ représente la fraction volumique de la région interfaciale accessible à la réaction.

Ces résultats sont valables dans le cas où la formation du copolymère à l'interface dépend de la vitesse de la réaction plutôt que la diffusion des chaînes.

Les présentes études théoriques ont montré qu'au fur et à mesure que le copolymère se forme à l'interface avec l'augmentation du temps de réaction, une énergie se développe à l'interface et fait barrière à l'interdiffusion des chaînes jusqu'à saturation de l'interface. Cette énergie est générée sous l'effet de l'orientation/localisation des bouts de chaînes de chaque homopolymère à l'interface. Elle est fonction de la masse moléculaire en poids du copolymère. Les homopolymères résiduels doivent ainsi adopter une configuration étirée de faible entropie afin de franchir la brosse de copolymère à l'interface. Cette énergie d'activation est d'autant plus élevée que les chaînes sont longues. Certaines études mettent également en évidence un régime intermédiaire dicté par la diffusion des chaînes réactives vers l'interface, dépendant de la longueur des chaînes et de la réactivité des groupes chimiques. Une réactivité élevée et des chaînes suffisamment longues devraient favoriser le passage par un régime contrôlé par la diffusion. On parle alors de réaction contrôlée par la diffusion (régime DC, "diffusion controlled") par opposition à une réaction contrôlée par la réaction (régime RC, "reaction controlled").

D'autres part et comme le notent [Lyu, Macosko et al. \[1999\]](#), des instabilités interfaciales peuvent être générées dans de tels systèmes. Elles dépendent elles aussi par conséquent à la masse moléculaire du copolymère formé à l'interface. Les instabilités observées correspondent à des fluctuations locales de la courbure de l'interface fixée par la formation de copolymère ([Figure 24](#)). Les auteurs attribuent ainsi ces fluctuations locales de l'interface aux fluctuations thermiques. Les instabilités peuvent également résulter de la relaxation du système suite à l'abaissement de la tension interfaciale, avec la formation de copolymère, jusqu'à une valeur nulle voire légèrement négative (selon le résonnement des auteurs !!). Les fluctuations permettraient de retrouver une tension interfaciale positive. La réaction entre polymères réactifs peut donc se poursuivre une fois la saturation de l'interface atteinte. Lorsque la pénalité entropique d'étirement des brosses devient trop forte, l'interface est déstabilisée et des micro-émulsions apparaissent (copolymères et homopolymères expulsés, [Figure 24](#)) Cette génération spontanée d'aire interfaciale est un paramètre clé du processus. L'amplitude des instabilités (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres) et la formation de micro-émulsions dépendent de la cinétique de la réaction et du taux de conversion à l'interface.

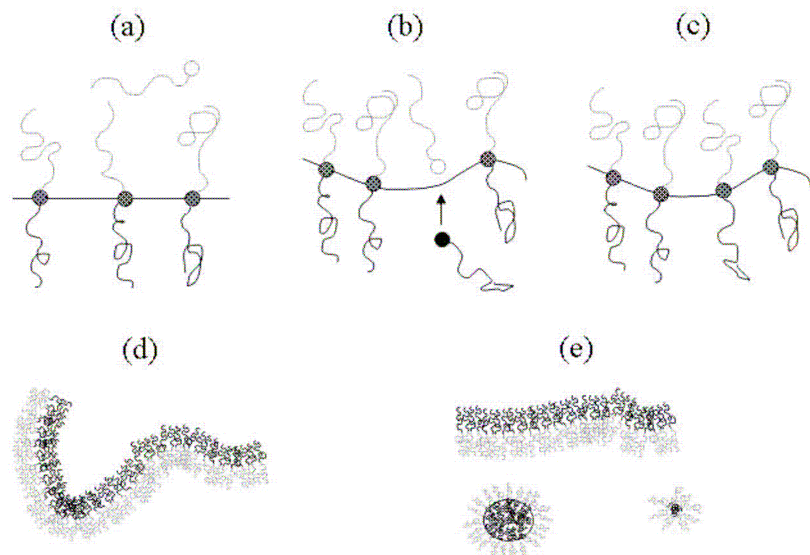


Figure 24 : Description schématique de la formation d'instabilités à l'interface de PS-NH₂/PMMA-AM suivie de la formation de micelles et de micro-émulsions d'après [Lyu et al. \[1999\]](#) et [Kim et al. \[2003\]](#).

Pour conclure cette brève présentation de la problématique de réaction/diffusion des polymères, nous insistons sur le fait que nous n'avons décrit que le cas particulier qui nous intéresse des réactions dans les fondus et les phénomènes d'instabilités qui peuvent y être générés. Un cas, selon nous non élucidé à ce jour dans la littérature, est celui de réactions entre les chaînes de deux fondus sous écoulement.

Densité maximale de copolymères à une interface

Considérons une interface entre deux polymères incompatibles A et B renforcée par des copolymères A-B. Si les deux blocs, A et B, du copolymère sont de même degré de polymérisation N , la densité maximale Σ_{sat} de copolymères capables de se présenter à l'interface (chaque bloc de copolymère conservant sa configuration gaussienne) est :

$\Sigma_{sat} = \frac{\sqrt{N}}{R_g^2}$	Équation 31
---	-------------

en effet, pour des chaînes gaussiennes, il y a en moyenne $N^{1/2}$ sous chaînes à l'intérieur d'une chaîne.

En considérant que $R_g^2 = \frac{1}{6} Na^2$ l'équation 31 devient :

$\Sigma_{sat} = \frac{6}{a^2 \sqrt{N}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$	Équation 32
--	-------------

avec a la longueur d'un monomère.

Si les deux blocs A et B ne sont pas de la même longueur, la densité maximale du copolymère non étiré à l'interface est la densité maximale du polymère le plus long.

Mélanges réactifs et modélisation des phénomènes de diffusion/réaction aux interfaces sous écoulement

Comme nous l'avons déjà signalé, le couplage dit de « diffusion/réaction » constitue un domaine actif de recherche à la fois d'un point de vue fondamental et d'un point de vue appliqué (la compatibilisation réactive dans les mélanges). Néanmoins, à notre connaissance, la cinétique obtenue dans le cas des macromolécules n'a jamais été évaluée, ce qui rend difficile à l'heure actuelle la modélisation de la compétition interdiffusion/réaction dans ces systèmes.

En effet, le déroulement de la réaction chimique entre deux polymères immiscibles (dans le cas par exemple d'une comptabilisation réactive dans les mélanges) est composé de trois étapes consécutives : la création des interfaces permettant aux espèces réactives de se rencontrer, la diffusion des espèces réactives vers les interfaces et la réaction chimique proprement dite entre les espèces réactives qui se trouvent aux interfaces. La vitesse globale de réaction est limitée par l'étape la plus lente. Mais bien souvent il est difficile, voire impossible, d'identifier l'étape limitante. D'ailleurs chaque étape constitue elle-même un problème scientifique formidable. Le manque d'outils expérimentaux capable de détecter les concentrations diluées des groupements réactifs est aussi une cause importante de la méconnaissance de la chimie aux interfaces. Les techniques classiques de caractérisation proposées dans la littérature, telles que le dosage de fonctions chimiques ou la CES (chromatographie d'exclusion stérique), ne sont utiles que pour le suivi de l'évolution de la réactivité entre deux polymères de masses relativement faibles, ce qui se situe très loin de la réalité dans le cadre de l'extrusion réactive par exemple.

[Jeon *et al.* \[2004\]](#) a trouvé qu'en présence de cisaillement, les constantes de réaction mesurées sont beaucoup plus élevées que celles mesurées en condition statique. Les auteurs attribuent ce résultat à une probabilité de collision des chaînes plus élevée avec la convection et à la création d'interface due au cisaillement. De plus, l'expulsion de l'interface de copolymères greffés ou composés de segments de masses molaires élevées est facilitée par le cisaillement. La combinaison d'un choix astucieux des paramètres moléculaires d'un système de polymères fonctionnalisés et du cisaillement a permis d'exploiter l'extrusion réactive comme outil de synthèse de copolymères greffés.

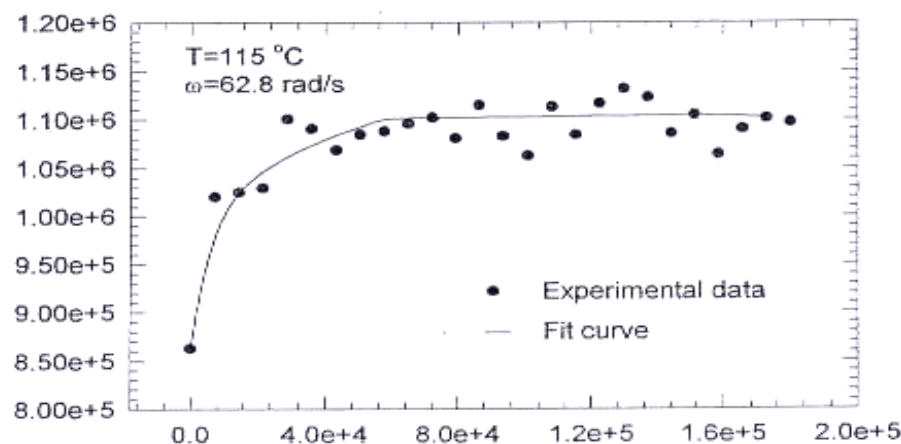
Par ailleurs et malgré la diversité des études sur les matériaux multiphasiques, les travaux de [Muller *et al.* \[1999, 2000 et 2001\]](#) sur la rhéologie des mélanges réactifs ont permis d'apporter des réponses à la problématique de diffusion/réaction sous cisaillement. Nous détaillerons succinctement dans la Partie C ces travaux consacrés aux mélanges de polymères généralement à base des polymères réactifs compatibles et miscibles (copolymères du méthacrylate d'isobutyle greffés acides et GMA). Toutefois, nous pouvons préciser que la séparation de la création d'aire interfaciale par cisaillement de la réaction de réticulation interfaciale dans de tels systèmes a été rendue possible grâce à l'outil rhéologique.

3.2. Rhéologie des multicouches

3.2.1 Quantification du coefficient d'interdiffusion mutuelle par l'outil rhéologique à faible déformation en viscoélasticité linéaire

Récemment, Bousmina et al. [1999, 2000] ont développé une nouvelle technique permettant de mesurer le coefficient d'autodiffusion, et/ou de l'interdiffusion, des polymères fondus en utilisant les outils rhéologiques. Cependant son modèle appliqué sur des sandwichs de polystyrène/polystyrène (PS/PS) ou asymétrique (PS/SAN) reste limité pour refléter les interactions particulières entre différentes chaînes des polymères asymétriques, polydisperses et réactives.

Dans le but de mieux comprendre ce phénomène, Boussmina et al. [1999] ont même proposé une étude rhéologique dans le domaine linéaire du système PS/PS, la Figure 25 présente l'évolution du module de conservation G' en fonction du temps de contact. Selon cette même figure, une augmentation remarquable du module élastique est observée pour des temps de contacts courts; cette évolution continue pour atteindre finalement un état stable (plateau) aux temps longs. En effet, les bouts de chaînes et les chaînes courtes (caractérisées par des faibles temps de relaxation) sont les premières à diffuser du polymère (qui joue le rôle de réservoir de ces chaînes) vers l'interface pour pénétrer l'autre couche du polymère (Figure 26)



G' (Pa)

Temps de contact(s)

Figure 25 : $G'(\omega, t_h)$ en fonction du temps de recuit d'un sandwich multicouche de PS à 115°C et à une pulsation de fréquence d'ordre de 62.8rad/s.

D'autre part, l'épaisseur de l'interface augmente au fur et à mesure que le temps de contact augmente. Ainsi, cette interface disparaît en faveur de la formation d'une interphase située entre les deux polymères pour des temps de contact assez longs. L'évolution de l'interphase est manifestée par une augmentation progressive des valeurs du module.

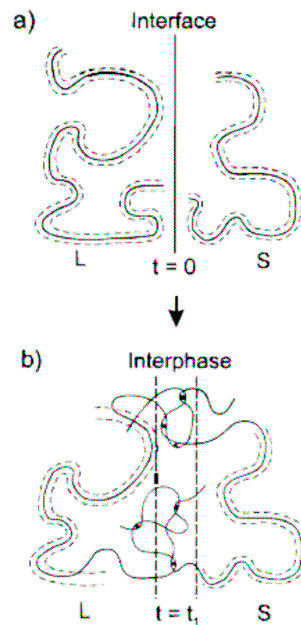


Figure 26 : Représentation schématique de la diffusion mutuelle d'une chaîne moléculaire courte (S) et d'une chaîne moléculaire longue (L) mises en contact. (a) situation initiale et (b) situation au bout d'un temps t_1 . Par souci de clarté du schéma, une seule chaîne de chacun des polymères diffusant est représentée.

Le coefficient de diffusion pour un système symétrique est défini par les auteurs comme suit :

$D_{rep} = \frac{Nb^2\omega}{3\pi^2} \left(\frac{8G_N^0}{\pi^2 G'(\omega, t)} - 1 \right)^{1/2}$	<i>Équation 33</i>
---	--------------------

où N : c'est le nombre d'unité de monomères,
 G_N^0 : le module viscoélastique au plateau,
b : la longueur effective des chaînes,

ici $G'(\omega)$ a été remplacé par $G'(\omega, t)$ pour tenir compte de la variation de G' avec le temps de contact. Qiu et Bousmina [2000] ont également proposé un modèle beaucoup plus complet afin d'élargir le concept de semi-couplage entre la diffusion et l'écoulement sur un couple asymétrique et monodisperse à base de SAN/PMMA. Les résultats obtenus (Figure 27) par les auteurs corréleront bien ceux de la littérature.

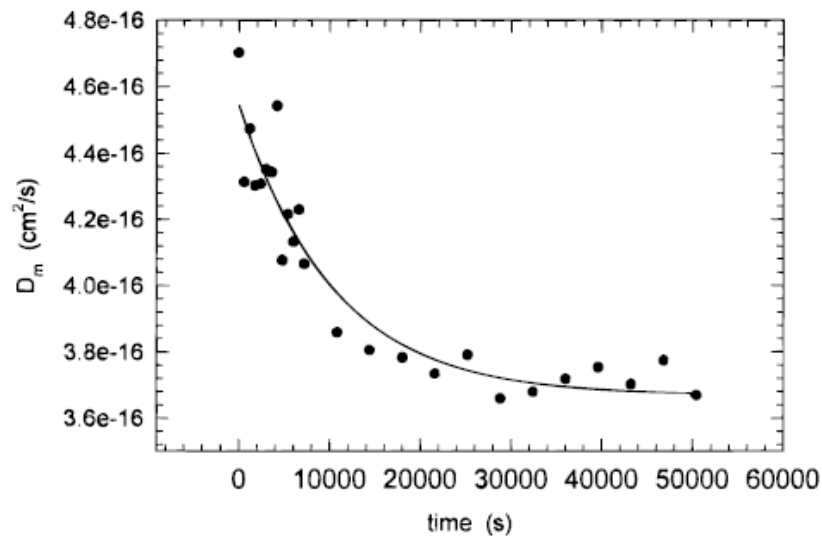


Figure 27 : Evolution du coefficient de diffusion mutuelle en fonction du temps de contact pour un bicouche PMMA/SAN à 120°C. (D'après Qui et Bousmina [2000])

3.2.2 Quantification du coefficient d'Interdiffusion mutuelle à grande déformation en viscoélasticité non linéaire (Bousmina et al.)

Le processus de diffusion mutuelle dépend de l'amplitude des contraintes et des déformations imposées à l'interface. Nous avons donc un couplage direct où le transfert de masse influence l'écoulement et inversement. Qui, Bousmina et Dealy [2002] ont réalisés des mesures en régime non linéaire à l'aide d'un rhéomètre développé à l'université de MC-Gill sur des échantillons sandwich PS/PS avec une grande surface de contact. Les résultats des mesures non linéaires à partir du modèle adapté pour les hautes déformations, sont donnés par la Figure 28 pour deux fréquences de 0,01 Hz et 1 Hz. A basse fréquence, les auteurs trouvent un coefficient de diffusion presque constant. Toutefois, une augmentation du coefficient apparent de diffusion est observée à haute fréquence. Pour des temps longs, le coefficient de diffusion tend asymptotiquement vers un régime permanent.

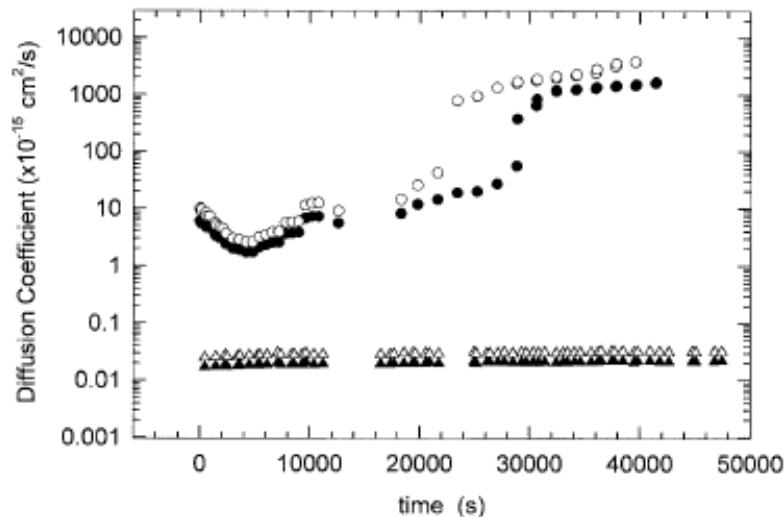


Figure 28 : Evolution du coefficient d'interdiffusion en fonction du temps pour un couple PS/PS à 0,01 Hz (triangles) et 1 Hz (cercles)

Les symboles pleins (▲, ●) et vides (△, ○) présentent respectivement les deux fonctions d'amortissement comme développé dans le formalisme du modèle à haute déformation. Elles donnent approximativement la même tendance (D'après Qui et al. [2002])

3.2.3. Glissement aux interfaces des matériaux multicouches

Les relations entre les paramètres viscoélastiques et la composition des systèmes sont considérées comme étant des outils intéressants pour l'étude des interfaces dans les systèmes multiphasiques. Dans le domaine newtonien et pour des systèmes miscibles, la loi additive des paramètres est généralement appliquée :

$$\text{Log}A = \sum \phi_k \log A_k$$

Équation 34

Avec :
 A_s : paramètre viscoélastique du mélange miscible,
 A_k : paramètre viscoélastique du constituant du mélange miscible,
 ϕ_k : fraction volumique du constituant du mélange.

Une déviation négative de la viscosité est généralement caractéristique des systèmes incompatibles, ceci est dû principalement à la grande tension interfaciale entre les phases n'interagissant pas (Valenza et al. [2000]).

C.J. Carriere et R. Ramanathan [1999] ont étudié le comportement viscoélastique des structures multicouches en coextrusion. Leurs mesures, effectuées au moyen d'un rhéomètre dynamique à oscillations de faibles amplitudes, montrent que la viscosité newtonienne recueillie du système multicouche est indépendante du nombre de couches (jusqu'à 83) et de la composition massique du système. Cependant, ils notent que dans ce type d'expériences, le paramètre viscoélastique mesuré est fortement influencé par celui du matériau situé en peau du sandwich.

Les mêmes auteurs proposent l'utilisation du modèle de Lin pour des couches de polymères non miscibles et de même épaisseur. En se basant sur le mécanisme de glissement interfacial des mélanges de polymères dans un écoulement capillaire (Lin [1979]) l'expression donne l'inverse de la viscosité η_{sandwich} du système en fonction de celui des différentes couches η_k .

$1/\eta_{\text{sandwich}} = \beta \sum (\phi_k / \eta_k)$	Équation 35
---	-------------

avec : β : facteur de glissement.

Cette expression est similaire dans la forme à celle proposée par Heittmiller [1964] avec un facteur de glissement interfacial β qui est une fonction des différentes interactions entre les composants. Lin a utilisé sa fonction pour lisser (simuler) la viscosité du mélange PP/PS mesurée par Han et Yu. Bien que son modèle décrivait de manière satisfaisante les résultats de mélange, le mécanisme de glissement aux interfaces n'est pas tout à fait clair, et le paramètre β apparaît comme un paramètre ajustable sachant qu'on suppose toujours qu'il y'a continuité contraintes et discontinuité des vitesses dans les modèles mécaniques. Néanmoins, l'équation de Lin a souvent été utilisée par un bon nombre de chercheurs.

Une approche fondamentale de glissement aux interfaces a été proposée par Brochard, de Gennes et al. [1990] en se basant sur la dynamique moléculaire. Pour le cas de polymères A et B faiblement incompatibles dont le paramètre de Flory-Huggins $1 \geq \chi \geq N-1$, De Gennes a également suggéré la présence d'une région interfaciale :

$\alpha_i \propto \frac{2b}{\sqrt{6\chi}}$	Équation 36
--	-------------

Avec b , la longueur statistique du segment.

Tant que α_i est beaucoup plus faible que le rayon de giration R_g , les chaînes dans leur phase fondue sont plus enchevêtrées à l'interface et forment éventuellement une faible viscosité dans la région interfaciale.

Comme c'est montré dans la Figure 29, l'application d'une contrainte imposée, sur une interface parallèle, implique une distribution discontinue du champ de vitesse de cisaillement. Ceci engendre une faible viscosité interfaciale, comparée à celle au niveau du fondu, en augmentant la taille de la région interfaciale. Cette faible viscosité à l'interface est exprimée en tant que glissement interfacial.

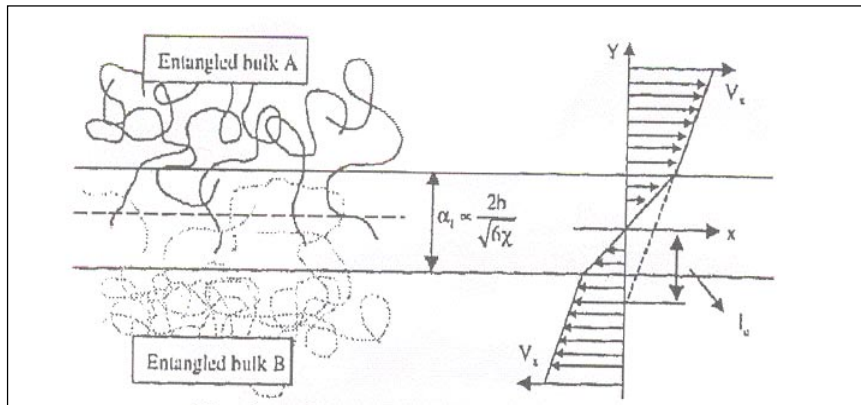


Figure 29 : Zone interfaciale entre deux matériaux polymères (d'après de Gennes [1992])

De Gennes [1992] a introduit le concept de la longueur d'extrapolation, I_e , pour mesurer le glissement entre un polymère fondu et une surface de solide. Il a également utilisé I_e pour mesurer ce glissement interfacial entre deux polymères. I_e est défini comme étant la distance pour extrapoler la vitesse de la phase en bloc à travers l'interface à partir du plan de symétrie au niveau de la région interfaciale :

$$I_e = \alpha_l \left(\frac{\eta_0}{\eta_l} - 1 \right)$$

Équation 37

où η_0 et η_l sont respectivement les viscosités des deux blocs de polymères et la viscosité interfaciale α_l .

Goveas et Fredrikson [1998] ont proposé un modèle pour un système bicouche symétrique sous un cisaillement simple unidimensionnel dans une géométrie parallèle. En effet, les auteurs ont développé une expression pour I_e (entre le bloc de phase enchevêtré des chaînes et l'interface de Rouse (Rouse Like interface)).

$$I_e = \frac{\sqrt{6\chi} R_G^2 (N / N_e)^2}{2b}$$

Équation 38

Avec: R_G , le rayon de giration, N et N_e respectivement la masse moléculaire de chaînes et celle entre enchevêtrement.

Beaucoup de chercheurs ont rapporté un abaissement anormal de la viscosité dans les mélanges de polymères non miscibles. Le glissement aux interfaces entre les polymères a été proposé pour explorer ces observations. En raison de la complexité de la morphologie développée dans les mélanges, il est très difficile de tester les hypothèses évoquées pour le glissement. Toutefois, en utilisant une structure avec une multiplication de nombre de

couches, deux ou plusieurs polymères peuvent être alternativement combinés dans une centaine voire quelques milliers de couches, nous pouvons ainsi générer une grande quantité définissant l'aire interfaciale équivalent à celui du mélange (Lamnawar K, Maazouz A [2007]).

Zhao et Macosko [2001] ont coextrudé des structures allant de 2, 32, et 128 couches alternatives dans le même film. Les viscosités en régime dynamique et permanent de ces structures ont été premièrement mesurées par le rhéomètre capillaire et ensuite en régime dynamique avec une géométrie plan/plan. Les auteurs ont remarqué que la viscosité du système (déterminée en régime permanent) est plus faible que celle des deux polymères. Les auteurs ont remarqué également que la viscosité dynamique est la même que celle des deux constituants. Ils ont observé que la perte de charge dans ce cas des multicouches coextrudés présentait également une valeur plus faible que celle dans celui des deux polymères. Elle diminue ainsi avec l'augmentation du nombre de couches. A partir de ces résultats, le paramètre de glissement a été estimé. D'après les auteurs, l'addition d'un bloc de copolymère aurait tendance à supprimer le glissement interfacial.

La déviation de la viscosité apparente η_{app} de son homologue η_0 sont données par l'expression suivante :

$\frac{(\eta_0 - \eta_{app})}{\eta_{app}} = \frac{2I_e}{L} \propto b \frac{N^3}{N_e^3} \sqrt{\chi}$	<i>Équation 39</i>
---	--------------------

avec : L, la longueur de la couche de polymère.

Indépendamment de ces travaux, Lam et al. [2003] ont démontré l'existence d'un glissement interfacial dans un couple PE/PS via l'outil rhéoptique. Ces auteurs présentent ainsi un modèle se basant sur une approche énergétique pour quantifier le glissement interfacial.

Rhéologie élongationnelle des multicouches réactifs

Dans une étude récente sur la coextrusion des multicouches, Macosko et al [2002] font appel aux réactions interfaciales entre deux couples de polymères (PEbd- greffé GMA et PE- greffé Anhydride Maléïque AM). Ils étudient plusieurs problèmes à savoir :

- la diffusion moléculaire entre les couches de polymères,
- l'interdiffusion et la délamination à l'interface,
- la vitesse des réactions interfaciales et la viscoélasticité des interfaces.

Les auteurs ont utilisé un rhéomètre élongationnel pour quantifier l'épaisseur de l'interphase. Elle était modélisée en fonction du coefficient d'autodiffusion du polymère.

En outre ils ont montré que l'épaisseur de l'interphase augmente avec le temps de résidence des deux couches et que les coefficients de diffusion mutuelle des chaînes de macromolécules suivent la loi de Fick et diminuent au fur à mesure de l'avancement de la réaction interfaciale.

4. Conclusion de la partie A

Dans ce chapitre intitulé état de l'art, nous avons mis l'accent sur les différents points que nous aurons à aborder dans les chapitres à venir. Toutefois, nous avons conscience du vaste domaine couvert par cette étude bibliographique (dont certains aspects auraient selon nous malgré tout mérité d'être un peu étendus). Tout au long de sa rédaction, nous nous sommes souciés d'en faire un ensemble cohérent. Ainsi :

- ❖ Nous avons vu dans l'examen des études déjà menées sur le problème de la stabilité de l'interface entre deux fluides en coextrusion que peu d'études expérimentales sont disponibles, alors qu'un grand nombre de travaux théoriques et numériques ont déjà été menées. Ces études permettent généralement de prédire si l'interface sera stable ou instable pour des conditions assez restrictives. Elles s'appuient toutes sur la théorie de la stabilité linéaire.
- ❖ Pour les multicouches à base de polymères incompatibles où une réaction de greffage ou de réticulation se produit aux interfaces (assurant, en pratique, une affinité physico-chimique entre les polymères pour éviter le délaminage du produit final), peu de résultats ont été publiés. En effet, une approche matériau/procédé, permettant de définir une démarche allant de la bonne compréhension, de la modélisation des phénomènes se manifestant à l'interface polymère/polymère (interdiffusion/réaction) jusqu'à l'optimisation des propriétés finales après mise en oeuvre de ces matériaux multicouches réactifs, est nécessaire pour compléter ces travaux antérieurs présentés dans cet état de l'art.
- ❖ Il y existe une réelle nécessité de mettre en place une recherche relative au procédé de coextrusion, qui consiste à enrichir l'approche classique purement mécanique ou numérique par des considérations rhéologiques relatives aux propriétés de l'interphase polymère/polymère suite aux phénomènes d'interdiffusion couplés à la réaction. Les travaux récents de Rousset *et al.* sur les matériaux compatibles sur la base des hypothèses de Khomami *restent limités quand il s'agit d'une extension sur les écoulements de multicouches réactifs*. Les hypothèses simplificatrices employées ne permettent cependant pas de discréditer totalement le premier mécanisme proposé par Wilson et Khomami. Néanmoins, l'approche énergétique proposée dans les travaux de Rousset permet de trouver un bon accord qualitatif entre les prédictions théoriques et les résultats de Wilson et Khomami. Cependant, afin de mieux appréhender le phénomène, quelques points devront être approfondis. Par exemple, le modèle mécanique utilisé par Rousset *et al.* gagnerait à inclure la variation continue des propriétés rhéologiques à travers l'interface. De plus, une loi de comportement incluant la variation de la viscosité et l'élasticité avec le taux de cisaillement apporterait sans doute des réponses plus proches des données expérimentales comme ça été le cas dans les travaux de l'équipe d'Agassant. D'un point de vue expérimental, il faudra étudier la stabilité de l'écoulement de très fines couches de polymère pour avoir une idée plus précise de l'influence de l'interphase.
- ❖ Les travaux de Bousmina sur les méthodes de quantification des coefficients d'interdiffusion par l'outil rhéologique pour des systèmes monomoléculaires ont été

décrits amplement. Ils constitueront la base de nos réflexions sur les instabilités en coextrusion des systèmes beaucoup plus complexes (réactifs et polymoléculaires).

- ❖ Les travaux de l'équipe d'Agassant avec une approche procédé et numérique seront ainsi choisis pour confronter nos résultats expérimentaux dans notre démarche ayant comme objectif de prendre en considération l'effet des affinités physico-chimiques dans les écoulements multicouches.

5. Position de l'étude par rapport à l'état de l'art

Nous avons vu dans l'examen des études déjà menées sur le problème de la stabilité de l'interface entre deux fluides en coextrusion que peu d'études expérimentales sont disponibles, alors qu'un grand nombre d'investigations théoriques et numériques ont déjà été menées. Ces études permettent généralement de prédire si l'interface sera stable ou instable pour des conditions assez restrictives. Elles s'appuient toutes sur la théorie de la stabilité linéaire.

Pour les multicouches à base de polymères incompatibles où une réaction de greffage ou de réticulation se produit aux interfaces (assurant, en pratique, une affinité physico-chimique entre les polymères pour éviter le délaminage du produit final), peu de résultats ont été publiés. En effet, une approche matériau/procédé, permettant de définir une démarche allant de la bonne compréhension, de la modélisation des phénomènes se manifestant à l'interface polymère/polymère (interdiffusion/réaction) jusqu'à l'optimisation des propriétés finales après mise en oeuvre de ces matériaux multicouches réactifs, est nécessaire pour compléter ces travaux antérieurs présentés dans cet état de l'art.

Compte tenu de la complexité de cette tâche tant au point de vue expérimental que théorique, il est indispensable de hiérarchiser les différents mécanismes mis en jeu afin d'apporter une démarche novatrice dans l'approche des procédé multicouches réactifs. Le point de départ de cette étude est de définir des systèmes modèles polymères.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi deux systèmes modèles qui constituent les couples de base de nombreux polymères multicouches pour application barrière ou résistance aux solvants : PA-PE. L'adhésion à l'interface de ces deux polymères sera apportée par ajout d'un PE greffé glycidyle méthacrylate (GMA) noté PE-GMA. Le premier objectif est de comprendre les mécanismes gouvernant la réaction chimique à l'interface des deux polymères fondus.

Le PE-GMA est considéré en tant que liant réactif. Schématiquement cela revient en fait à considérer une interface réactive et à optimiser le polymère réactif PE-GMA (masse molaire, concentration en sites réactifs) liant à l'interface des deux couches. Les aspects d'interdiffusion à l'interface du PE-GMA/PA sont tout aussi importants que les aspects de chimie évoquée. En effet, la création des enchevêtrements à l'interface dépend d'une part des mécanismes de relaxation des chaînes polymères à l'état fondu et d'autre part du temps de contact entre les polymères fondus dans le procédé.

Le rôle fondamental des extrémités de chaîne du PA6 et du PE fonctionnalisé réside dans la création d'une interphase stable via la réactivité GMA, acide/amine. En effet, même pour les

hautes températures, les fonctions époxydes peuvent réticuler fortement grâce à la catalyse thermique. Les fonctions restantes réagiront avec le polyamide (extrémités COOH et NH₂) créant ainsi cette interphase avec des espèces greffées PA-g-Lotader®.

L'étude de tels systèmes nécessite de :

- ❖ découpler la diffusion entre chaînes des réactions à l'interphase,
- ❖ comprendre ces mécanismes réactionnels et contrôler leur cinétique en fonction de la température,
- ❖ contrôler la morphologie aux interfaces en relation avec les mécanismes complexes de la réaction,
- ❖ étudier comparativement l'adhésion entre ces systèmes.

Par ailleurs, la formation d'un copolymère PE-co-PA peut conduire à une interphase réticulée ou linéaire suivant la réaction chimique mise en jeu et les conditions de mise en œuvre. Ainsi la morphologie peut être modifiée et la cristallinité réduite. Les mécanismes de transport seront alors modifiés entraînant une modification des propriétés barrières dont l'étude permettra d'optimiser l'interface réactive essentiellement en terme d'épaisseur de la couche interfaciale concernée.

L'objectif de cette étude est donc d'investiguer les instabilités interfaciales en absence et en présence de réactions chimiques aux interfaces et d'autre part, de développer des méthodologies d'études sur la base de systèmes réactifs modèles permettant de quantifier l'interface/interphase (état d'avancement de la réaction chimique, d'interdiffusion des chaînes, viscoélasticité, morphologies) et les propriétés adhésives qui en résultent sous sollicitations thermomécaniques sévères qui en découlent.

Ces approches de l'interface réactive sont également modèles pour l'étude des instabilités interfaciales. La question est la suivante : Est-ce que la compatibilisation entre les polymères extrudés va, ou non, atténuer (voire supprimer) les instabilités. En effet, les facteurs affectant la stabilité de l'écoulement tels que la tension interfaciale et la viscoélasticité des constituants aux interfaces vont être modifiés au cours du procédé lui-même. A priori, une diminution de la tension interfaciale dans les couples (PE+x%PE-GMA)/PA6 en fonction du taux de PE-GMA est favorable à une meilleure stabilité du procédé. L'interdiffusion mutuelle des chaînes couplée à la réaction chimique à l'interface pour la création d'une interphase pourrait influencer d'une part le comportement viscoélastique des multicouches et d'autre part l'amplitude des instabilités interfaciales.

Nous allons essayer de donner des explications à ce phénomène dans ce qui suit du manuscrit.

Partie B :

Présentation des matériaux et Caractérisations physico-chimiques et rhéologiques

PARTIE B : PRESENTATION DES MATERIAUX ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMQUES ET RHEOLOGIQUES

1. INTRODUCTION

2. PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES

2.1. Le polyéthylène (Lacqtène® 1020 FN 24)

2.2. Le polyéthylène greffé glycidyle méthacrylate ou liant(Lotader®AX 8840)

2.3. Les polyamide (Capron® : PA6 ((1) et Ultramid BN40 : PA6 (2))

2.4. Originalité et avantages du système choisi

3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX

3.1. Analyse thermique DSC

3.1.1. Polymères seuls

3.1.2. Etude d'un mélange à base de PEGMA/ PA6

3.1.3. Influence des vitesses de chauffage et de refroidissement

3.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

3.2.1. Résultats et discussions

3.3. Analyses Thermogravimétriques ATG

3.3.1. Objectifs des expériences

3.3.2. Résultats et discussions

3.4. Indice de fluidité (MFI)

4. PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES DES POLYMÈRES SEULS

4.1. Mesures par spectrométrie mécanique dynamique et rhéologie capillaire

4.1.1. Comparaison du comportement rhéologique (dynamique, capillaire) des PA6 (1), PA6 (2), PE, PE-GMA et les mélanges (PE+x% PE-GMA)

4.1.2. Evaluation des viscosités à cisaillement nul et temps de relaxation

4.1.3. Choix et identification des paramètres d'une loi de comportement des produits utilisés :

4.1.3.1. *Fluides de Carreau-Yasuda*

4.1.3.2. *Fluides de White Metzner*

4.1.4. Etude de la stabilité thermique des matériaux utilisés

4.1.5 Etude des défauts d'extrusion par rhéologie capillaire

5. CONCLUSION DE LA PARTIE B

1. Introduction

L'objectif de cette partie est de présenter les différentes techniques d'analyses physico-chimiques des matériaux utilisés dans l'étude et de faire une corrélation entre les propriétés structurales obtenues et les conditions du procédé. Ainsi, nous essayerons de mettre en avant une caractérisation fine des propriétés des matériaux avec un accent particulier sur les propriétés qui peuvent influencer généralement les propriétés rhéologiques, la mise en œuvre et les propriétés finales. Quant à celles permettant d'analyser des échantillons (comme l'IRTF, le RMN...), elles seront bien détaillées à leur tour dans la partie C. Nous décrivons par la suite les propriétés rhéologiques des matériaux seuls investiguées par la rhéométrie dynamique et capillaire. Enfin, nous déterminerons les paramètres des lois de comportements des différents matériaux de l'étude qui sont nécessaires pour mener à bien les études de simulation dans la partie D.

2. Présentation des matériaux utilisés

En collaboration avec *ARKEMA* et *BASF*, notre choix s'est porté sur les produits qui figurent dans le Tableau 1 ci-dessous :

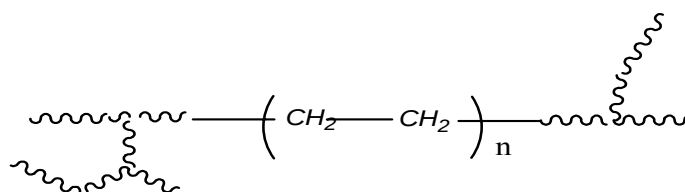
<i>Nom commercial</i>	<i>Société</i>	<i>Nature</i>	<i>Etat</i>
<i>Lotader AX8840</i>	ARKEMA	PEbD fonctionnalisé	Granulés
<i>Lacqtene 1020 FN24</i>	ARKEMA	PEbD	Granulés
<i>Capron RXA1482RO HS (modèle expérimental)</i>	BASF	PA6	Granulés
<i>Ultramid BN40</i>	BASF	PA6	Granulés

Tableau 1 : Matières choisies.

Le Lotader AX8840 est un polyéthylène basse densité, greffé méthacrylate de glycidyle (GMA) et le polyamide 6 (PA6) est un polycondensat. Les deux polymères sont couramment utilisés dans l'élaboration des multicouches.

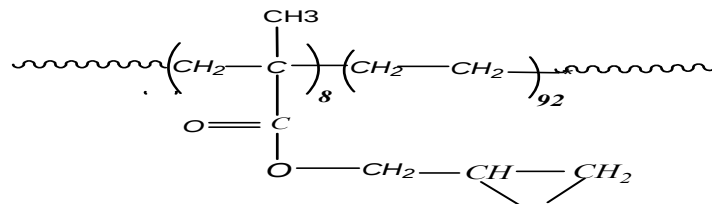
On se propose dans cette partie de caractériser de manière très fine ces matériaux pour voir leur aptitude à la mise en œuvre en relation avec les propriétés structurales et rhéologiques

2.1. Le polyéthylène (Lacqtène® 1020 FN 24)



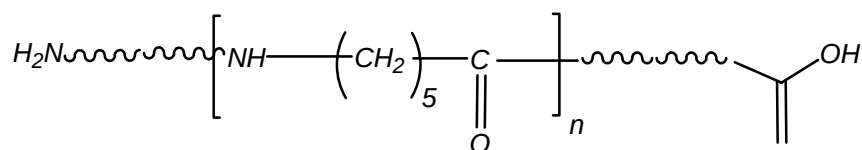
C'est un polyéthylène obtenu par voie radicalaire sous haute pression (PELD). Il s'agit d'un grade standard pour l'extrusion des films. Il nous servira de référence non réactive pour l'étude de nos systèmes multicouches PE/PA.

2.2. Le polyéthylène greffé méthacrylate de glycidyle ou liant (Lotader®AX 8840)

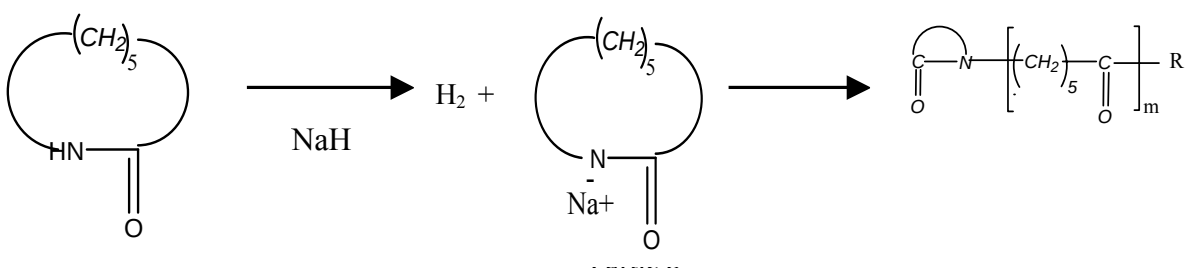


Il s'agit d'un copolymère d'éthylène et de glycidyle méthacrylate (PEGMA) présentant une fonction époxyde toutes les 92 liaisons C-C, autrement dit 8% en masse de la fonction GMA. Cette génération de matériau caractérisée par sa réactivité, sa fluidité est utilisée comme liant pour les systèmes multicouches (Macosko et al. [2002]). Une autre gamme de Lotader constituée de terpolymères statistiques fonctionnalisés anhydride maléique, acrylate d'éthyle, a été étudiée par Montanari et al. [1992] pour constituer la phase élastomère d'un mélange TPE avec une phase matrice du PA12.

2.3. Les polyamide 6 (Capron ® : PA6 (1) et Ultramid BN40 : PA6 (2))



Ils se présentent sous formes de granulés et sont obtenus par un processus de polymérisation anionique d'un caprolactame. Un lactamate est produit en solution, en présence d'un amorceur NaH. Il peut ensuite réagir avec le caprolactame conduisant à la formation du polyamide 6 qui, insoluble dans le solvant, précipite :



Le degré de polymérisation et les propriétés tensioactives sont contrôlés par l'addition d'un limitateur de chaîne hydrocarboné (R) et la neutralisation du lactamate est réalisée avec un phosphate qui est récupéré en fin de réaction.

L'Ultramid BN40 est un polyamide 6 (PA6 (2)) obtenu par le même processus que le Capron (PA6 (1)). Il est choisi pour ses propriétés viscoélastiques proches des polyéthylènes utilisés. Les deux grades de polyamide (PA6 (1) et PA6 (2)) ont été employés afin d'être en mesure de faire varier le rapport de viscosité et d'élasticité entre le PE (ou PE-GMA) et le PA6.

2.4. Originalité et avantages du système choisi

Les avantages d'utilisation des fonctions de GMA sont liés à sa réaction de greffage plus rapide sur des polyoléfines et à sa plus grande réactivité avec les groupes amine et acide, comparée à celle de l'anhydride maléique ou de l'acide acrylique. La structure encombrante de GMA est censée réduire l'auto-réticulation des époxydes et la scission des chaînes. Un autre aspect important est que la formation d'eau ne se produit pas pendant la réaction des groupes époxydes avec COOH ou les groupes NH₂ de polyamides, ce qui empêche l'hydrolyse pendant la fusion du mélange.

Une grande part de l'originalité du système (sandwich PE/PA) repose sur le fait que les matériaux Lotader/polyamide présentent un système chimique déjà prêt à l'emploi. Les polymères possèdent tous des fonctions réactives qui vont leur permettre sans l'aide d'aucun additif d'assurer directement et *in situ* la copolymérisation interfaciale. Le Lotader AX8840 est utilisé comme un liant dans le système des multicouches à base de polymères fonctionnels. Il présente ainsi un compatibilisant amphiphile.

Un autre point intéressant réside dans la chimie complexe du système. En effet, la réaction principale est entre les fonctions amines et époxydes. Cependant d'autres réactions parallèles peuvent avoir lieu : les époxydes peuvent réagir sur eux-mêmes ou avec les extrémités de chaînes COOH du PA6. Enfin les amines, et dans une moindre mesure les groupes carboxyles, sont des catalyseurs connus des réactions de polymérisations des époxydes (Montanari et al. (1992)).

3. Caractérisation physico-chimique des matériaux

3.1. Analyse thermique DSC

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) mesurent les échanges énergétiques nécessaires à assurer le maintien d'une montée ou d'une descente en température programmée à vitesse constante. Par ce moyen, il est possible d'observer un certain nombre de transformations physiques comme la fusion, la

cristallisation, et la transition vitreuse. Ces transformations sont caractérisées respectivement par leurs températures et leurs énergies (enthalpies et capacités calorifiques).

Les expériences sont réalisées sur un appareil de **NETZCH type DSC 200**, calibré en température et en sensibilité dans la gamme $[-90^{\circ}\text{C}$ à 500°C] avec huit échantillons étalons (KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn, CsCl, Hg, C_6H_{12}). Le pourcentage d'erreur donné par les résultats de calibrage ne dépasse pas 1% en température et 2 % en sensibilité. La régulation en température se fait en présence d'azote gazeux à la montée et d'azote cryogénique à la descente, ce qui nous permet d'effectuer nos analyses en milieu inerte et avec différentes rampes de chauffe et de refroidissement. Nous avons choisi de travailler avec la norme NFT51-223 qui préconise un poids d'échantillon d'environ 10 mg. Sur les différents échantillons à étudier, on applique le cycle thermique suivant :

Segments	Températures	Remarques
Montée dynamique 1	-30°C - 280°C	$V_m=5;10;20;30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Isotherme 1 (5min)	280°C	Pour stabiliser l'échange thermique à chaud
Descente dynamique1	-30°C	$V_c=5;10;20;30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Isotherme 2 (5min)	-30°C	Pour stabiliser l'échange thermique à froid
Montée dynamique 2	-30°C - 280°C	$V_m=5;10;20;30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Isotherme 3 (5min)	280°C	Idem pour l'isotherme 1
Descente dynamique2	-30°C	$V_c=5;10;20;30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Isotherme 4 (5min)	-30°C	Idem pour l'isotherme 2
Montée dynamique 3	-30°C - 280°C	$V_m=5;10;20;30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Isotherme 4 (5 min)	280°C	Idem pour l'isotherme 1
Descente dynamique 3	-30°C	$V_c=5;10;20;30^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Isotherme 5 (5min)	-30°C	Idem pour l'isotherme 2
FINAL	290°C	Une montée pour basculer en N_2 gaz par mesure de sécurité des thermocouples.

Tableau 2: Description du programme des analyses de DSC.

L'utilité de ce programme est d'avoir la même histoire thermique des échantillons. Nous choisissons dans notre exploitation les deuxièmes montées qui seront dans ce cas comparables entre elles. Toutefois, la deuxième descente et la troisième montée seront un témoin pour s'assurer qu'il n'y a pas de post-réticulation pour le Lotader.

Dans toutes les courbes DSC obtenues, l'aire des pics de fusion (chaleur latente de fusion, endothermique) est théoriquement proportionnelle au taux de cristallinité du polymère. Typiquement, on constate une augmentation du taux de cristallinité à la deuxième montée en température. Le polymère est en effet pratiquement soumis à un phénomène de trempe à sa sortie d'extrudeuse. Quant au refroidissement, la descente se fait à de vitesses faibles ($V_c=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $V_c=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) pour favoriser la recristallisation.

Toutes les courbes seront représentées dans l'annexe. Cependant nous choisissons de montrer quelques graphes pour illustrer nos résultats.

Remarque :

Le taux de cristallinité est donné par l'expression : $x_c = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$

Avec :

- ΔH_f^0 (J/g): enthalpie théorique de la fusion du polymère 100 % cristallin ; elle est de l'ordre de 190 J/g pour le PA6 et de 140 J/g pour le PEbD.

3.1.1. Polymères seuls

Polyamides:

Les courbes DSC (exemple [Figure 30 \(a\) et \(b\)](#)) nous donnent :

Matière	T _g (°C)	T _{fus} Pic(°C)	T _c Onset (°C)	ΔH _{fus} (J/g)	Cristallinité X _c (%)
Capron ρ=1.13g/cm ³	40	224	191	57	31
Ultramid	40	218	192	58	28

Tableau 3 : Exemple de résultats obtenus pour le Capron avec V_m=V_c=10°C/min

Nous remarquons ainsi que le comportement thermique des deux polyamides est très proche confirmant ainsi leur propriétés structurales voisines.

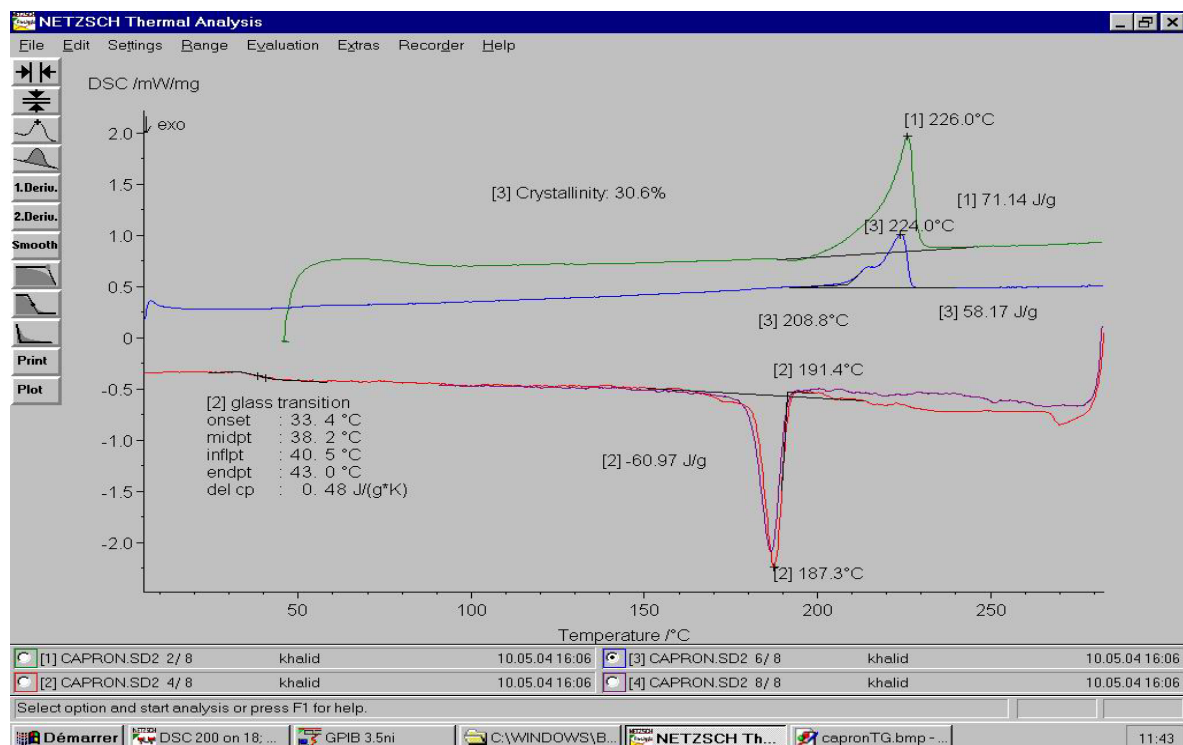


Figure 30 (a) : Courbes DSC du Capron à V_m=V_c=10°C/min

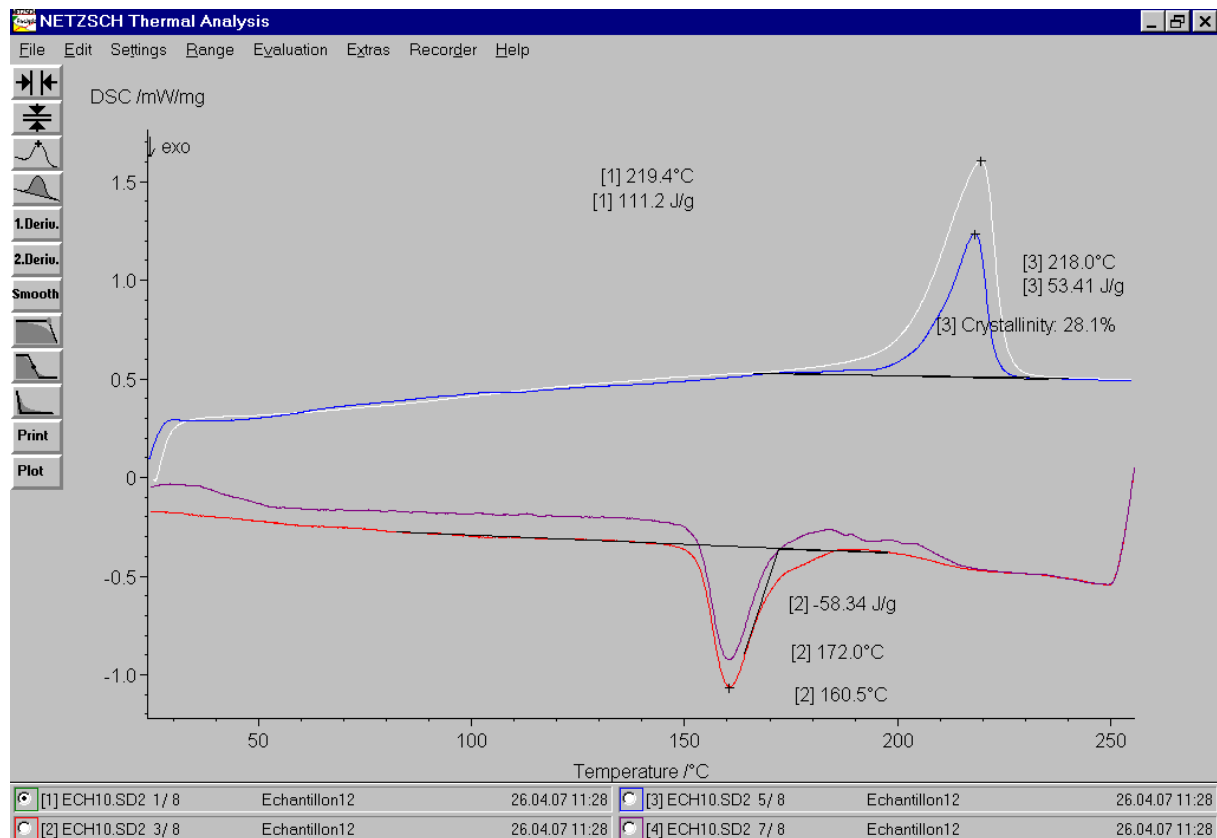


Figure 30 (b) : Courbes DSC de l'Ultramid à $V_m=V_c=10^\circ\text{C}/\text{min}$

PE-GMA

La plage de fusion du Lotader s'étend de 96°C à 110°C . Elle est centrée sur 106°C . Nous remarquons un changement de ligne de base, dans un sens exothermique, pour la première montée (trait vert) vers les 250°C . Ce changement disparaît au cours des autres montées : C'est peut être un indice du début d'auto-réticulation du Lotader AX8840.

La Figure 31 et le Tableau 4 présentent les résultats obtenus pour une même rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en montée et en descente :

Etat de la matière	T _g (°C)	T _{fus} Pic (°C)	T _c Onset cristallisation (°C)	ΔH _{fus} (J/g)	Cristallinité X _c (%)
Granulométrie (5 mm) ρ=0.94g/cm ³	Basses températures T<-50°C, difficile à déterminer.	106.4	92.2	75.5	53.7

Tableau 4 : Résultats de la DSC obtenus pour le Lotader avec $V_m=V_c=10^\circ\text{C}/\text{min}$

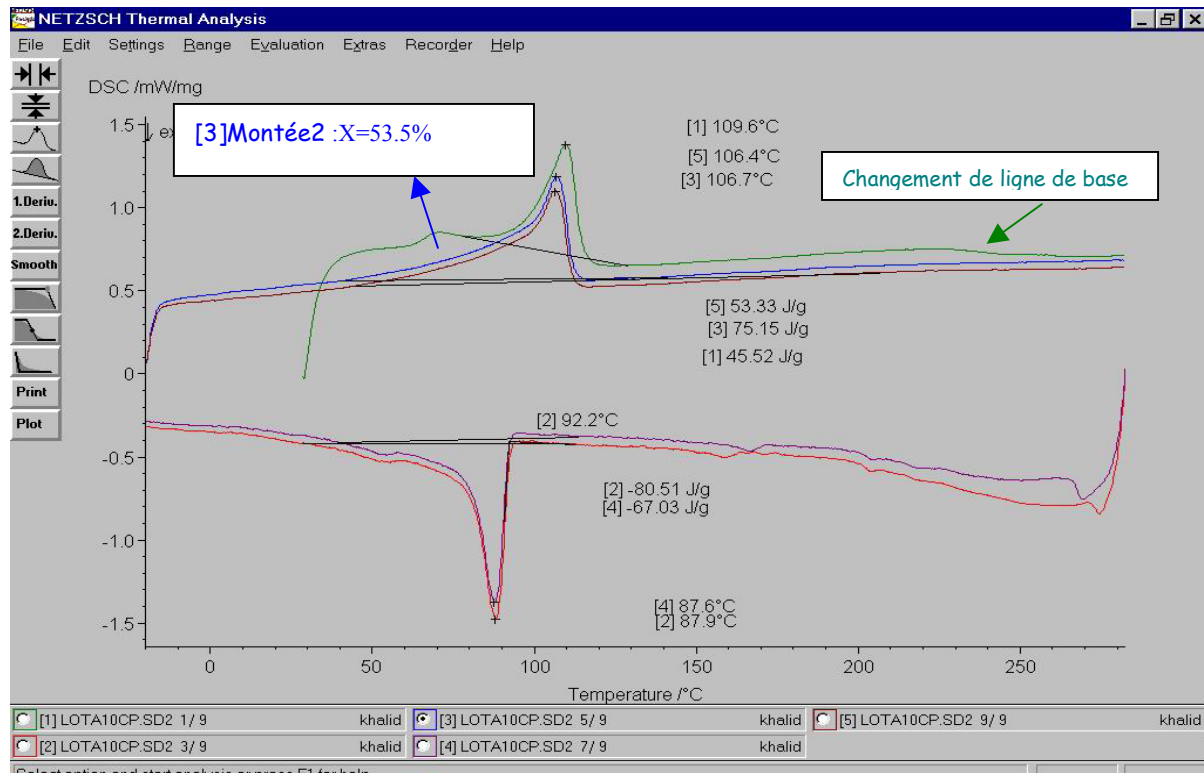


Figure 31 : Courbes DSC du Lotader à $V_m=V_c=10^\circ\text{C}/\text{min}$

PEbd

Ce matériau présente un large intervalle de fusion entre 95°C et 120°C .

Etat de la matière	T _g (°C)	T _{fus} Pic (°C)	T _c Onset cristallisation (°C)	ΔH_{fus} (J/g)	Cristallinité X _c (%)
Granulométrie (5 mm) $\rho=0.922\text{g}/\text{cm}^3$	Basses températures $T < -30^\circ\text{C}$, difficile à déterminer.	113.8	91	61.3	44

Tableau 5: Exemple de résultats obtenus pour le Lacqtène avec $V_m=V_c=10^\circ\text{C}/\text{min}$

Le Lacqtène présente un taux de cristallinité d'ordre de 40%, ce qui est logique pour un PEbD. En effet, il sera plus difficile à cristalliser tant que le polymère est ramifié (jusqu'à 40 ramifications par millier d'atomes de carbone dans la chaîne principale). Les branchements vont gêner le réarrangement des macromolécules au cours de la cristallisation. Ils jouent un rôle de lubrifiant aidant à la mise en œuvre, mais leur résistance à la dégradation thermique est très limitée, surtout pour des dissipations visqueuses très importantes dans un procédé de transformation comme la coextrusion.

3.1.2. Etude d'un mélange à base de PE-GMA/ PA6

La variation de l'aire du pic de fusion du polyamide, rapportée à la quantité de polyamide contenu dans le mélange nous donne une information importante sur la quantité de PA non greffé restant et donc sur la quantité de PA impliquée dans les espèces greffées non cristallines (PA-g-PE-GMA). Connaissant les masses des polymères, on peut estimer la part totale des espèces greffées. Il s'agit d'une méthode de dosage en retour par la DSC.

La Figure 32 présente le thermogramme DSC d'un échantillon de mélange 50/50 en masse préparé par une extrudeuse baxis. Nous constatons que la position en température du pic de fusion du PA6 reste invariable.. L'arrangement cristallin des chaînes de PA n'est donc pas perturbé. Par contre, l'aire du pic de PA diminue ainsi que celle de celui du PE-GMA.

Le Tableau 6 présente les résultats obtenus pour la quantification du taux de PA greffés.

Système	T _{fus} Pic (°C)	ΔH_{fus} (J/g) (dans le mélange)	ΔH_{fus} (J/g de PA)* (pour une composition 100% PA)	Xc(%)	Taux de PA non greffé	Taux de greffés
<i>polyamide seul</i> (100%)	224	57.07	57.07	30%	100%	0%
<i>Mélange 50% en masse</i>	224.2	21.64	43.28	22.8%	46.5% dans le mélange	7.2% de chaînes

Tableau 6 : Résultats obtenus pour la détermination du taux de PA réagis à partir des analyses DSC (Figure 32)

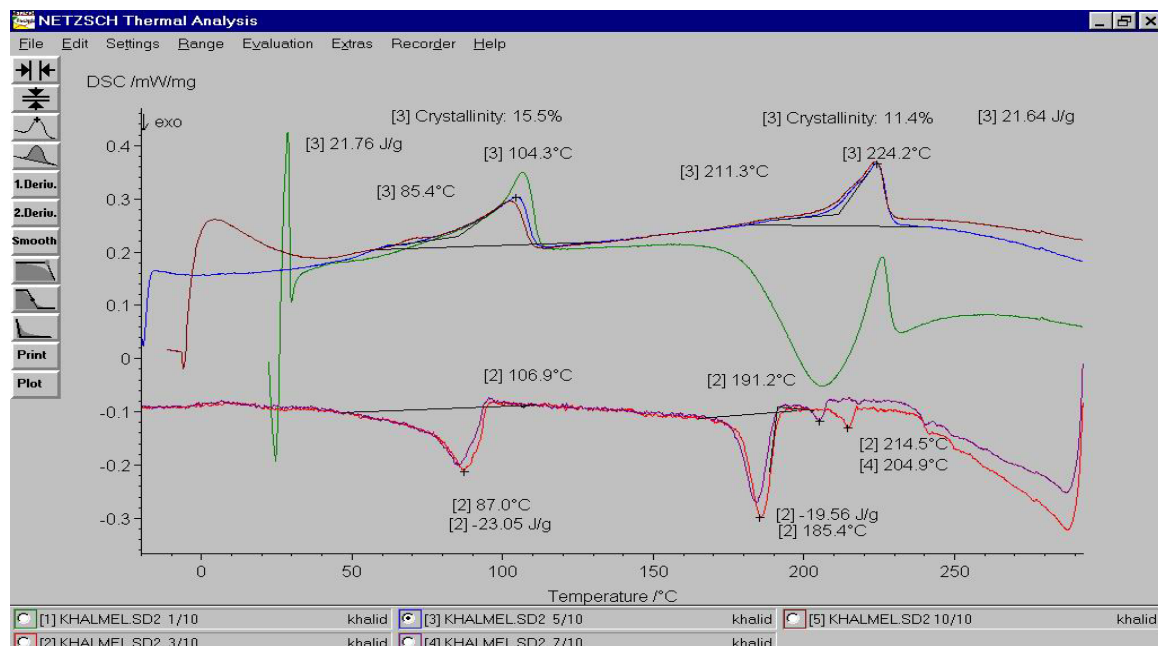


Figure 32 : Courbes DSC du mélange à 50% massique à $V_m=V_c=10^\circ\text{C/min}$.

L'analyse de ces résultats confirme par conséquent la réaction aux interfaces et la création de copolymères entre les chaînes du PA et PE-GMA. Ceci contribue à la diminution du taux de cristallinité du PA dans le mélange

3.1.3. Influence des vitesses de chauffage et de refroidissement

Le procédé de coextrusion de film met en jeu des cycles thermiques comportant des vitesses de refroidissement et de chauffe très variables selon le matériau utilisé (au niveau de l'air Gap et également pendant l'enroulement). A cet effet, nous avons procédé à une étude calorimétrique à différentes vitesses. Pour illustrer nos résultats, nous présenterons dans le [Tableau 7](#) ceux relatifs au PE-GMA.

Vitesse de chauffe (°C/min)	Vitesse de refroidissement (°C/min)	T_{fus} Pic (°C)	ΔH_{fus} (J/g)	T_c Onset cristalisation (°C)	ΔH_c (J/g)
5	5	105.2	73.23	93.5	-91.63
10	10	106.7	75.15	92.2	-80.51
20	20	111.6	74.34	88.8	-73.17
30	30	112.1	80.34	On n'arrive pas à la suivre.	

Tableau 7 : Influence des vitesses sur le comportement thermique des matériaux.

A partir des résultats obtenus, nous constatons la grande dépendance des différents paramètres aux vitesses de refroidissement et de chauffage. En effet, l'augmentation de la rampe de chauffe décale vers les hautes températures les pics de fusion qui deviennent de plus en plus larges. Ceci implique que la fusion des sphérolites n'est pas totale et on risque d'avoir une microstructure hétérogène avec des parties non fondues dans le matériau. En outre, le taux de cristallinité devient plus important lorsque la cristallisation s'effectue lentement. En effet, la cristallisation d'un polymère semi-cristallin est nécessaire pour assurer une rigidité et une limite élastique suffisantes. Cependant, la cristallisation est un phénomène cinétique caractérisé par le fait que sa vitesse est nulle à $T < T_g$ et $T > T_{fus}$ et passe par un maximum à une température critique intermédiaire entre T_c et T_{fus} .

Lors de la phase finale de l'opération de mise en œuvre, si la vitesse de refroidissement est trop rapide, le matériau sera incomplètement cristallisé et le taux de cristallinité pourra varier d'un point à l'autre de la pièce en fonction de l'histoire thermique locale. La cristallisation incomplète et l'hétérogénéité spatiale de la distribution du taux de cristallinité, pourront avoir des conséquences défavorables sur le comportement à court et à long terme du matériau.

3.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La Chromatographie par Exclusion Stérique (CES) conduit à un fractionnement suivant la taille des macromolécules, c'est-à-dire suivant l'ordre de grandeur de leur volume hydrodynamique en solution. Elle consiste à éluer une solution d'espèces chimiques de masses moléculaires différentes dans une colonne contenant, en tant que phase stationnaire, des grains d'un matériau (gel) présentant une structure poreuse. Cette séparation est basée

sur la différence de pénétration des chaînes dans les pores du gel. Comme la taille est en général proportionnelle à la masse moléculaire, on peut obtenir un fractionnement des espèces qui sortent de la colonne par ordre décroissant de leur masse molaire.

3.2.1. Résultats et discussions

Les polymères sont dissous dans le trichlorobenzène (TCB) à une température de 135 °C. Les résultats obtenus pour les polyoléfines sont récapitulés dans le Tableau 8.

<i>Matière</i>	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_p$ (g/mol)	I_p	<i>Remarques</i>
Lotader[®] Ax8840	26000	264000	10.2	Ramifié sur le hautes masses
Lacqtène[®]	21000	207000	9.9	idem que Lotader

Tableau 8 : Masses molaires moyennes des polyoléfines

Ces polymères (PEld fonctionnel et non fonctionnel) sont polymoléculaires ce qui suggère que leur synthèse ait été faite sous pression. La présence des ramifications sur les hautes masses dans ces PEld est en accord avec les valeurs de taux de cristallinité obtenus dans le paragraphe précédent.

Les (PA6 (1) et PA6 (2) ont un indice de polymolécularité beaucoup plus faible. Il est de l'ordre de 2. Les masses molaires moyennes du PA6 (1) sont présentées dans le Tableau 9.

<i>Matière</i>	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_p$ (g/mol)	I_p	<i>Remarques</i>
Capron[®]	17000	34000	2	Distribution de Flory

Tableau 9 : Masses molaires moyennes du Capron (analyses du fournisseur)

Par ailleurs, la viscosité en solution nous a permis de comparer les PA6 (1) et PA6 (2) en terme de viscosité intrinsèques et de taille de chaînes. Le solvant utilisé pour cette étude est l'acide formique.

	Polyamide	
	Capron	Ultramid
Viscosité intrinsèque (Cm³/g)	107	110,5

Tableau 10 : Comparaison des viscosités intrinsèques des deux polyamides Capron et Ultramid

On constate, en analysant le tableau 10 que les viscosités intrinsèques des deux polyamides sont très proches. L'utilisation de la loi de Fox Flory montre par exemple que la taille des chaînes du PA6 (2) est légèrement supérieure à celle du PA6 (1).

La différence de polymolécularité avec les polyoléfines peut jouer un rôle très important sur les mécanismes de diffusion des chaînes et leurs comportements rhéologiques :

- ❖ Pour les macromolécules linéaires comme les deux PA6, la viscosité dépendra de façon univoque de la masse molaire moyenne, de la distribution des masses molaires et de la température.
- ❖ L'élasticité dépend peu de la masse molaire et de la température. Cependant, l'élasticité aux temps longs (fluage, recouvrance, relaxation) dépend fortement de la distribution des masses moléculaires.
- ❖ Pour les systèmes ramifiés, comme le Lotader ou le Lacqtène, la topologie intervient de façon complexe.

3.3. Analyses Thermogravimétriques ATG

L'appareillage utilisé est connu sous l'appellation TGA7 PERKIN ELMER. Cette méthode a pour objet l'évaluation quantitative des principaux constituants entrant dans la composition des mélanges ainsi que leur dégradation thermique. Elle permet de mesurer exclusivement à l'aide de la micro-balance la variation de la masse d'échantillon en fonction du temps ou de la température. L'échantillon à étudier, placé dans la nacelle de la thermo-balance, est pyrolysé sous atmosphère contrôlée inerte (d'azote) ou oxydant (d'air). La variation de masse enregistrée en fonction de la température fournit un thermogramme exploitable quantitativement, constituant une empreinte caractéristique du matériau. En plus, comme nous l'avons dit précédemment, le procédé de coextrusion fait appel à des sollicitations thermomécaniques et de cisaillements très importantes. De ce fait, les températures utilisées et les cisaillements doivent être compatibles avec ces paramètres afin d'éviter la dégradation des polymères. A cet effet, nous avons effectué une étude en isotherme afin de répondre aux objectifs cités par suite.

3.3.1. Objectifs des expériences

Les analyses réalisées ont pour but de:

- ❖ comparer le comportement de nos matériaux en atmosphère contrôlée d'air et d'azote en vue d'évaluer leur stabilité thermique,
- ❖ déterminer le taux d'impuretés dans les échantillons (monomères, agent de neutralisation, *etc*) pour des températures qu'on estime loin de leur température de début de dégradation.

Bien que les résultats de DSC et de SEC montrent la présence de ramifications au sein du PE-GMA et du PE, il s'avère que l'ATG peut engendrer des réactions d'éliminations des groupements latéraux avant la rupture des chaînes principales (dépolymérisation). La [Figure 33](#) schématise les différents mécanismes pouvant prendre place, au cours de l'expérience ATG.

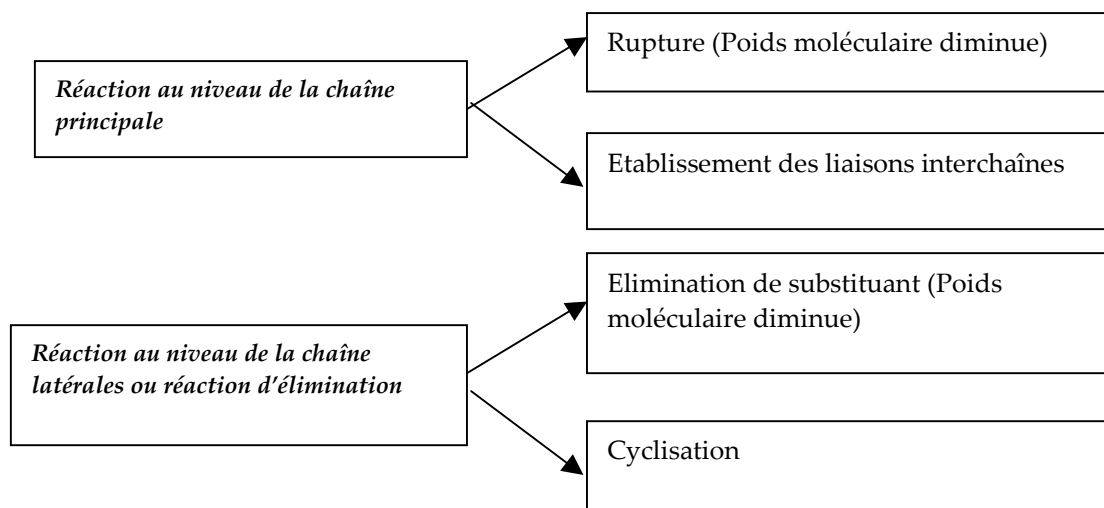


Figure 33: Schématisation des différents mécanismes pouvant prendre place, au cours d'une expérience ATG.

3.3.2. Résultats et discussions

Le [Tableau 11](#) présente les pertes de masse calculées sur la TGA7 pour les différents matériaux en présence d'air et d'azote en conditions isothermes statiques de 45 min au maximum.

Matière	%	Environnement	T=150°C	T=230°C	T=240°C	T=250°C
Lotader [®]	Pertes en masse	Air	0.31%	2.44%	3.64%	3.78%
Lacqtène [®]			0.25%	0.95%	0.99%	1.21%
Capron [®]				2.11%	3.82%	3.91%
Ultramid				1.95%	3.41%	4 %
Lotader [®]	Pertes en masse	Azote	0.36%	0.90%	0.95%	1.17%
Lacqtène [®]			0.25%	0.85%	0.89%	1.12%
Capron [®]				1.158%	2.21%	2.41%
Ultramid				1.25%	2.5%	2.6%

Tableau 11 : Pertes de masses mesurées par thermogravimétrie en présence d'air ou d'azote.

La [Figure 34](#) est un exemple de courbe obtenue pour le Capron en conditions isothermes à 240°C sous atmosphère d'azote.

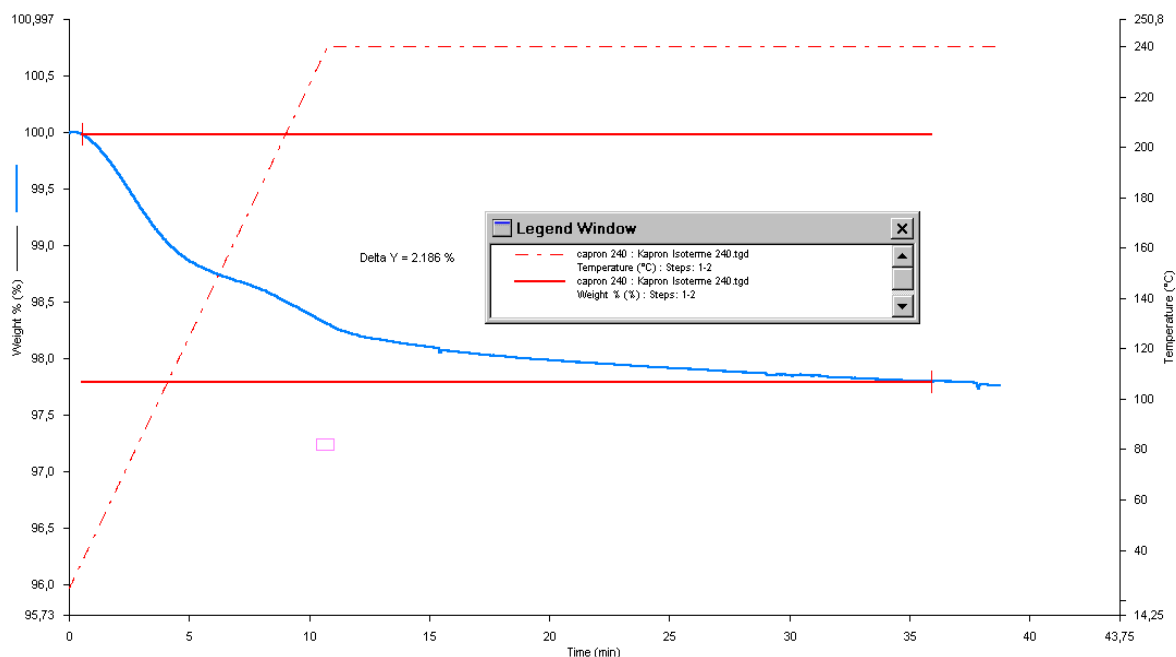


Figure 34 : Courbe ATG du Capron en condition isotherme à 240 °C en atmosphère inerte (N₂)

En analysant ces résultats nous constatons que le Capron a une grande sensibilité à la température sous air. Quant au Lotader et au Lacqtène, leur mécanisme de dégradation est vraisemblablement dû aux réactions d'élimination des chaînes latérales. Toutefois les pertes de masse sont plus faibles quand on travaille sous azote. Elles deviennent très importantes dans les hautes températures. En effet, dans le cas du Capron à T=250°C, cette perte passe de 3.91 % sous air à 2.41 % sous azote.

Les traces du début de la dégradation du PEbd (PE-GMA et/ou PE) ont été mises en évidence par spectroscopie infrarouge (analyse IRTF) ayant montré l'apparition de bandes d'absorption caractéristiques des groupes CO-(1720 cm⁻¹ et 1780 cm⁻¹), et -OH (3450cm⁻¹). Quant au Capron, les résultats sont difficiles à interpréter à cause de la forte présence des groupes carbonyles du PA.

Le Lotader et le Capron ont été respectivement étudiés à 150°C et 230 °C. Ces analyses nous permettent d'avoir une idée de leur taux d'impuretés résiduelles. En effet, le Lotader présente 0.35% de perte de masse, ce qui est inférieur à la valeur de 1% donnée dans les fiches techniques. Ceci peut être expliqué par le fait que le monomère ne s'évapore pas pendant l'essai thermogravimétrique. Cet écart entre les deux valeurs peut être dû à la nature de la méthode de dosage quantitative utilisée par ARKEMA.

Pour le Capron (PA6 (1)), le taux de monomère résiduel (caprolactame) demeure plus important et s'élève jusqu'à 1.16% à 230°C. Le taux de monomère est un facteur primordial pour l'étude des interactions chimiques entre le PA et les groupes oxiranes du Lotader à haute température pour les raisons suivantes :

- ❖ La réactivité du monomère sera plus élevée que celle du polymère.
- ❖ Ce pourcentage de 1.16% comporte une certaine quantité d'acide de neutralisation (H_3O^+ , PO_4^{3-}).
- ❖ Les taux élevés d'acide et de monomère dans ce polyamide pourront compliquer l'étude des interactions propres aux fonctions réactives de notre système PE-GMA/PA.

3.4. Indice de fluidité (MFI)

Le MFI (Melt flow index) est une méthode statique très employée dans l'industrie pour déterminer la fluidité d'un polymère. En effet, cette dernière est en relation directe avec la viscosité du matériau et plus particulièrement la longueur de chaînes. L'objectif ici est la vérification rapide des grandeurs données dans les fiches techniques.

Nos essais sont effectués sur un gradeur GOTTFERT. L'indice de fluidité ainsi mesuré est donné par la masse du polymère extrudé durant 10 min (Tableau 12). Nous choisissons de travailler avec la norme NFISO 1133 (A) et (B) pour avoir des résultats comparables avec ceux donnés dans les fiches techniques :

<i>Polymère</i>	<i>MFI (fiches techniques) g/10 min</i>	<i>MFI (essai GOTTFERT) g/10 min</i>
<i>PE-GMA (190°C-2.16 Kg)</i>	5	4.5
<i>PE (190°C-2.16 kg)</i>	2.1	1.8
<i>PA6 (1)@ 240°C- 2.16 kg</i>	pas de donnée	18
<i>PA6 (2)@ 240°C- 2.16 kg</i>	pas de donnée	4.8

Tableau 12 : Indices de fluidité obtenus pour les différents polymères.

En analysant les résultats obtenus, il est clair que le MFI du PA6 (1) (plus fluide) est très élevé par rapport à ceux des autres matériaux. En revanche, les produits à base de PE et PA6 (2) semblent être très visqueux et compatibles avec des grades type extrusion.

4. Propriétés viscoélastiques des polymères seuls

4.1. Mesures par spectrométrie mécanique dynamique et rhéologie capillaire

Le comportement viscoélastique des polymères dans la zone terminale (temps longs ou hautes températures) revêt une importance particulière car c'est dans cette zone que seront transformés les matériaux de cette étude (transformation à l'état fondu). En toute rigueur, les déformations macroscopiques mises en jeu lors de la mise en forme relèvent de la viscoélasticité non linéaire. La description de celle-ci requiert des informations issues de l'étude du matériau en viscoélasticité linéaire. D'autre part, la viscoélasticité linéaire est une

source d'information importante quant à la structure des macromolécules, qui conditionne le comportement rhéologique.

Dans notre étude on s'intéressera en premier temps aux caractérisations rhéologiques des polymères seuls par des expériences de spectrométrie dynamique, dans le domaine de la viscoélasticité linéaire. Des mesures rhéologiques en mode dynamique oscillatoire à déformation contrôlée ont été ainsi effectuées à l'aide d'un rhéomètre ARES (TA Instruments) en géométries plan/plan et cône/plan dans une zone de fréquences comprises entre 0.1 et 100 rad.s⁻¹.

Dans un deuxième temps, les propriétés rhéologiques des matériaux à hauts gradients de cisaillement ont été investiguées à l'aide d'un rhéomètre capillaire CHEAST comportant trois rapports L/D de 10, 20 et 30 pour les corrections de Bagley. La zone de cisaillement apparent est entre 20 et 5000 s⁻¹. Les corrections de Rabinowitch de ce dernier ont été également effectuées en traçant des courbes $\log(\text{contrainte}) = f(\log \dot{\gamma}_{\text{apparent}}^*)$.

Domaine linéaire en spectrométrie mécanique dynamique

Le comportement viscoélastique linéaire de polymère en fonction de la fréquence et de la température constitue une caractérisation indispensable de leurs propriétés macroscopiques et moléculaires. En effet, tous les tests de caractérisation rhéologiques des matériaux polymères sont effectués en domaine linéaire. On parle de viscoélasticité linéaire lorsque la déformation totale d'un matériau peut être décomposée comme la somme des termes élastiques et visqueux indépendants. Le principe de superposition de Boltzmann indique que chaque élément du système contribue indépendamment à la déformation totale, qui se réduit alors par la somme des déformations de ces éléments placés en série.

La détermination du domaine linéaire en spectrométrie dynamique s'effectue par l'observation de l'évolution des modules G' ou G'' lors d'un accroissement de la déformation. Une diminution de ces grandeurs indique la limite de la déformation acceptable. En effet, le concept de la viscoélasticité linéaire sous-entend que l'état du système observé n'évolue pas quelque soit la déformation appliquée : On suppose que les effets d'orientation des chaînes macromoléculaires sont négligeables et ne modifient pas les propriétés du milieu.

La [Figure 35](#) montre l'étude du domaine linéaire par le suivi du module de conservation G' en fonction de la déformation. Cette même figure montre que la limite acceptable en déformation est de l'ordre de 15 %. L'idéale est de travailler à basses déformations pour assurer un domaine linéaire. Dorénavant, la déformation utilisée pour toutes les expériences correspond à 5% puisque elle présente un domaine linéaire partagé entre les trois matériaux. Le choix d'une fréquence élevée de 100 rad/s vient du fait que l'étendue de la déformation augmente lorsque la fréquence diminue ; aussi un domaine déterminé à haute fréquence est valable à plus basse fréquence.

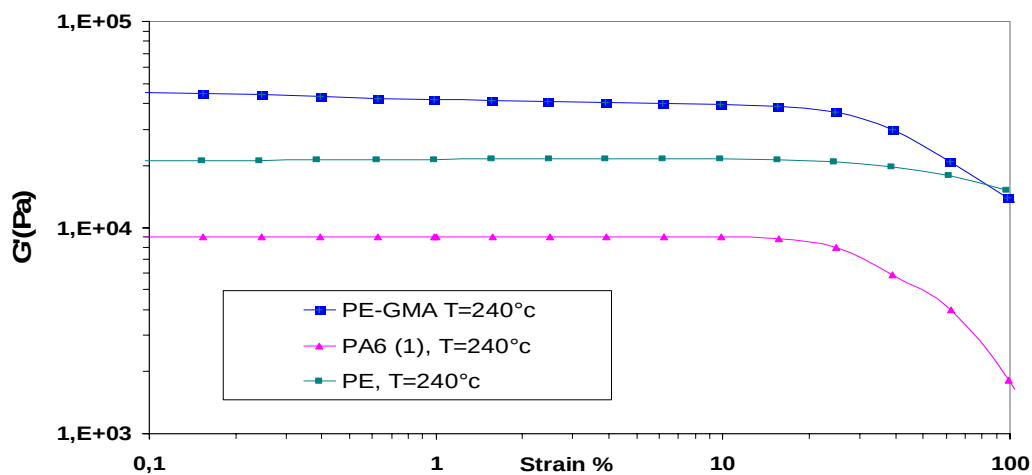


Figure 35 : Evolution du module de conservation G' (Pa) en fonction de la déformation pour les différents matériaux. $\omega=100$ rad/s

Les propriétés rhéologiques des tous les échantillons à l'état fondu ont été déterminées par des mesures dynamiques mécaniques. Le module de conservation, G' , le module de perte, G'' , et la viscosité dynamique η^* ont été mesurés en fonction de la fréquence à des températures s'échelonnant entre 120°C et 250°C pour le PE-GMA et le PE; et entre 230°C à 270°C pour les PA 6.

4.1.1. Comparaison du comportement rhéologique (dynamique, capillaire) des PA6 (1), PA6 (2), PE, PE-GMA et les mélanges (PE+x% PE-GMA)

Des exemples de variations des viscosités dynamiques complexes avec la fréquence pour le PE, PE-GMA et le PA6 (1) sont représentées sur les [Figures \(36- 37\)](#). Au cours des discussions ultérieures de nos résultats, ces viscosités complexes seront assimilées à des viscosités déterminées en régime permanent sous un gradient de cisaillement équivalent à la pulsation.

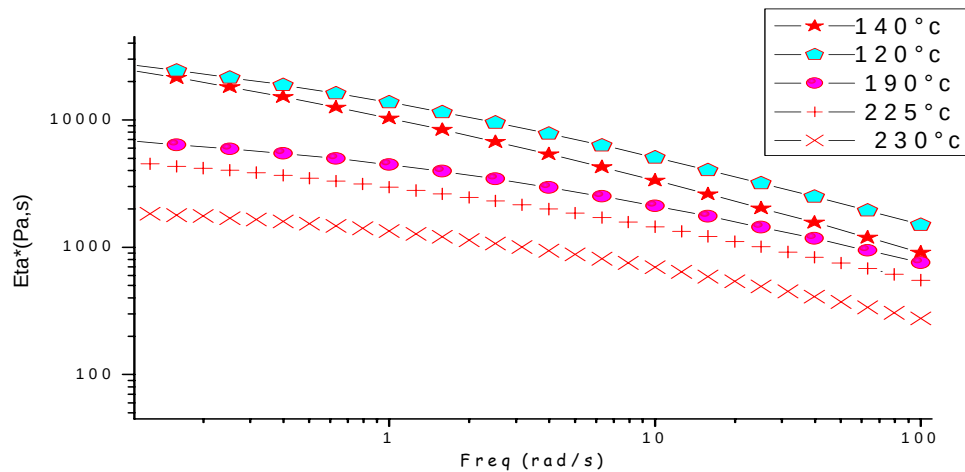


Figure 36 : Evolution de la viscosité dynamique (η^*) en fonction de la fréquence à différentes températures pour le PE-GMA. Déformation=5 %

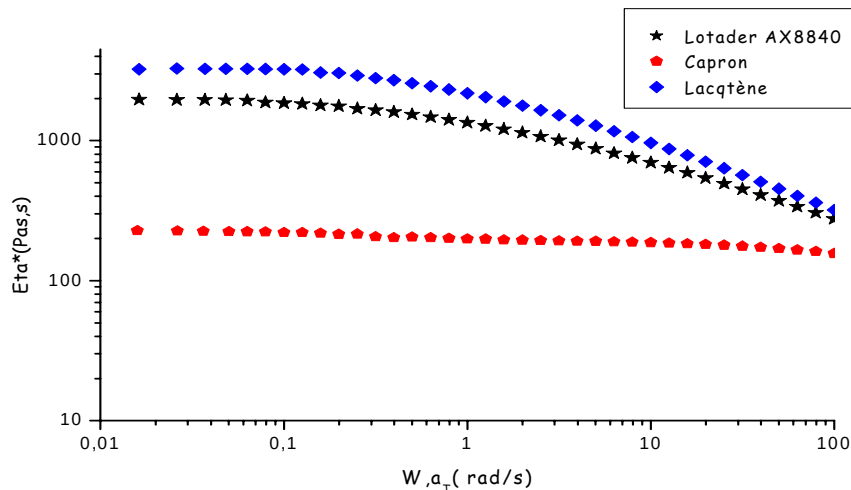


Figure 37 : Evolution de la viscosité dynamique complexe en fonction de la fréquence à 240 °C du PE-GMA (lotader), PA6 (1) (capron) et le PE (lacqtène)

Les matériaux à base de PE et PE-GMA ont un comportement pseudoplastique prononcé dès 0.5 s^{-1} . Au dessous de cette valeur, leur comportement est Newtonien. Cependant, leur pseudoplasticité s'amplifie quand la température décroît (Figure 36). Le comportement pseudoplastique des PE, PE-GMA observé, même aux hautes températures, a pour origine l'influence de la polymolécularité des matériaux utilisés. En revanche, le comportement rhéologique du PA6 (1) est quasiment newtonien sur toute la gamme de cisaillement exploré (Figure 37).

Les valeurs de viscosité newtonienne, déterminées par extrapolation des courbes à cisaillement nul, et celles déterminées à 1 rad/s sont récapitulées dans le [tableau 13](#) :

Températures (°C)		120	140	190	225	230	240
η_0 (Pa.s)	PE-GMA	34127	33090	7847	4565	1960	1890
	PA6 (1)				330	296	267,9
	PE	49000	46200	8760	5362	3786	3241
η_1 (Pa.s) (1 rad/s)	PE-GMA	13750	10312	4466	2960	1542	1260
	PA6 (1)				327	290	260,7
	PE	25600	23100	6569	4600	2600	2182

Tableau 13 : Propriétés viscoélastiques des matériaux à différentes températures.

Pour couvrir une large gamme de fréquences, nous avons construit les courbes maîtresses à différentes températures. Pour construire ces courbes, on utilise le principe de superposition temps- température. Cela signifie que le comportement obtenu à une fréquence ω_1 à la température T_1 peut être reproduit à la fréquence ω_2 à la température T_2 telle que :

$$\omega_1 a_{T_1 / T_{ref}} = \omega_2 a_{T_2 / T_{ref}}$$

Équation 40

Où T_{ref} correspond à une température de référence, pour laquelle il est possible de construire une courbe maîtresse. Les coefficients $a_{T / T_{ref}}$ sont les facteurs de translation, identiques pour les fonctions $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$.

A l'état fondu, une simple loi de type Arrhenius décrit parfaitement dans notre cas l'évolution de la viscosité avec la température. Elle est de la forme suivante :

$$\eta(T) = \eta(T_0) \exp \left\{ \left(\frac{E_v(T_0)}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}$$

Équation 41

avec :

$E_v(T_0)$ est l'énergie d'activation apparente pour l'écoulement dans un domaine de température autour de T_0 .

$\eta(T)$ et $\eta(T_0)$ sont respectivement les viscosités du matériau à la température T et à la température de référence T_0 .

A partir de cette loi, le facteur de glissement a_T qui a permis de tracer les courbes maîtresses, est défini comme :

$$\eta(T) / \eta(T_0) = a_T$$

Équation 42

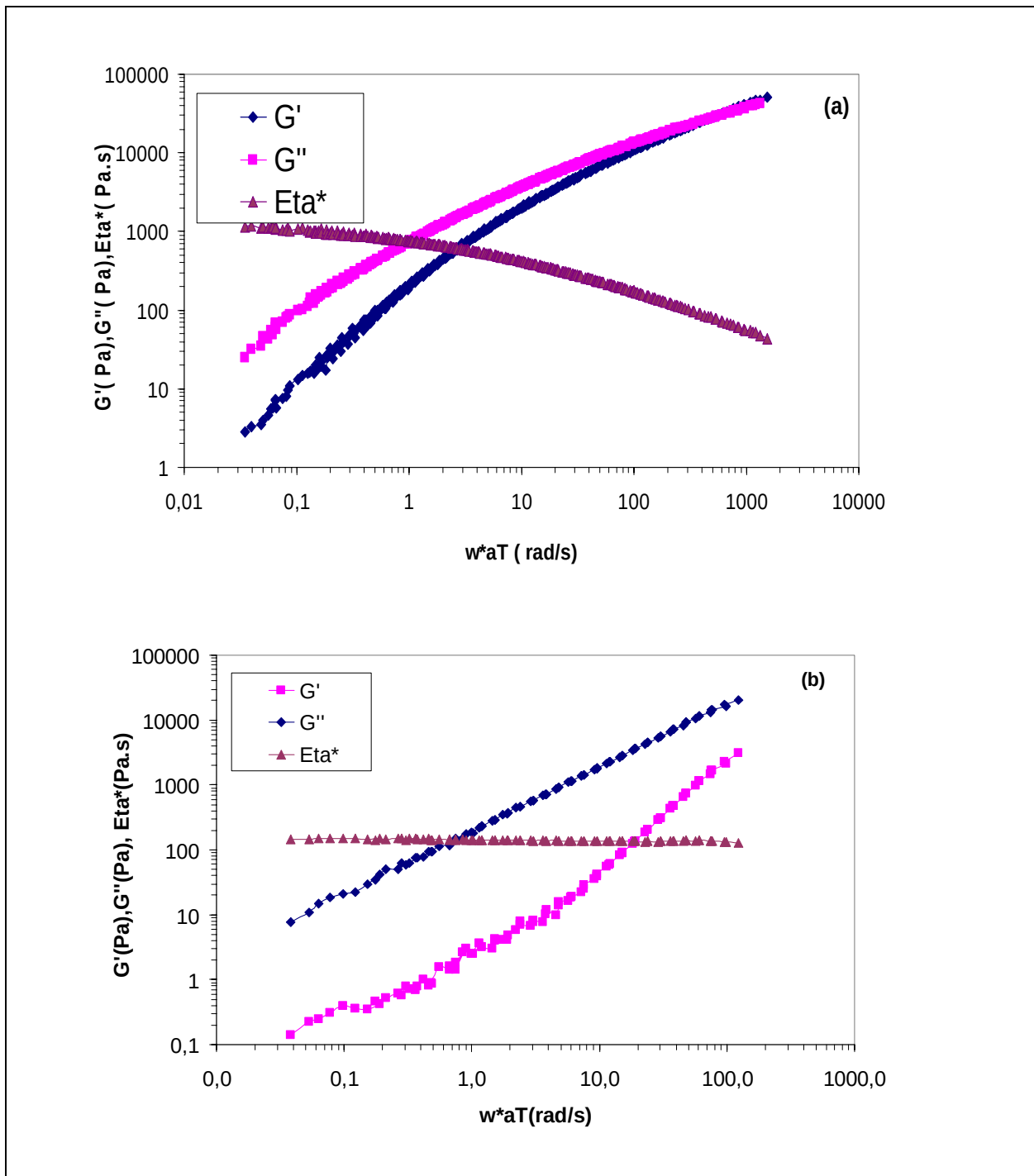
Il est important de noter également que nous avons procédé, pour tracer les courbes maîtresses pour G' et G'' , à calculer les facteurs de glissement horizontaux a_T et verticaux notés b_T .

L'évolution de a_T avec la température obéit également à une loi de type Arrhenius qui permet de calculer les énergies d'activation apparentes pour l'écoulement des différents

matériaux. La mobilité des chaînes de polymère à l'état fondu dépend de la température. Il est donc important de déterminer l'énergie d'activation correspondante.

L'évolution avec la température du facteur de déplacement suit également une équation de type Arrhenius. Les valeurs d'énergie d'activation de la mobilité des chaînes à l'état fondu sont respectivement pour le PE, PE-GMA et le PA6 (1) : 53, 56 et 45 kJ/mole.

Un exemple des courbes maîtresses des trois polymères obtenues en utilisant la superposition temps/température pour une température de référence de 240°C sont données en Figure 38.



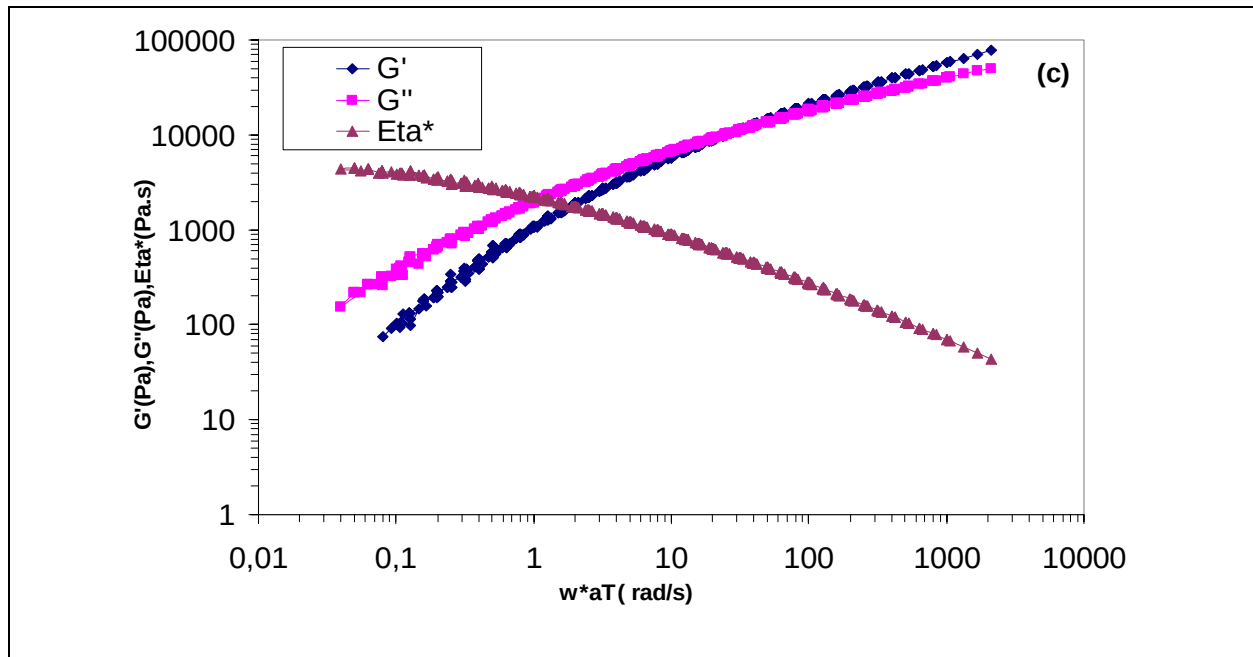


Figure 38: Courbes maîtresses de G' , G'' , η^* en fonction de la fréquence à la température de référence de 240°C : PE-GMA (a), PA6 (1) (b) et PE (PE) (c)

Remarque :

Les courbes maîtresses montrent que la position du plateau caoutchoutique ne peut pas être connue avec précision puisqu'il n'est pas réellement atteint dans la gamme des taux de cisaillement explorés. On peut au mieux minorer la valeur du plateau (Ferry et al. (1980)).

En outre, la Figure 39 présente une comparaison des viscosités dynamique complexe et viscosité obtenue par rhéologie capillaire des PE et PA6 (2) après correction de Bagley, en fonction de la fréquence ou du taux de cisaillement corrigé à $T=240^\circ\text{C}$.

Ainsi, il est clair que la règle de Cox-Merz s'applique aux deux polymères. En effet, les courbes de viscosité du polyéthylène présentent une pseudoplasticité notable avec le cisaillement au-delà de 0.5 s^{-1} . En dessous de cette valeur, leur comportement est de type Newtonien. Nous rappelons ici que les deux grades de polyamide (PA6 (1) et PA6 (2)) ont été employés afin d'être en mesure de faire varier le rapport de viscosité et d'élasticité entre le PE (ou PE-GMA) et le PA6. Ainsi le PA6 (1) présente quant à lui un comportement Maxwellien sur toute la gamme de cisaillement et ceci nous l'avons déjà évoqué dans les paragraphes précédents. En revanche, aux faibles taux de cisaillement, le PA6 (2) présente un comportement rhéologique identique aux PE et PE-GMA bien qu'il soit plus visqueux que ces polymères au-delà de 4 s^{-1} .

De plus, la Figure 40 traduit les différences d'élasticité des matériaux à partir de leur première différence de contrainte normale mesurée par les études rhéologiques en Cône-plan. Les deux polyéthylènes apparaissent comme étant les plus élastiques suivis par le PA6. Par conséquent, ces résultats confirment que les matériaux employés présentent un contraste au niveau de leurs propriétés rhéologiques. Ce qui influencera certainement leur comportement final dans le procédé de coextrusion.

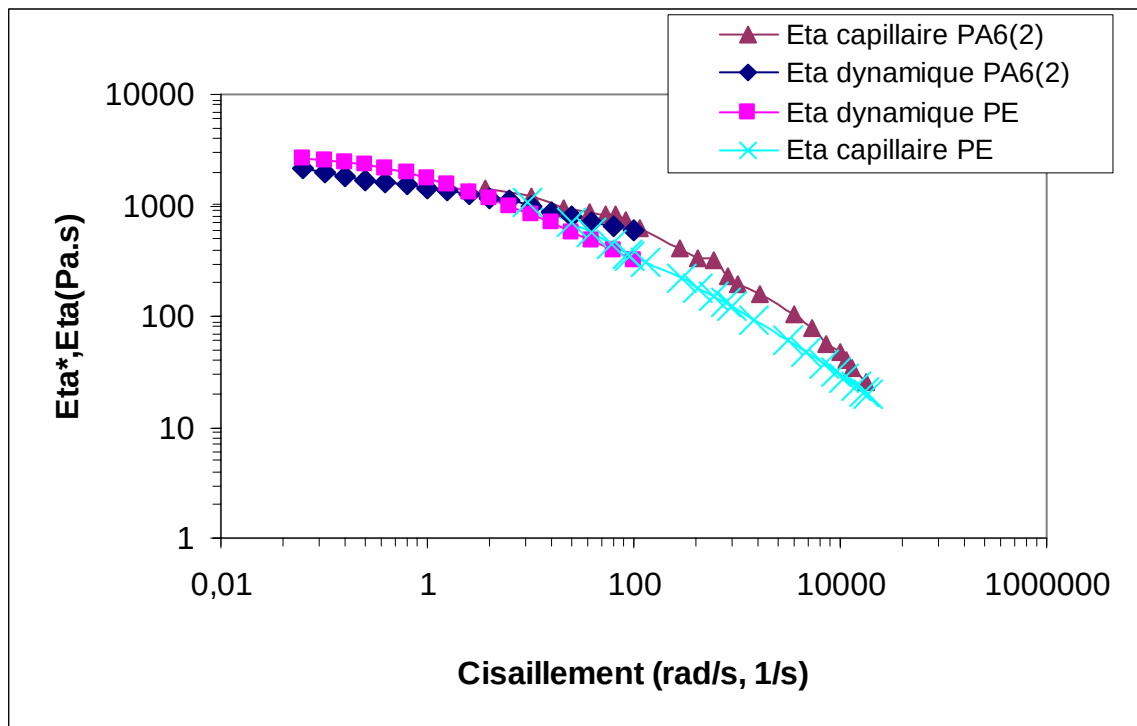


Figure 39 : Comparaison des modules de viscosités dynamique complexe et viscosité capillaire après correction de Bagley, en fonction de la fréquence ou du taux de cisaillement corrigé des PE et PA6 (2) à $T=240^{\circ}\text{C}$.

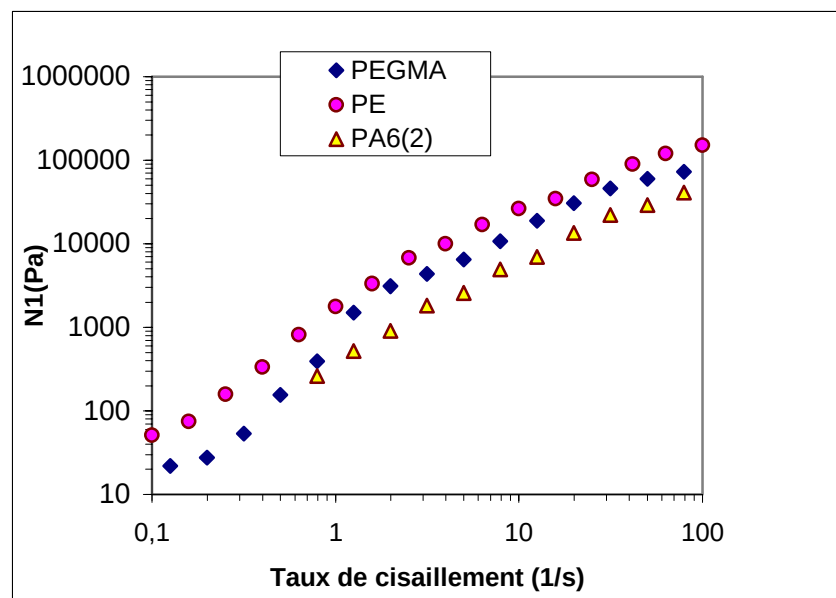


Figure 40 : Comparaison des premières différences de contraintes normales en fonction du taux de cisaillement pour les PE, PE-GMA et PA6 (2) à $T=240^{\circ}\text{C}$.

Par ailleurs, des mélanges de PE avec 5 et 20% PE-GMA ont été préparés par extrusion bivis afin de sonder l'influence du taux de compatibilisant sur la stabilité des écoulements multicouches (Cf. partie D). Ces mélanges sont complètement compatibles. Ceci a été

confirmé à la fois par les micrographies MEB où aucune signature de morphologie nodulaire/fibrillaire/co-continue n'a été observée. Il est important de noter également que les courbes maîtresses G' en fonction G'' à différents pourcentages de ces mélanges ont été tout à fait superposables (malgré que ce résultat n'est pas une condition suffisante pour confirmer une telle miscibilité. La Figure 41 présente un exemple de comparaison entre les courbes d'écoulement à 240°C de ces mélanges avec leurs constituants. Nous remarquons ainsi que le PE-GMA, à faible pourcentage, présente peu d'influence sur le comportement final du mélange. Ainsi, le comportement de ce dernier reste gouverné par celui du PE notamment pour les grands cisaillements et avec une pseudoplasticité beaucoup plus prononcée après mélange.

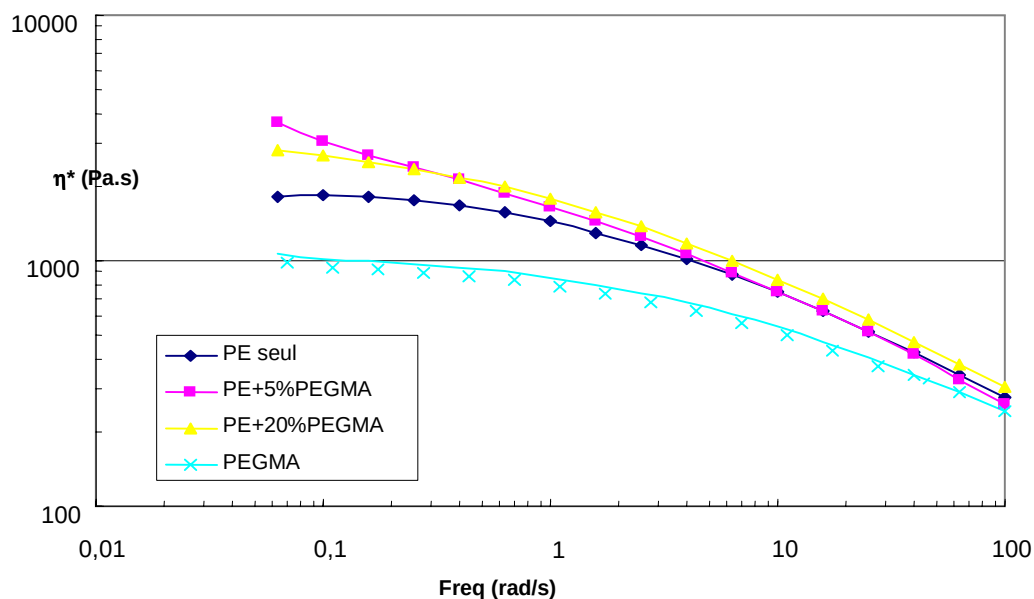


Figure 41 : Comparaison des courbes d'écoulement à $T=240^{\circ}\text{C}$ des mélanges PE+5%PE-GMA, PE+20%PE-GMA et leurs constituants PE et PE-GMA.

4.1.2. Evaluation des viscosités à cisaillement nul et temps de relaxation

Il convient de remarquer qu'un test dynamique à une pulsation ω est équivalent à une expérience transitoire pendant un temps $t = 1/\omega$, c'est le principe de loi miroir de Glissle valable généralement pour les polymères non chargés. C'est pourquoi ω est assimilé à une fréquence et que le terme fréquence sera employé plutôt que pulsation. Ainsi, dans l'analyse de nos expériences, les temps caractéristiques seront donnés par l'inverse des valeurs de ω correspondantes [Ferry et al.1980]. L'objectif de ce paragraphe est d'obtenir, outre que les viscosités newtoniennes, une estimation des temps de relaxation associés aux différents matériaux utilisés. Il est important de noter que ces matériaux sont polydisperses. Ce qui élargit fortement la distribution des temps de relaxation et on ne peut pas déterminer un temps de reptation unique directement à partir des valeurs rhéologiques, puisque chaque longueur de chaîne possède son propre spectre de temps de relaxation.

Il existe plusieurs approches de détermination de ces temps de relaxation :

- temps λ_{Carreau} -donné par la loi de Carreau (Cf. plus loin)-,
- λ_w -déterminé par les pentes limites à fréquences nulles de G' et G'' -
- λ_0 -déterminé par les diagrammes Cole-Cole-.

Ces différents temps sont théoriquement équivalents (chose qui n'est pas forcément validée expérimentalement). Ces trois temps sont un «temps long» caractéristique de la relaxation de la chaîne sur toute sa longueur.

La [Figure 42](#) montre une représentation en coordonnées linéaires de $\eta''(\omega)$ en fonction du $\eta'(\omega)$ (représentation de Cole-Cole). Ce diagramme présente, hormis pour le PA6 (1), une allure typique en arc en cercle dans la zone terminale pour les polymères PE, PE-GMA et PA6 (2). Cette représentation définit les trois paramètres suivants :

- (1) la viscosité de cisaillement nulle η_0 correspond au point d'intersection du demi cercle et l'axes d'abscisses.
- (2) λ_0 , le temps de relaxation correspondant à la fréquence lorsque η'' est maximale ($\lambda_0 = 1/\omega$).
- (3) et enfin le coefficient β représente l'angle entre la droite du diamètre et la droite passant par l'origine du cercle. $\beta = h\pi/2$ où h caractérise la largeur de distribution des temps de relaxation. Par conséquent η^* est définie comme l'équation 43 suivante :

$\eta^* = \frac{\eta_0}{1 + (i\omega\lambda_0)^{1-\beta}}$	Équation 43
--	-------------

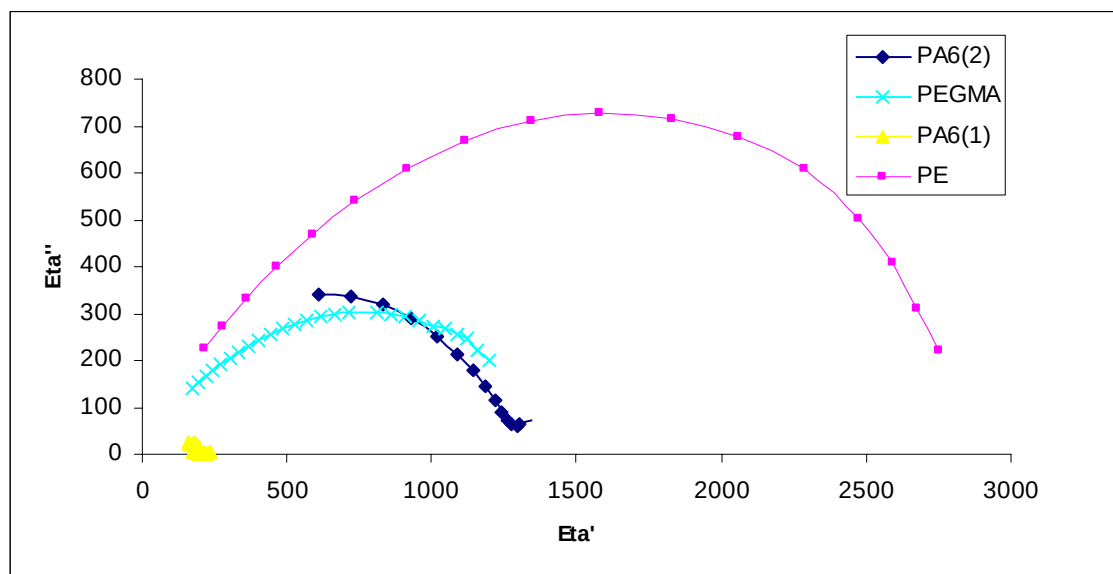


Figure 42 : Représentation Cole-Cole à 240°C pour les matériaux étudiés

Le [tableau 14](#) récapitule les valeurs des temps de relaxation et viscosités à cisaillement nul à 240°C, pour les différents matériaux. Les valeurs de viscosités obtenues sont plus au moins cohérentes avec celles trouvées précédemment au [tableau 13](#) à partir des courbes maîtresses.

Températures (°C)		240
η_0 (Pa.s)	PE-GMA	1490
	PA6 (1)	non déterminée
	PE	2900
	PA6 (2)	1470
Temps de relaxation λ_0 (s)	PE-GMA	0,39
	PA6 (1)	non déterminée
	PE	0,79
	PA6 (2)	0.31

Tableau 14 : Viscosités newtonienne et temps de relaxation à 240°C obtenus par la représentation Cole-Cole.

Distribution de temps de relaxation proprement dite :

Fuchs [1996] définit un temps de relaxation plus faible par la loi : $\lambda_n = \eta_0/G_N^\circ$ et constate que le rapport λ_w / λ_n augmente avec l'indice de polymolécularité du matériau. Fuchs explique qu'en effet, compte tenu de la diversité des mouvements moléculaires possibles et des dimensions variées des chaînes dans les polymères polymoléculaires en particulier, il existe une distribution des temps terminaux du spectre. La caractérisation de cette distribution peut se faire par l'intermédiaire d'un «temps moyen court» $\lambda_n = \eta_0/G_N^\circ$ et d'un «temps moyen long» ou «temps moyen en poids» $\lambda_w = \eta_0 / J_e^\circ$ (J_e° est la complaisance élastique d'équilibre et reflète l'élasticité résiduelle interne de macromolécule due à l'existence d'une configuration d'équilibre en pelote dans des conditions données de températures).

Le rapport de ces deux temps est une bonne indication de la largeur de distribution. Cependant il faut manipuler ces temps avec précaution en faisant attention à la signification physique qu'on leur prête. En effet, il existe une différence entre les temps définis théoriquement par le modèle de reptation et ceux qu'on mesure à partir d'essais de rhéologie. La théorie de De Gennes est valable dans un environnement fixe autour de la chaîne, ce qui revient à dire qu'il y a beaucoup d'enchevêtrements autour d'elle. Si ce n'est pas le cas, la relaxation de la chaîne devient différente. Et notamment pour un polymère polymoléculaire, les mouvements sont très complexes et toutes les chaînes ne vont pas relaxer de la même façon.

Détermination du temps de relaxation longs par le croisement des pentes limites à fréquence nulle

Un temps de relaxation terminal λ_w peut être défini en considérant les limites des courbes G' et G'' quand ω tend vers 0. Le temps de relaxation terminal λ_w est bien un «temps long»; en effet il est défini par les tangentes quand ω tend vers 0, et ω très petit représente bien un temps long.

Ainsi dans les courbes relatives à nos matériaux, G'' présente bien une tangente dont la pente est proche de 1; en revanche, la pente relative à G' est bien plus faible que 2 (2-h). Si on veut déterminer expérimentalement λ_w et J_e° sur notre matériau il faudrait alors réaliser des essais de fluage pour atteindre des fréquences plus basses.

Fuchs [1996] constate que pour des polymères polymoléculaires le temps de relaxation terminal qu'il note τ_w donné par la loi $\tau_w = \eta_0 J_e^\circ$ est très proche du temps τ_0 le plus long du spectre de relaxation. Ceci est rassurant et prouve bien que ces deux méthodes conduisent au même temps de relaxation «long» et nous pouvons nous contenter des temps de relaxations τ_0 déterminés à partir des représentations Cole-Cole.

Détermination des temps de relaxation λ_{Maxwell} du modèle de Maxwell

Pour déterminer le temps de relaxation λ relatif au modèle de Maxwell à partir des courbes expérimentales, on relève la fréquence correspondant au croisement des courbes G' et G'' . Ainsi, pour chaque température, les temps caractéristiques $\lambda_{\text{Maxwell}}(s)$ sont l'inverse des fréquences données par l'abscisse des courbes. Ils correspondent également au temps de relaxation en nombre associé au mouvement des chaînes les plus courtes. Les résultats obtenus à partir des essais présentés précédemment sont reportés dans le [tableau 15](#).

matériau	Fréquence de croisement rad/s	temps de relaxation λ_{Maxwell} (ms)
PE	47,5	21
PE-GMA	66,76	14
PA6 (1)	-	non obtenu par cette méthode
PA6 (2)	-	non obtenu par cette méthode

Tableau 15 : Temps caractéristiques λ_n du modèle de Maxwell à 240°C

Nous remarquons au passage que ω_c , et par conséquent les temps de relaxations en nombre, dépendent de la masse moyenne en poids et de la polymolécularité, par exemple ω_c diminue avec l'augmentation de la masse passant des PE, PE-GMA au PA6.

Dans le cas du PA6, il est difficile d'évaluer les λ_n . En effet, la gamme de fréquence balayée et obtenue par les courbes maîtresses n'est pas suffisante pour obtenir l'ensemble de la zone terminale. L'intersection des modules G' et G'' à 240°C pour le PA6 (1) et PA6 (2) intervient pour des fréquences supérieures à 100 rad/s. λ_n est donc largement inférieur à 1 ms. Néanmoins, on peut calculer ce «temps court» à une température de 240 °C par l'expression $\lambda_n = \eta_0 / G_N^\circ$. Le module au plateau du PA6 est de l'ordre de 1,9 MPa, et $M_e = 1980 \text{ g/mol}$ [Fetters, 1996] et les viscosités newtoniennes ont été déduites précédemment à partir des [tableaux 14 et 15](#). On obtient alors respectivement un τ_n de 0,16 ms pour le PA6 (1) et 0,7 ms pour le PA6 (2). Ce qui est très faible et très différent des temps les plus longs de notre spectre.

En s'appuyant sur les travaux de Mead (1994), le logiciel *RSI Orchestrator* associé au rhéomètre permet de calculer le spectre de relaxation $H(\lambda)$ d'un essai à partir du module complexe en effectuant une étape de régularisation :

$G^*(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \frac{i\omega\lambda}{1+i\omega\lambda} d\lambda \Rightarrow H(\lambda)$	Équation 44
---	-------------

Notons que la plage de temps de relaxation est liée à celle des fréquence de l'essai mais cette première est plus large afin d'obtenir un meilleur ajustement des données numériques et de minimiser les problèmes aux conditions limites.

La Figure 43 donne, en exemple, une comparaison des spectres de relaxation $H(\lambda)$ du PE et PE-GMA. Nous constatons une distribution continue des temps de relaxation avec une contribution relative à leur polymolécularité. Etant donné la plage de fréquence peu étendue et le caractère polymoléculaire de notre matériau, il n'est alors pas évident de déterminer ici graphiquement le temps de relaxation terminal τ_0 le plus long du spectre. Nous remarquons également la contribution des fonctions greffées dans le PE-GMA au-delà de 10s contrairement au PE seul.

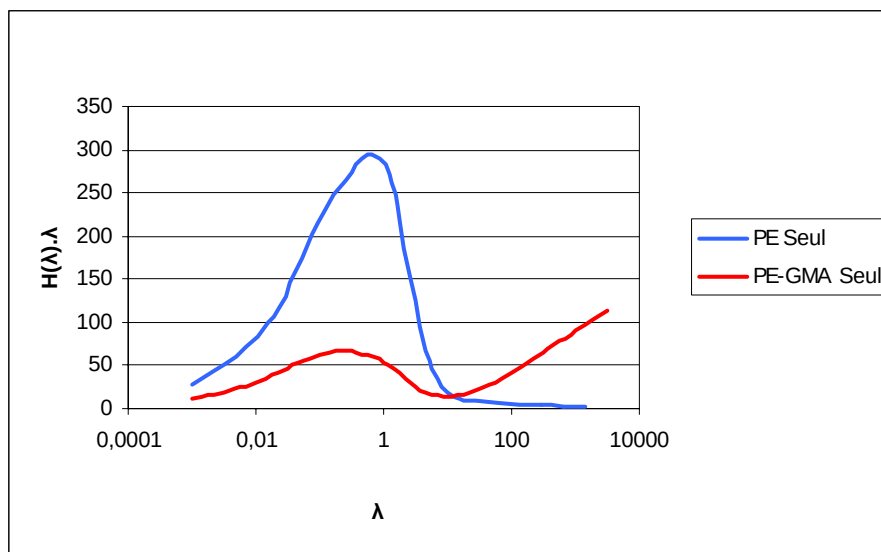


Figure 43 : Comparaison des spectres de relaxation à 240°C du PE et PE-GMA.

4.1.3 Choix et identification des paramètres d'une loi de comportement des produits utilisés :

4.1.3.1. Fluides de Carreau-Yasuda

Le modèle de Yasuda et Carreau [Carreau, 1972 ; Bird, 1987] décrit le comportement newtonien généralisé des polymères.

L'équation de Carreau appliquée à un cisaillement donne l'expression de la viscosité η sous la forme :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 [1 + (k \dot{\gamma})^a]^{(m-1)/a}$$

Équation 45

avec η_0 (T) la viscosité newtonienne, k le temps caractéristique de transition entre le régime newtonien et le régime pseudo-plastique, (a) un paramètre indiquant la courbure de cette transition et dépendant de la polymolécularité du matériau et m l'indice d'écoulement compris entre 0 et 1.

Cela traduit qu'aux faibles taux de cisaillement, la viscosité tend vers η_0 . Cette viscosité limite caractérisant le frottement moléculaire est indépendante du taux de cisaillement. Ce paramètre basse fréquence est obtenu dans des conditions où chaque molécule s'est relaxée c'est-à-dire chaque molécule s'est déplacée dans son environnement, renouvelant ainsi entièrement sa configuration. Quant aux forts taux de cisaillement, cette viscosité suit une loi de puissance. On parle alors de comportement rhéofluidifiant. L'abscisse du point de croisement des asymptotes définies aux taux de cisaillement limites donne alors la condition $d\gamma/dt = 1/\lambda$ et permet ainsi de définir le temps de relaxation de la loi de Carreau $\lambda_{\text{Carreau}}(T)$.

Les coefficients de la loi pour les différents matériaux sont présentés à titre d'illustration à 240°C dans le [tableau 16](#):

polymère	modèle
PA6 (1)	542,5
PA6 (2)	$\eta(\dot{\gamma}) = 3411,4[1 + (0,138\dot{\gamma})^{0,223}]^{(0,6167-1)/0,223}$
PE	$\eta(\dot{\gamma}) = 3086,4[1 + (1,5122\dot{\gamma})^{0,6498}]^{(0,5546-1)/0,6498}$
PE-GMA	$\eta(\dot{\gamma}) = 1370[1 + (0,4\dot{\gamma})^{0,5984}]^{(0,5269-1)/0,5984}$

Tableau 16 : Coefficients de la loi de Yasuda Carreau des quatre matériaux de l'étude.

4.1.3.2. Fluides de White Metzner

La loi de comportement de White Metzner décrit le comportement viscoélastique du matériau. Le choix de ce modèle prend issu des résultats réalistes des travaux de l'équipe du CEMEF où il était retenu pour modéliser les écoulements de coextrusion avec une meilleure adaptation à leur méthode de résolution.

Ce modèle suppose que d'une façon similaire à la viscosité, le temps de relaxation est lui aussi une fonction du taux de cisaillement suivant la loi de Yasuda Carreau avec :

$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0[1 + (l\dot{\gamma})^a]^{(m-1)/a}$ $\lambda(\dot{\gamma}) = \lambda_0[1 + (l\dot{\gamma})^b]^{(n-1)/b}$	Équation 46
---	-------------

où λ_0 est le temps de relaxation du plateau à cisaillement nul. l et b permettent de décrire la transition entre le comportement plateau à faible cisaillement du temps de relaxation et celui où il décroît avec une loi de puissance à hauts gradients de cisaillement. Le temps de relaxation en fonction du cisaillement pourrait être déterminé par l'expression suivante :

$\lambda = \frac{G'}{\omega G''}$ à partir des données des courbes maîtresses des différents matériaux. La [Figure 44](#) présente une illustration de son évolution en fonction du taux de cisaillement à une température de 240°C. Nous remarquons que ces courbes ne présentent pas d'amorce de plateau dans la fenêtre des mesures expérimentales et les valeurs de λ_0 sont peut être sur réalistes en les comparant par rapport aux temps de relaxation (temps longs) obtenues dans les paragraphes précédents.

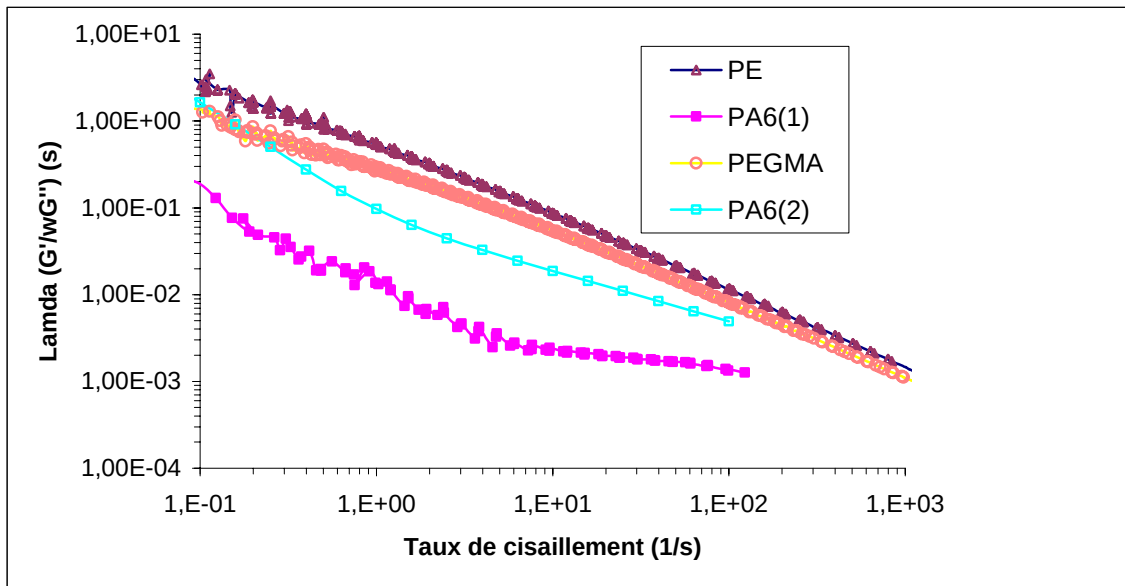


Figure 44 : Courbes maîtresses à 240°C du temps de relaxation déduit du modèle de White Metzner des PE, PE-GMA, PA6 (1) et PA6 (2) en fonction du taux de cisaillement.

Les valeurs théoriques de l'équation 68 concernant le temps de relaxation sont ainsi obtenues par corrélation des précédentes courbes expérimentales pour être utilisées par la suite pour l'élaboration des cartes de stabilités théoriques par le programme DECLIC (Description des Ecoulements Laminaires et des Instabilités de Coextrusion). Par ailleurs, et conscient que ces paramètres dépendent également de la température, les énergies d'activation des différents matériaux ont été également intégrées respectant une loi d'Arrhenius. Elles sont respectivement de l'ordre de 45; 52 ; 53 et 56 kJ/mol pour les PA6 (1) ; PA6(2) ; PE et le PE-GMA.

4.1.4. Etude de la stabilité thermique des matériaux utilisés

Cas du PE-GMA

Il s'agit de vérifier la stabilité thermique dans le temps du PE-GMA à une température constante à 1rad/s et sous azote. La Figure 45 montre que sous air, le module de conservation du PE-GMA présente une augmentation remarquable quelque soit la température (230°C, 240°C et 250°C). Cette augmentation de module caractérise l'évolution des réactions d'auto réticulation qui se manifestent sous air.

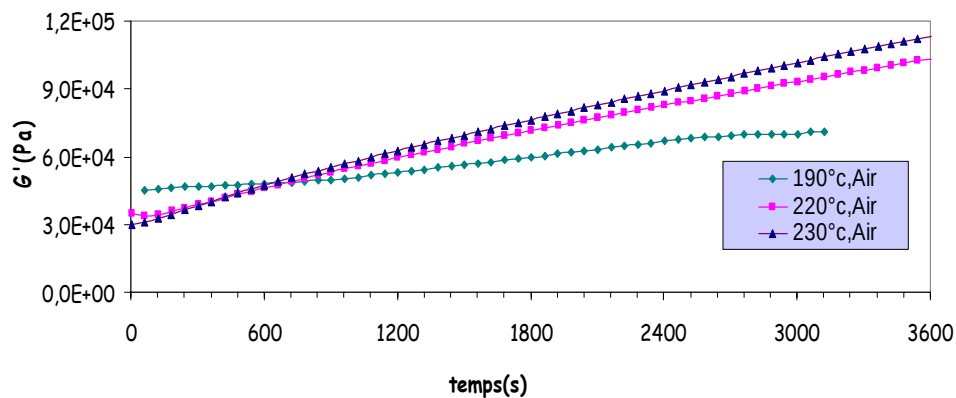


Figure 45 : Evolution du module de conservation G' en fonction du temps du PE-GMA en présence d'air à différentes températures ($\omega=100$ rad/s, déformation=5 %, temps= 1 heure)

Afin de découpler l'influence des paramètres liés au cisaillement et à l'environnement sur la stabilité du PE-GMA, des études rhéologiques ont été menées et elles sont illustrées par les Figures 46 et 47 :

- La Figure 46 montre qu'entre 230°C et 240 °C, le PE-GMA sous atmosphère inerte est très stable à faible cisaillement. En revanche, à partir de 250 °C, nous constatons une élévation du module de conservation G' . Cet accroissement n'est pas aussi rapide que celui observé sous air.
- La Figure 47 illustre une comparaison de la tenue en thermique du Lotader® à une température de 250°C pour deux taux de cisaillement différents. Nous notons que cette évolution croissante de G' est d'autant plus élevée que la fréquence est élevée. En effet, nous pouvons transposer dans le procédé de coextrusion où des cisaillements importants favoriseraient l'auto-échauffement de la matière, par dissipation visqueuse, et contribueraient ainsi l'ouverture des cycles époxydes des groupements GMA et favorisant ainsi l'auto-réticulation du PE-GMA.

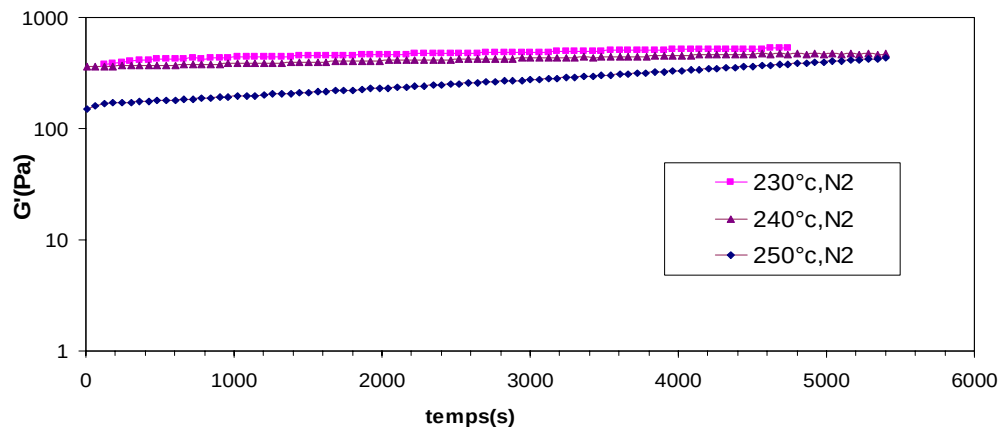


Figure 46 : Évolution du module de conservation en fonction du temps du PE-GMA à différentes températures 230°C, 240°C, 250°C, 1rad/s, 5% en déformation sous azote

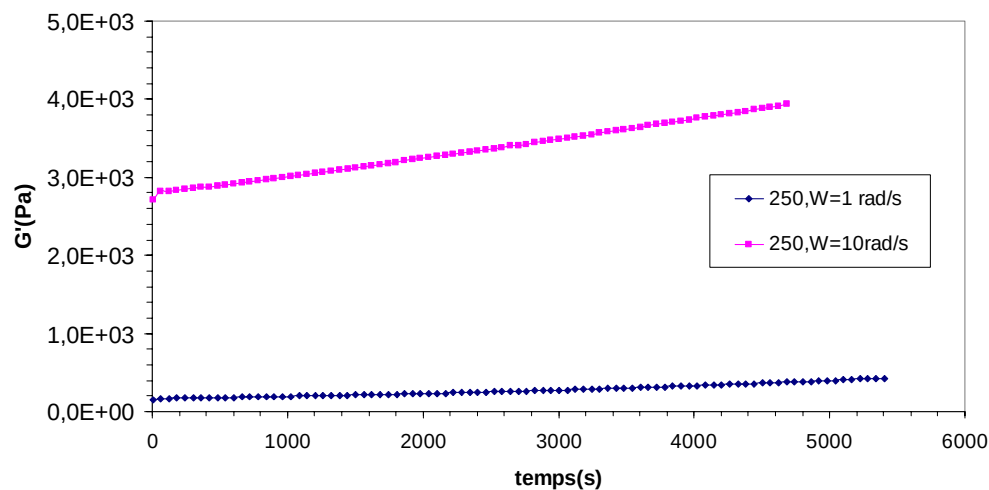


Figure 47 : Evolution du module de conservation G' en fonction du temps pour le PE-GMA en présence d'azote à $T=250^{\circ}\text{C}$ et pour deux cisaillements différents ($\omega_1=1\text{rad/s}$, $\omega_2=10\text{rad/s}$, déformation=5 %).

Les présents résultats prouvent qu'on peut contrôler le phénomène d'auto-réticulation sous atmosphère inerte jusqu'à une température de 250 °C et sous des faibles cisaillements afin d'éviter les effets secondaires de l'auto-échauffement. En effet, les hauts cisaillements dans le procédé de coextrusion par exemple favorisent l'auto-réticulation du PE-GMA sous l'effet de l'auto-échauffement apporté à la matière. Par conséquent, cette réaction sera limitée et on peut la considérer négligeable dans les conditions suivantes gouvernant notre étude rhéologique :

- A des températures inférieures à 250°C.
- Sous atmosphère d'azote (On utilise un azote U où on contrôle les traces d'humidité).
- Avec de faibles cisaillement.

Cas du PA6 (1)

L'étude de l'influence de la température sur le comportement rhéologique du PA6 (1) a montrée la stabilité thermique du polyamide 6 dans la plage de température 230°C et 250°C (Figure 48).

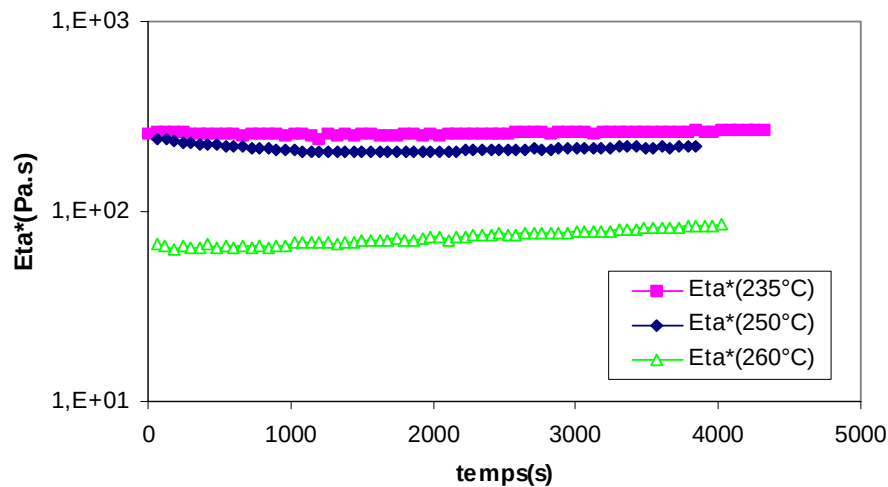


Figure 48: Évolution d' Eta^* du PA6 (1) en fonction du temps à différentes température, 1rad/s et 5% en déformation sous azote

D'autre part, le suivi de l'évolution des modules de conservation, de perte et de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence a montré que le comportement du PA6 (1) est similaire (comportement newtonien) à 240°C et 250°C avec une légère baisse des modules à 250°C ce qui est évident pour un comportement à haute température (Figure 49).

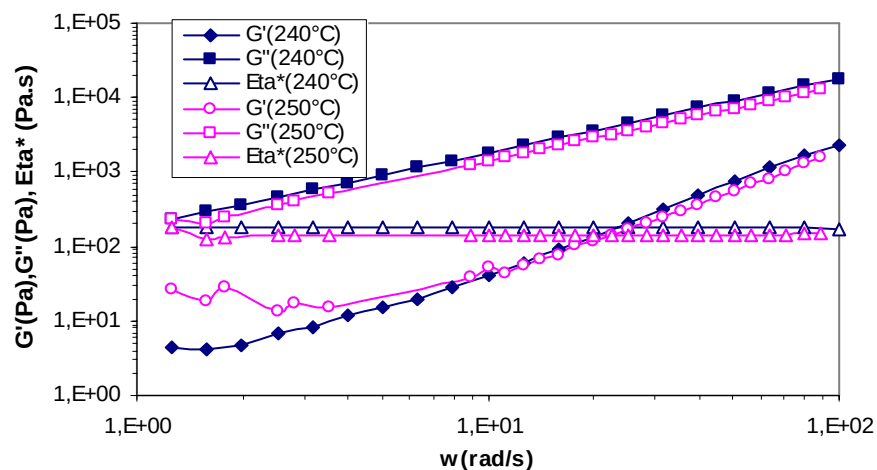


Figure 49 : Évolution de G' , G'' et Eta^* du PA6 (1) en fonction de la fréquence à différentes température et à 5% en déformation

Par ailleurs, la Figure 50 montre bien la grande stabilité du PA6 (1) en présence d'azote à 240°C. La faible chute remarquée au début a pour origine la stabilité de la consigne en

température. Par contre, les chaînes de PA6 (1) sont très sensibles à l'oxydation sous air ce qui nécessite une étude sous atmosphère inerte.

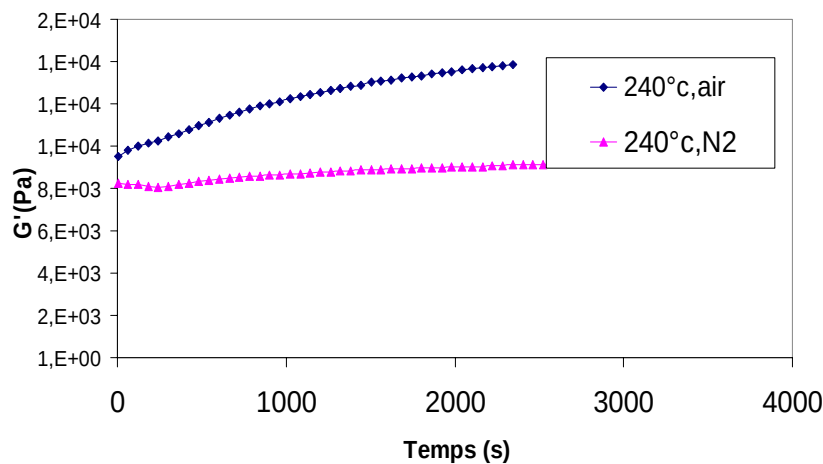


Figure 50 : Evolution du module de conservation en fonction du temps pour le PA6 (1) en présence d'air et d'azote à $T=240^\circ\text{C}$ (déformation= 5 %, $T=1$ heure, $w=100$ rad/s)

Conclusion partielle:

- ❖ L'évaluation des temps caractéristiques et la distribution de temps de relaxation par la spectrométrie mécanique dynamique confirment d'une part la différence de structure et en particulier leur polymolécularité. D'autre part, cette caractérisation fine confirme également la corrélation structure /propriétés rhéologiques. Ainsi, cette étude a permis en particulier dévaluer les valeurs des temps de relaxation qui sont un point clef pour maîtriser l'interdiffusion des polymères.
- ❖ Les propriétés rhéologiques des matériaux PE, PE-GMA seuls ainsi que leurs mélanges ont été investiguées par rhéométrie dynamique. Les courbes d'écoulements de ces matériaux ont été comparées par la suite aux PA6 (1) et PA6 (2). Nous notons en particulier la caractère Newtonien du PA6 (1) comparé aux autres matériaux PE, PE-GMA et le PA6 (2) qui sont plutôt pseudoplastiques. Le PA6 (2) présente un comportement rhéologique identique aux PE et PE-GMA. Par ailleurs, et conscient que les paramètres rhéologiques dépendent également de la température, les énergies d'activation ont été également évaluées à partir de la construction des courbes maîtresses.
- ❖ Les paramètres des lois de comportements (Carreau-Yasuda et White Metzner) des différents matériaux de l'étude ont été également identifiés et déterminés pour mener à bien les études de simulation dans la partie D. Les valeurs théoriques concernant le temps de relaxation sont ainsi obtenues par corrélation des courbes expérimentales pour être utilisées par la suite pour l'élaboration des cartes de stabilités théoriques du procédé de coextrusion.
- ❖ Les différences d'élasticité des matériaux à partir de leur première différence de contrainte normale ont été mesurées par les études rhéologiques en Cône-plan. Les deux

polyéthylènes apparaissent comme étant les plus élastiques suivis par le PA6. Par conséquent, ces résultats confirment que les matériaux employés présentent un contraste au niveau de leurs propriétés rhéologiques.

- ❖ L'étude préliminaire de la stabilité thermique des matériaux par l'outil rhéologique suggère que toutes les analyses à l'état fondu doivent être effectuées sous atmosphère inerte. En effet, le PA6 est très sensible à l'oxydation et à l'hydrolyse sous air, par contre il est stable sous atmosphère inerte aussi bien en cisaillement qu'en température. L'étude de la tenue en température du Lotader a permis de mettre en évidence le phénomène d'auto-réticulation des groupes époxyde. Cette réaction peut être évitée si on travaille dans les conditions suivantes :

- ❖ A des températures inférieures à 250°C.
- ❖ Sous atmosphère inerte (On utilisera un azote U où les traces d'humidités sont faibles).
- ❖ Sous faibles cisaillements.

Pour palier ces différents problèmes (auto-réticulation du PE-GMA et la sensibilité du PA6 à la dégradation à hautes température), la mise en œuvre des multicouches à base de ces deux polymère doit être réalisée à des températures inférieures à 250 °C : Dans ce contexte, l'auto-réticulation éventuelle du PE-GMA sera liée au facteur d'auto-échauffement puisque les procédés d'extrusion, coextrusion sont sous hauts gradients de cisaillement.

Enfin, l'étude de la stabilité thermique de nos échantillons permet de travailler dans des conditions expérimentales (Température, environnement) qui n'altèrent pas leur structure lors de l'étude rhéologique et dans le procédé.

4.1.5. Etude des défauts d'extrusion par rhéologie capillaire

L'objectif de cette partie est la détermination des valeurs critiques (contraintes, cisaillement) d'apparition des défauts d'extrusion monocouches à partir des résultats de la rhéologie capillaire. Pour ce faire, les extrudats de polymères ont été collectés, après mesures rhéologique dans le rhéomètre capillaire et examinés après solidification, à l'aide d'un microscope équipé d'une caméra Zeiss afin d'évaluer la transition stable/instable à partir des irrégularités de surface (peau de requin et rupture d'extrudât). Il est important de noter que le mécanisme d'apparition des instabilités d'extrusion, comme c'est amplement décrit par [Agassant J.F et al. \[1996\]](#), n'ont rien avoir à priori avec les instabilités de coextrusion. Néanmoins, l'objectif ici est surtout d'évaluer les paramètres critiques de l'apparition des dits défauts monocouches qu'on peut les nommer également défauts intrinsèques.

Comme présenté dans la [Figure 51](#), les extrudats étaient réguliers et de surface lisse aux faibles contraintes de cisaillement (i.e. faibles débits). Aux contraintes de cisaillement plus élevées et pour des rapports L/D petits, des irrégularités de surface ont été par contre observées. Aux contraintes encore plus importantes, des extrudats complètement distordus ont été obtenus surtout pour les deux polyéthylènes (Polymères ramifiés). En effet, la transition stable/instable du PE a été observée pour des contraintes de cisaillement à la paroi de 136-142 kPa, à comparer avec 400kPa pour le PA6. Les différents paramètres critiques sont récapitulés dans le [Tableau 17](#). Les valeurs élevées de contraintes critiques de cisaillement et

le comportement linéaire avec le cisaillement observés pour les PE et PE-GMA peuvent être expliqués par la présence des fonctions GMA ainsi que par la contribution de ramifications facilitant les phénomènes de lubrification (Agassant J.F et al. [1996]).

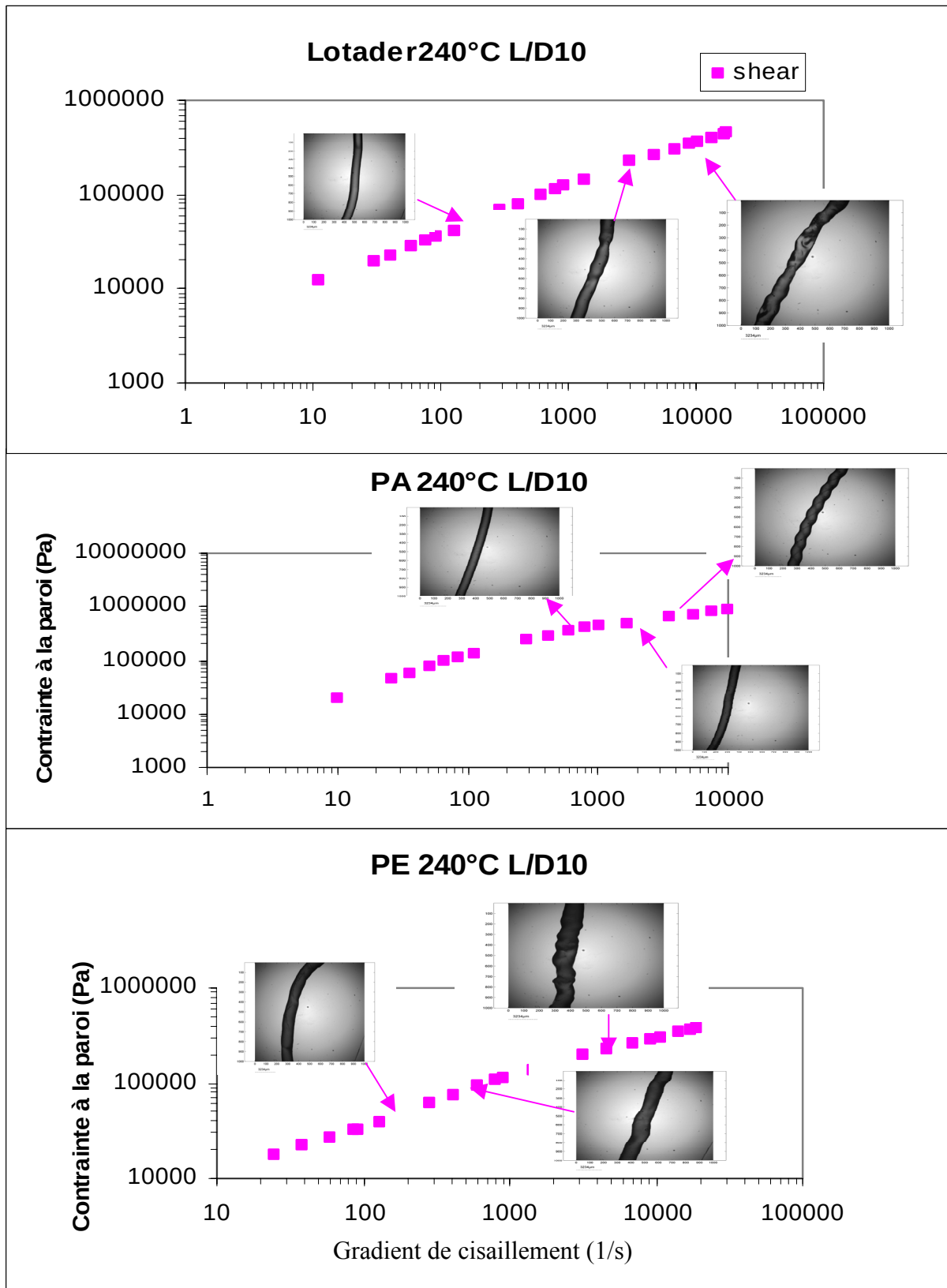


Figure 51 : Exemple de courbe d'écoulement (Contrainte en fonction du taux de cisaillement) obtenue pour les différents polymères à partir de l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent, avec quelques micrographies d'extrudats illustrant la transition stable/instable

	PE	PE-GMA	PA6 (2)
Taux de cisaillement critique (s^{-1})	1000	5000	4926
Contrainte critique de cisaillement à la paroi (Pa)	115 810	304 710	795 430
Débit volumique (cm^3/s)	459,46 (1654kg/h)	2300,37 (8281kg/h)	1900 (6840 kg/h)

Tableau 17: Valeurs critiques obtenus expérimentalement pour une transition stable/instable

Remarque : il est important de noter que les résultats ont été obtenus grâce à l'utilisation d'un rhéomètre capillaire à filière à jonc. Il serait judicieux de travailler dans le futur sur un rhéomètre à filière plate. Toutefois, nous présenterons dans la première partie de l'étude expérimentale des instabilités (partie D du manuscrit), une démarche pour investiguer si les instabilités de coextrusion multicouches peuvent être générées dans les conditions critiques d'apparition des défauts monocouches. Nous sommes tout à fait conscient que le mécanisme d'apparition des instabilités d'extrusion des polymères seuls n'ont rien avoir à priori avec les instabilités de coextrusion. Néanmoins, l'objectif ici est surtout d'évaluer si les paramètres critiques de l'apparition des dits défauts monocouches peuvent être similaire (ou non) à ceux des multicouches.

5. Conclusion de la partie B

L'objectif de cette partie était double : dans un premier temps présenter les différentes techniques d'analyses en amont des matériaux utilisés et dans un second temps de faire une corrélation entre les propriétés structurales des matériaux utilisés et les conditions du procédé. Cette partie permet également de présenter les autres techniques rhéologiques et de mesure permettant de mettre en exergue le contraste entre les différentes propriétés rhéologiques des matériaux de l'étude.

Nous nous sommes attelés à la mise en avant d'une caractérisation fine des propriétés des matériaux utilisés, ainsi :

- ❖ L'étude physico-chimique a permis d'accéder aux masses molaires et à leur distribution, ainsi que de mettre en évidence la présence de ramifications dans les polyoléfinés. Ces grandeurs ont une influence directe sur le comportement rhéologique des matériaux. En outre, la connaissance de ces paramètres nous aide à prédire leur influence sur les mécanismes diffusionnels, réactionnels, et de dégradation.

- ❖ L'étude thermique nous a permis de suivre les transformations physiques de nos matériaux bruts, ainsi que l'influence des vitesses de chauffe et de refroidissement sur les différentes cinétiques de fusion et de cristallisation. Leur connaissance est nécessaire pour définir un cycle de coextrusion. Dans le cas des mélanges réactifs PE-GMA/ PA6 50/50, la DSC nous a donné des informations sur les phénomènes de réactivité des systèmes. Nous avons pu déterminer ainsi le taux des chaînes greffées de PA6 sur le PE-GMA. Quant au ce dernier seul, nous avons remarqué qu'il présente un changement de ligne de base à partir de 250°C, ce qui est la signature et fortiori un début d'auto-réticulation des groupes époxydes. La réactivité de ces systèmes sera amplement analysée par la suite.
- ❖ Les analyses thermogravimétriques ont permis de mettre en évidence des phénomènes de dégradation des matériaux. Les polyoléfines présentent ainsi un mécanisme de dégradation qui favorise en premier lieu l'élimination des groupements latéraux (ramifications). Nous constatons l'importance de la mise en œuvre (et les études théoriques visant l'étude des phénomènes comme l'interdiffusion et la réaction) des matériaux en milieu inerte surtout pour le PA. En outre, la mise en présence et la détermination des taux d'impuretés résiduelles telles que les monomères, demeurent nécessaires pour une bonne compréhension des mécanismes aux interfaces dans le coextrusion des multicouches. Les résultats de la dégradation seront confrontés avec ceux de la tenue thermique des matériaux dans la partie suivante.
- ❖ Les résultats obtenus en MFI montrent que le PA6 (1) est très fluide par rapport aux autres matériaux. En revanche, les produits à base de PE, PE-GMA et le PA6 (2) semblent être très visqueux et compatibles avec des grades type extrusion. Les indices de fluidité se corréleront avec les propriétés macromoléculaires des différents matériaux.

En outre, l'étude rhéologique des matériaux permet d'extraire les conclusions suivantes :

- ❖ L'évaluation des temps caractéristiques et la distribution de temps de relaxation par la spectrométrie mécanique dynamique confirment d'une part la différence de structure et en particulier leur polymolécularité. D'autre part, cette caractérisation fine confirme également la corrélation structure /propriétés rhéologiques. Ainsi, cette étude a permis en particulier dévaluer les valeurs des temps de relaxation qui sont un point clef pour maîtriser l'interdiffusion des polymères.
- ❖ Les propriétés rhéologiques des matériaux PE, PE-GMA seuls ainsi que leurs mélanges ont été investiguées par rhéométrie dynamique. Les courbes d'écoulements de ces matériaux ont été comparées par la suite aux PA6 (1) et PA6 (2). Nous notons en particulier la caractère Maxwellien du PA6 (1) comparé aux autres matériaux PE, PE-GMA et le PA6 (2) qui sont plutôt pseudoplastiques. Le PA6 (2) présente un comportement rhéologique identique aux PE et PE-GMA. Par ailleurs, et conscient que les paramètres rhéologiques dépendent également de la température, les énergies d'activation ont été également évaluées à partir de la construction des courbes maîtresses.
- ❖ Les paramètres des lois de comportements (Carreau-Yasuda et White Metzner) des différents matériaux de l'étude ont été également identifiés et déterminés pour mener à

bien les études de simulation dans la partie D. Les valeurs théoriques concernant le temps de relaxation sont ainsi obtenues par corrélation des courbes expérimentales pour être utilisées par la suite pour l'élaboration des cartes de stabilités théoriques du procédé de coextrusion.

- ❖ Les différences d'élasticité des matériaux à partir de leur première différence de contrainte normale ont été mesurées par les études rhéologiques en Cône-plan. Les deux polyéthylènes apparaissent comme étant les plus élastiques suivis par le PA6. Par conséquent, ces résultats confirment que les matériaux employés présentent un contraste au niveau de leurs propriétés rhéologiques.
- ❖ L'étude préliminaire de la stabilité thermique des matériaux par l'outil rhéologique suggère que toutes les analyses à l'état fondu doivent être effectuées sous atmosphère inerte. En effet, le PA6 est très sensible à l'oxydation et à l'hydrolyse sous air, par contre il est stable sous atmosphère inerte aussi bien en cisaillement qu'en température. L'étude de la tenue en température du Lotader a permis de mettre en évidence le phénomène d'auto-réticulation des groupes époxyde. Cette réaction peut être évitée si on travaille dans les conditions suivantes :
 - ❖ A des températures inférieures à 250°C.
 - ❖ Sous atmosphère inerte (On utilisera un azote U où les traces d'humidités sont faibles).
 - ❖ Sous faibles cisaillements.

Pour palier ces différents problèmes (auto-réticulation du PE-GMA et la sensibilité du PA6 à la dégradation à hautes température), la mise en œuvre des multicouches à base de ces deux polymère doit être réalisée à des températures inférieures à 250 °C : Dans ce contexte, l'auto-réticulation éventuelle du PE-GMA sera liée au facteur d'auto-échauffement puisque les procédés d'extrusion, coextrusion sont sous hauts gradients de cisaillement.

Enfin, l'étude de la stabilité thermique de nos échantillons permet de travailler dans des conditions expérimentales (Température, environnement) qui n'altèrent pas leur structure lors de l'étude rhéologique et dans le procédé.

- ❖ Les propriétés rhéologiques des matériaux à hauts gradients de cisaillement ont été investiguées à l'aide d'un rhéomètre capillaire. Les corrections de Bagley et de Rabinowich ont été également effectuées. La règle de Cox-Merz a été vérifiée par la superposition des courbes dynamiques et capillaires. Des valeurs critiques (contraintes, cisaillement) d'apparition de défaut d'extrusion monocouches ont été évaluées à partir des résultats de la rhéologie capillaire. 🚧

Partie C :

Rhéologie aux interfaces des matériaux multicouches à base de polymères fonctionnels: Caractérisation des phénomènes d'interdiffusion/réaction aux interfaces

PARTIE C : RHEOLOGIE AUX INTERFACES DES MATERIAUX MULTICOUCHES A BASE DE POLYMERES FONCTIONNELS: CARACTERISATION DES PHENOMENES D'INTERDIFFUSION/REACTION AUX INTERFACES

1. Introduction et bibliographie

1.1. Mécanismes réactionnels mis en jeu

1.1.1. Réactions principales

1.1.2. Réactions secondaires

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des échantillons/sandwich et protocole expérimental

2.2. Préparation des mélanges modèles pour l'étude rhéocinétique

3. Résultats et discussion

3.1. Evaluation expérimentale de la tension interfaciale des systèmes utilisés

3.2. Spectrométrie mécanique dynamique/ rhéocinétique des mélanges réactifs

3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

3.4. Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

3.5. Rhéologie des systèmes bicouches

3.5.1. Influence de la température et de la fréquence de sollicitation

3.5.2. Influence du cisaillement

3.5.3. Influence du temps de contact

3.5.4. Influence du pré-cisaillement

3.5.5. Compétition diffusion et réaction

3.5.6. Modélisation

3.6. Propriétés viscoélastiques des systèmes multicouches à un nombre de couches et fraction volumique variables

3.6.1. Etude préliminaire : Influence de l'aire interfaciale

3.6.1.1. Comparaison du comportement rhéologique des Camemberts et Sandwichs

3.6.1.2. Comparaison du comportement rhéologique des mélanges et Sandwich

3.6.2. Propriétés viscoélastiques proprement dite des structures multicouches

3.7. Quantification de l'interphase par l'outil rhéologique et thermodynamique

3.8. Propriétés adhésives des systèmes bicouches

4. Conclusion générale de la partie C

1. Introduction et bibliographie

Les propriétés d'usage des multicouches de polymères étant fonction de leur morphologie, il est important de pouvoir maîtriser l'évolution de cette dernière au cours du procédé de mise en œuvre. La morphologie dépend dans ce cas essentiellement du nombre capillaire qui est inversement proportionnel à la tension interfaciale, du rapport des viscosités, de la cinétique de la réaction aux interfaces et de la cinématique de l'écoulement (cisaillement – élongation). De plus, la tension interfaciale entre deux polymères est un paramètre prédominant reliant les propriétés rhéologiques des matériaux multiphasiques aux propriétés de l'interface/interphase. Les interfaces dans les procédés d'élaboration des multicouches jouent un rôle crucial et déterminant pour contrôler plusieurs propriétés : par exemple, l'adhésion entre les polymères, les propriétés d'interfaces en relation directe avec la stabilité d'écoulement. Ces problèmes se révèlent primordiaux pour comprendre aussi bien les propriétés microscopiques que macroscopiques. Les paramètres procédés (débit, taux de cisaillement, température) ont également leur rôle à jouer.

Si on hiérarchise les verrous scientifiques à étudier pour développer la technologie multicouche, c'est sans aucun doute l'adhésion finale des différentes couches à l'interface et la stabilité finale de l'écoulement stratifié qui pourrait être affectée ou non par les phénomènes d'interdiffusion d'une part et de la réaction à l'interface d'autre part. En effet, la densité d'enchevêtrement créée par l'interdiffusion des chaînes croît avec le temps et ainsi l'interface initiale entre les polymères disparaît graduellement pour laisser place à une interphase plus ou moins diffuse.

La diffusion polymère/polymère se distingue : (i) de la diffusion de petites molécules dans un milieu homogène constitué de petites molécules comme c'est le cas lors de la diffusion d'un solvant ou d'un colorant dans un autre solvant et, (ii) de la diffusion de petites molécules dans un réseau polymère aux chaînes entremêlées. Dans le premier cas, le transfert de masse peut facilement être décrit par la classique loi de Fick donnant l'évolution avec le temps du profil de concentration. Dans le second cas, le mécanisme de diffusion devient relativement complexe ; à l'état caoutchoutique, le mécanisme de diffusion est de type Fickien alors qu'à l'état vitreux, les échelles de temps et de longueur de diffusion ne peuvent pas être prédites par le simple et classique modèle de diffusion de Fick. Il est généralement observé aux temps courts, qu'un front de type Fickien se déplace selon $\sqrt{t}$ et qu'ensuite prend place une transition abrupte où le mécanisme de diffusion dynamique est de type non-Fickien [Bousmina et al. (1998,1999)]. Le concept et le mécanisme de diffusion deviennent encore plus compliqués lorsque l'agent diffusant et le milieu de diffusion sont tous les deux constitués de chaînes polymères fortement entremêlées. Dans ce cas, il est nécessaire de faire appel à des théories plus évoluées faisant intervenir la dynamique moléculaire [De Gennes PG (1971)].

Durant ces dernières années, des centaines de publications ont été dédiées à l'utilisation de l'outil rhéologique pour la caractérisation des mélanges de polymères, leur compatibilisation et la morphologie générée pendant le procédé. La caractérisation rhéologique de mélanges de polymères non miscibles a été utilisée de manière exhaustive pour étudier la compatibilité des phases en présence et la morphologie qui se développe au cours des différentes étapes du procédé [Riemann R.E. et al. (1997)]. Les mesures rhéologiques ont également été utilisées

pour caractériser la formation de copolymères greffés aux interfaces ou encore les phénomènes de réticulation dans un milieu fondu [Muller et al. (1999, 2000, 2001)]. Des mesures d'élongation effectuées sur des structures multicouches ont révélée la sensibilité de ces structures aux réactions de greffage ou de réticulation aux interfaces [Levitt L. et al. (1997)].

Des réactions chimiques aux interfaces polymère/polymère peuvent permettre d'améliorer l'adhésion interfaciale entre deux polymères non miscibles [Macosko et al. (2003)]. Les interactions aux interfaces entre les différentes couches peuvent être affectées par les réactions chimiques, la présence d'un copolymère, de champs de contrainte et de déformation pendant le procédé.

La création d'ancrages chimiques grâce à la réaction chimique aux interfaces peut être utilisée pour améliorer cette adhésion entre les couches [Prochazka et al. (2004)]. Les liaisons interchaînes au niveau de l'interface ainsi que le phénomène d'interdiffusion peuvent être influencés par cette réaction chimique et la création d'un copolymère à l'interface [Prochazka et al. (2004)].

Fredrickson (1996) et O'Shaughnessy et al. (1999) ont étudié de manière théorique la réaction à l'interface de deux polymères entre deux surfaces planes. Ils ont montré qu'aux temps initiaux, au fur et à mesure que le temps de réaction augmente, le mécanisme est de type champ moyen. Mais dès lors que l'interface devient saturée en copolymères formés in situ, le taux de réaction diminue et la réaction devient de type diffusion-contrôlée (Cf. partie A).

L'objectif de ce travail est de mettre en œuvre une approche expérimentale utilisant l'outil rhéologique permettant d'une part, le suivi et le contrôle de cette réaction aux interfaces ainsi que sa compétition avec les phénomènes d'interdiffusion entre les différentes couches de polymères, d'autre part, l'influence de différents paramètres liés au procédé (température, temps de contact, cisaillement, etc).

Dans cette partie, nous illustrons notre approche sur un système polyéthylène greffé Méthacrylate de Glycidyle (PE-GMA)/polyamide (PA6 (1)) comme système réactif (SR) et PE/PA6 (1) comme système non réactif (SNR). La tension interfaciale de ces systèmes va être évaluée selon la méthode de la rétraction de la gouttelette [Deyrail et al. (2002)]. Les propriétés viscoélastiques de tels systèmes modèles seront évaluées en régime oscillatoire soumis à de petites déformations afin d'assurer un semi couplage entre la diffusion et l'écoulement.

Ces propriétés seront à leur tour reliées aux propriétés adhésives du système bicouche. Les résultats expérimentaux vont être confrontés à ceux décrits par des modèles décrivant le comportement rhéologique de systèmes multiphasiques. Les manifestations observées et les résultats obtenus seront analysés en se basant sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu en mettant en œuvre des mesures spectroscopiques IRTF et RMN.

Dans ce qui suit, nous présenterons la modélisation de l'interphase dans les matériaux multicouches par l'outil rhéologique et thermodynamique. Des expériences dynamiques mécaniques seront présentées afin d'évaluer les effets de l'aire interfaciale sur le comportement rhéologique d'une structure multicouche entre deux et 7 couches. Des structures multicouches coextrudées contenant à la fois un nombre de couches et fractions

volumiques variables des deux constituants vont être investiguées. La contribution des effets d'interface/interphase sera étudiée au moyen de l'augmentation du nombre de couches. L'effet d'interface/interphase générée entre couches voisines sera quantifié pour une durée de contact et un taux de cisaillement bien spécifiques. Les résultats obtenus seront ainsi confrontés en premier temps à ceux obtenus par l'outil thermodynamique et les micrographies MEB. Les propriétés de cette interphase seront reliées à leurs tours aux propriétés adhésives des systèmes multicouches.

Outre l'aspect fondamental de cette étude, les résultats expérimentaux vont nous permettre d'optimiser les conditions de mise en œuvre en relation avec les propriétés finales des systèmes multicouches. Nous rappelons ici que l'objectif final est d'une part d'étudier les instabilités interfaciales en absence et en présence (ou non) de réactions chimiques aux interfaces et d'autre part, de développer des méthodologies d'études sur la base de systèmes réactifs modèles permettant de quantifier l'influence de l'interface/interphase sur la stabilité des écoulements multicouches et les propriétés adhésives qui en résultent.

1.1. Mécanismes réactionnels mis en jeu

1.1.1. Réactions principales

Les mécanismes réactionnels (PA/PE fonctionnalisés) ont été succinctement étudiés dans la littérature [Montanari et al. (1992), Steinmann et al. (1989)]. Un état de l'art très intéressant a été présenté dans ces travaux pour expliquer les mécanismes réactionnels entre un PA12 et un terpolymère de PE-GMA (PE fonctionnalisé époxyde et acrylate d'éthyle).

En effet, le PA possède une fonction amine primaire et une fonction acide carboxylique à chacune de ces extrémités de chaînes. Ces deux fonctions sont susceptibles de réagir avec les fonctions oxiranes du PE-GMA. D'après les auteurs, ces réactions ne sont pas limitées et elles peuvent jouer un rôle non négligeable dans l'auto réticulation du PE-GMA. L'amine primaire réagit très fortement avec l'époxyde. En effet les ordres de grandeurs de la constante cinétique de cette réaction ainsi que celle d'autres réactions qui pouvant exister sont donnés par le [Tableau 18](#). Le mécanisme réactionnel le plus probable aux interfaces, selon cette classification, est la réaction des amines avec les époxydes, il peut être schématisé de la manière suivante ([Figure 52](#)) :

Réaction	Constante de vitesse
Epoxyde + R-NH ₂	260
Epoxyde+R-COOH	18
Epoxyde+alcool primaire	1.2
Epoxyde+ alcool secondaire	1

Tableau 18 : Ordres de grandeur des réactivités possibles dans le système.

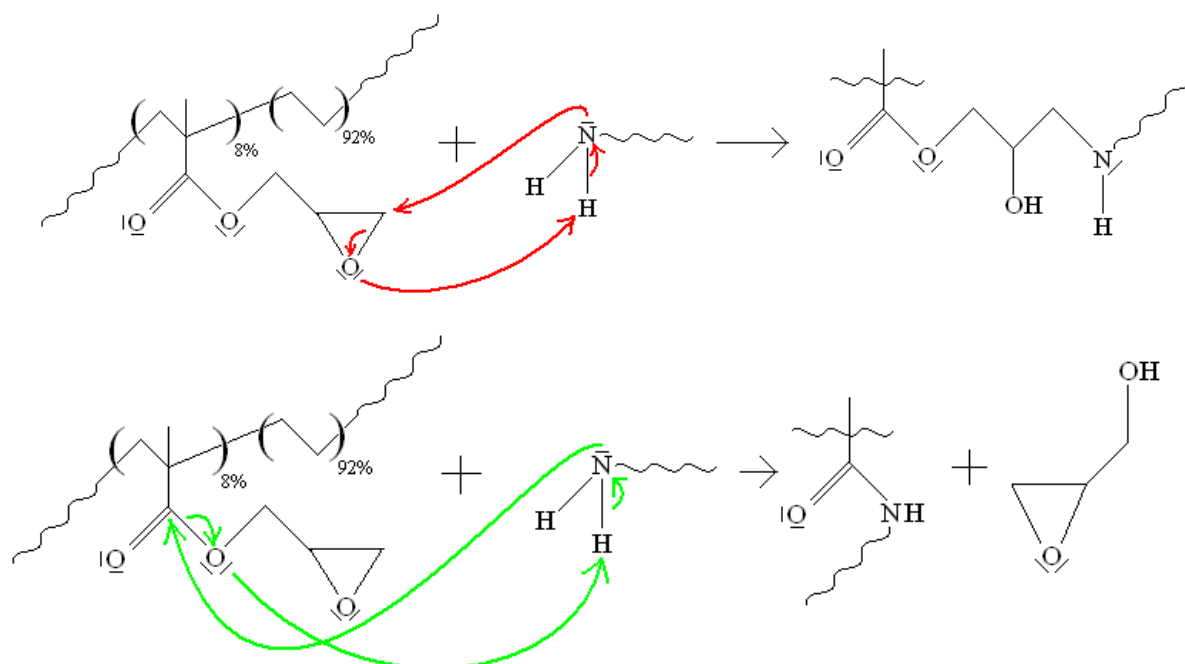


Figure 52: Mécanisme réactionnel amine/GMA.

La réaction des groupes carboxyliques se manifeste quant à elle selon le mécanisme suivant (Figure 53):

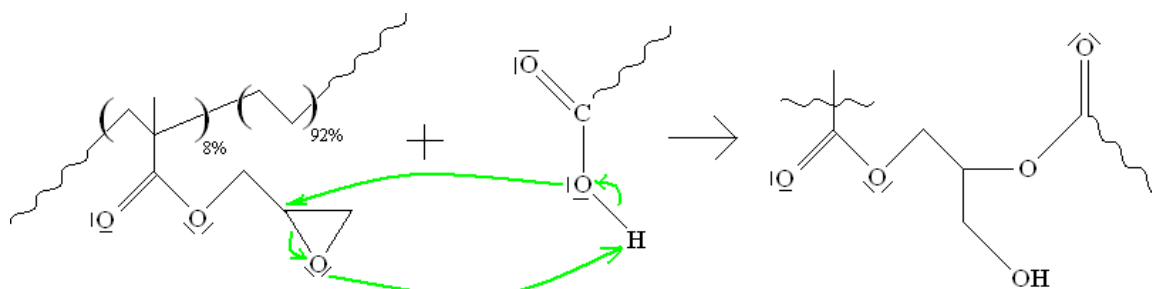


Figure 53: Représentation schématique du mécanisme de réaction principale à l'interface PE-GMA/PA : GMA/acide.

Toutefois, l'équipe de Macosko, dans un récent travail, a étudié les mécanismes réactionnels présents en détaillant le comportement des cycles époxydes avec d'autres fonctions greffés sur des chaînes de polystyrène [Orr et al. (2001)]. Les auteurs ont ainsi calculé la conversion après deux minutes par exemple pour ces paires réactives et ils ont constaté que la valeur de cette dernière est cinq fois plus grande pour le couple acide/époxyde par rapport à celui de l'amine/époxyde. La fonction acide présente ainsi une grande réactivité avec le cycle époxyde du groupe méthacrylate de glycidyle.

1.1.2. Réactions secondaires

Les groupements époxydes des fonctions méthacrylate de glycidyles ont tendance à réagir sur eux-mêmes sous l'effet de la température. Ce mécanisme est favorisé sous air et peut être catalysé par les traces d'eau présentes ou les fonctions OH-sec (non hydraté) qui existent déjà en faible proportion dans le matériau [Montanari et al. (2001), Steinmann et al. (1989)].

Ce copolymère réactif peut réagir sur lui-même de deux manières : soit en réticulant par ouverture du cycle, auquel cas il s'établit un pont entre les chaînes de PEGMA, soit en se dégradant par hydrolyse, séparant ainsi le cycle époxy du reste du groupe glycidyle.

D'après le travail de Luston et Vass (1984), l'auto-réticulation des époxydes aura lieu préférentiellement aux hautes températures. Il est donc possible de l'isoler assez facilement des autres réactions. Le mécanisme de l'auto-réticulation pour les groupements GMA peut être présenté sous la forme suivante (Figure 54):

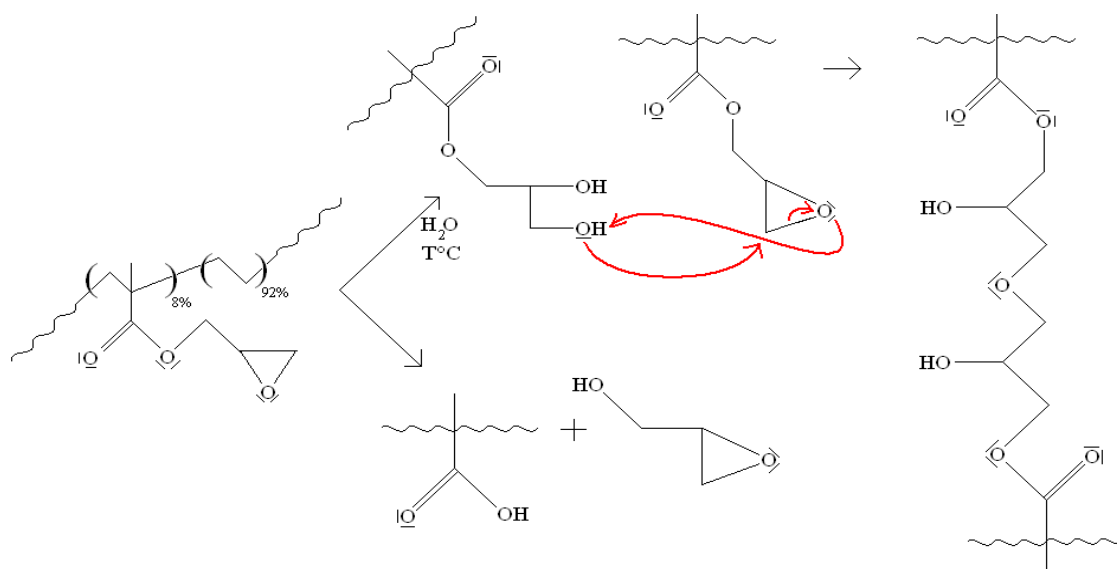


Figure 54: Mécanismes d'auto-réticulation du PEGMA à hautes températures

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des échantillons/sandwich et protocole expérimental

Par souci de clarté, nous avons choisi de présenter dans cette partie les résultats relatifs aux couples PE-GMA/PA6 (1) référencé comme SR (sandwich réactif) et le PE/PA6 (1) comme système non réactif (SNR). Nous rappelons ici que le PE fonctionnalisé avec 8 % en poids (0,56 mol/kg) de chaînes réactives de méthacrylate de glycidyle (PE-GMA) possède approximativement 10,5 fonctions par chaîne (en se basant sur sa masse moléculaire en

poids). Il est important de noter que, outre ce nombre élevé de fonctions GMA, le grand avantage d'utiliser un tel polymère s'illustre par la facilité des réactions de greffage du polyéthylène contrairement aux autres fonctions type anhydride maléique ou acide acrylique. Un autre aspect important est que la formation de l'eau ne se produit pas pendant la réaction interfaciale des fonctions GMA avec -COOH ou les groupes -NH_2 de PA, ce qui par la suite empêche l'hydrolyse des liens interchaînes formés à l'interface [Wei *et al.* (2005)].

Les échantillons utilisés pour les mesures rhéologiques ont été préparés par moulage et compression, entre deux films de Téflon à 100 bars et 190°C pour le PE-GMA et le PE, et à 230°C pour le PA6 (1). L'épaisseur de chaque échantillon est de 600µm. Un flux d'azote était maintenu au niveau de la presse pour éviter toute oxydation à l'air, en particulier pour les films de polyamide. Avant moulage, les granulés de PE-GMA et PE ont été séchés pendant 48 heures dans un four sous vide à 60°C pour éliminer toute trace d'humidité. Le PA6 a également été séché pendant une même durée dans un four sous vide, mais à 80°C. Tous les échantillons de films ont été préparés selon les mêmes conditions de procédé afin d'éliminer les erreurs entre échantillons. Les échantillons obtenus ont ensuite été coupés en disques de 25mm de diamètre. Ces échantillons (disques) de films ont ensuite subi un traitement thermique à 80°C pour le PA et à 40°C pour le PE-GMA et le PE, sous vide pendant une semaine afin d'éliminer les éventuels contaminants de surface et permettre la relaxation des chaînes orientées à la surface des échantillons du fait de la compression.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées sur un assemblage polymère/polymère de type sandwich (bicouche) à l'état fondu à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée : ARES (Advanced Rheometrics Expansion System, Rheometrics Co.) dans une géométrie plan/plan ($\Phi=25\text{mm}$). Le système est maintenu sous flux d'azote pour éviter toute dégradation. Le temps initial a été défini ici comme l'instant où l'enceinte thermique du rhéomètre est fermée et le temps de mesure est la durée du contact une fois que la température du plateau ait été atteinte. Une telle manipulation doit être rapide et exécutée avec précaution pour éviter une chute rapide de la température de plateaux, ainsi un pré réglage de PID de l'appareil demeure primordial pour compenser l'effet de l'hystérésis dû à la vitesse de chauffage. Le premier disque est déposé pendant 5 min à la température souhaitée afin d'obtenir une surface plane. Ensuite, le second disque de mêmes dimensions est déposé avec précaution au dessus du premier. Le sandwich polymère est alors légèrement comprimé de sorte à maintenir un entrefer de 1,18mm, éviter les effets de bords tout en assurant un contact intime entre le plateau supérieur et le premier disque du sandwich. En effet, l'application de la pression peut affecter le procédé de diffusion et donc l'interpénétration des chaînes à l'interface. Les mesures en mode oscillatoire dans le domaine linéaire débutent dans la minute qui suit l'installation du système dans le rhéomètre. Le temps de contact peut être réglé automatiquement pour étudier son influence sur l'évolution des systèmes.

Dans le cadre de la quantification de la diffusion mutuelle dans un système PMMA/SAN, Bousmina *et al.* (1999, 2000) ont suggéré de placer le polymère le plus visqueux en dessous et le moins visqueux au dessus. Ceci permet d'éviter l'aplatissement du composant à faible viscosité pendant le déroulement des expériences et la compression additionnelle résultant de l'échantillon se trouvant au-dessus. Toutefois, dans notre étude, nous avons placé à proximité du moteur le matériau ayant la plus faible viscosité (PA6 (1)) afin d'assurer une bonne dissipation de la déformation et les matériaux les plus visqueux (PE-GMA et PE)

[Lamnawar et Maazouz (2005)]. Mais même si nous avons inversé la position des polymères sur les plateaux, nous avons obtenu des résultats identiques pour les systèmes réactifs et non réactif pour une épaisseur maximale de 600 μm pour chaque couche. Une reproductibilité et une répétabilité de mesure a été également vérifiée. Les expériences de balayage en fréquence et en temps dynamique, dans le domaine linéaire préalablement vérifié, ont été réalisées avec un niveau de déformation au maximum de 5% et une fréquence angulaire appartenant à la plage 0,05-100 rad/s. Toutes les mesures sur les sandwiches (SR ou SNR) ont été réalisées avec un capteur FRTN1 avec une limite basse de 0,02g.cm.

Le comportement de ces systèmes sera comparé à celui des mélanges présentant une aire interfaciale plus élevée.

L'objectif est le suivi de la réaction interfaciale couplée aux phénomènes d'interdiffusion mutuelle dans une géométrie plan-plan par des mesures rhéologiques, afin de voir l'influence de différents paramètres, plus particulièrement la température, le temps de contact, le pré-cisaillement, le cisaillement. Nous essayons de découpler la diffusion et la réaction en s'inspirant de nombreux travaux de la littérature sur la rhéologie des mélanges réactifs (Muller et al. (1999), Serra C. et al. (2005)).

La Figure 55 schématise l'expérience effectuée au moyen du rhéomètre :

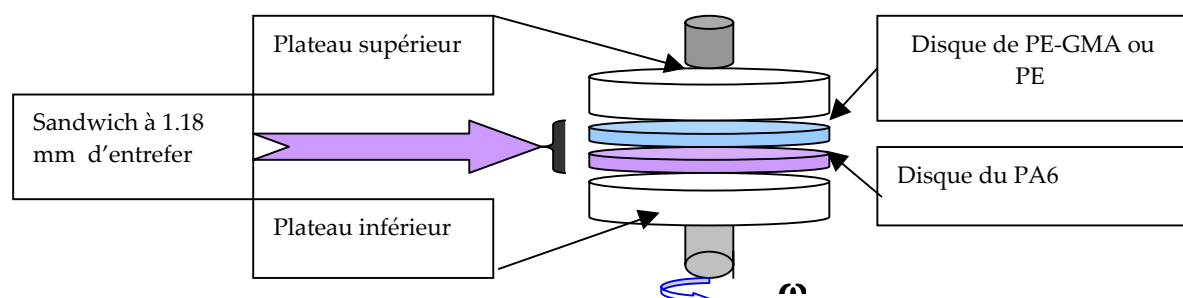


Figure 55: Montage expérimental pour la caractérisation rhéologique des sandwiches (bicouches)

Remarque : Des essais de reproductibilités et de répétabilités ont été menés. Ainsi, avec un entrefer maximal de 1.18 mm dans le système bicouche nous avons obtenu le plus faible 'écart type obtenu en inversant les configurations A/B ou B/A.

2.2. Préparation des mélanges modèles pour l'étude rhéocinétique

Afin d'évaluer la température du début de la réaction d'un tel système, des mélanges 50/50 % en poids à base de PA6 et du PE-GMA ont été préparés dans une extrudeuse baxis corotative à 16 mm PTW 16/25 D (Thermo Electron Polylab system-rheocord RC400p). Le débit au niveau de l'alimentation est de l'ordre de 0.3 kg/h et avec une vitesse de rotation de 290 tr/min. Le profil de la température dans l'extrudeuse de la trémie jusqu'à la filière a été réglé de façon à avoir une température de mélange de 180°C pour éviter toute réaction chimique. L'extrudât (mélange en suspension) avec du PA6 dispersé à l'état solide dans la matrice de polyéthylène est étuvé sous vide à 80°C pendant 12h après granulation. Les propriétés viscoélastiques de ces mélanges ont été évaluées sur des disques de 25 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur.

3. Résultats et discussion

3.1. Evaluation expérimentale de la tension interfaciale des systèmes utilisés

Les mesures de la tension interfaciale à l'état fondu des différents systèmes ont été réalisées avec une platine de cisaillement Linkam CSS-450 couplée à un microscope en transmission Leitz Orthoplan doté d'une caméra vidéo (annexe B).

Les mesures de la tension interfaciale des systèmes SR et SNR ont été réalisées en utilisant la méthode de la rétraction de la gouttelette bien développée durant cette décennie pour l'étude des mélanges de polymères [Deyrail et al. (2002), Taylor et al. (1932), Peixiang Xing et al. (2000)]. La technique consiste à disperser le PA6 broyé sous forme de poudre entre deux films circulaires de PE-GMA prédisposés dans la platine de cisaillement. La température est ensuite élevée jusqu'à la fusion des particules de PA6. Un traitement de cisaillement continu de 30 secondes à la fréquence de 1Hz est appliqué pour former des filaments courts qui vont se rompre par la suite et donner des billes de PA6 parfaitement sphériques selon le phénomène des instabilités de Rayleigh.

Après application de plusieurs « sauts de déformation » pour déformer les gouttes de PA6, l'acquisition optique de la relaxation est enclenchée. La Figure 56 présente les clichés typiques obtenus pour la mesure de la tension interfaciale du mélange PE-GMA/PA6 (SR) aux deux températures de 230°C et 250°C.

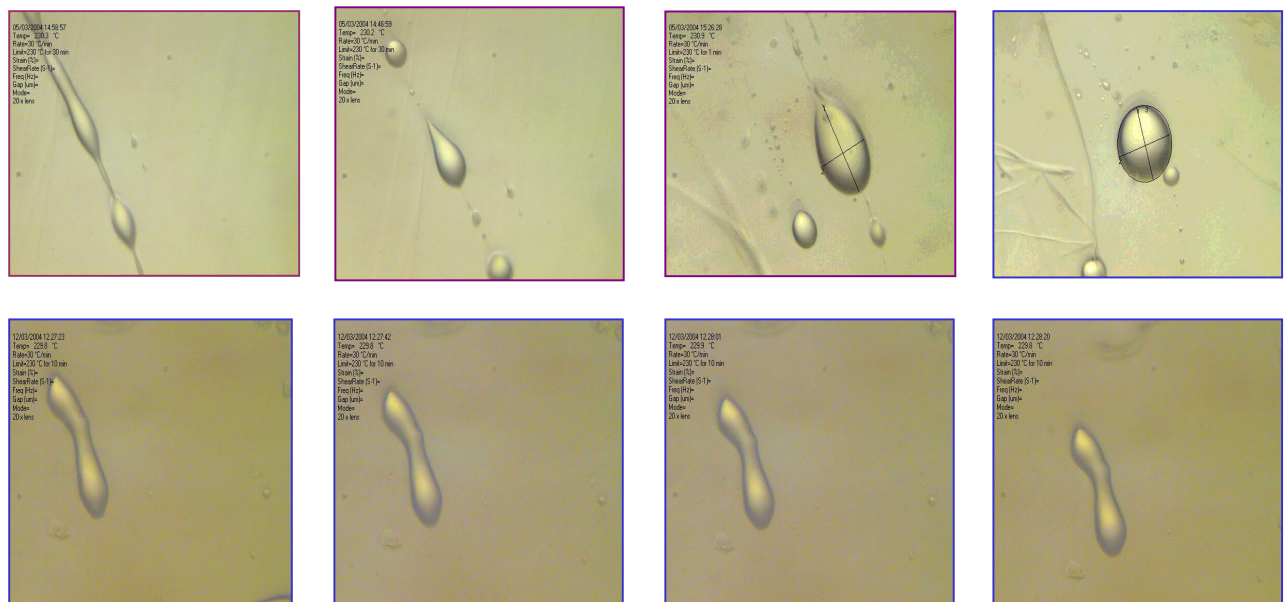


Figure 56 : Quelques clichés montrant le mécanisme de relaxation et de rétraction des inclusions de PA6 dans une matrice de PE-GMA pour un système réactif SR.

(En haut de gauche à droite) : Mécanisme de relaxation normale d'une forme ellipsoïdale jusqu'à une particule sphérique de diamètre moyen de 45 μm (à 230°C pour un SR).

(En bas): Structure figée et absence du mécanisme de relaxation à des températures supérieures de la température de la réaction : $T=250^\circ\text{C}$.

La méthode de calcul de la tension interfaciale est basée sur l'expression de la déformation D [Deyrail et al. (2002), Taylor et al. (1932), Peixiang Xing et al. (2000)]:

$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{40(p+1)}{(2p+3)(19p+16)} \frac{\alpha}{\eta_m R_0} \right\} = D_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_d} \right\} = \frac{L-B}{L+B}$	Équation 46
---	-------------

D_0 est le paramètre de déformabilité au temps initial t_0 , η_m la viscosité newtonienne de la matrice, R_0 le rayon initial de la gouttelette et α la tension interfaciale du mélange. p est le rapport des viscosités des constituants, respectivement du PA6 et PE (ou PEGMA), à 1 rad/s (valeurs de viscosités données au tableau 13, partie B). Ce rapport de viscosité est donné par l'équation 47:

$p = \frac{\eta_{PA6}}{\eta_{PEouPEGMA}}$	Équation 47
---	-------------

L et B représentent respectivement les axes majeurs et mineurs de l'ellipse. Le temps de relaxation τ_d de la bille peut s'écrire (équation (48)):

$\tau_d = \frac{\eta_{eq} R_0}{\alpha}$	Équation 48
---	-------------

La viscosité équivalente du mélange peut être déduite de l'expression suivante (équation (49)):

$\eta_{eq} = \frac{(2p+3)(19p+16)\eta_m}{40(p+1)}$	Équation 49
--	-------------

A partir des évolutions dimensionnelles de la gouttelette déformée avec le temps nous pouvons calculer la valeur de la déformation D en fonction du temps. En conséquence, le suivi de l'évolution de la déformation D en fonction du temps permet de déduire la valeur de la tension interfaciale du mélange étudié. A partir des résultats expérimentaux, il suffit de tracer le logarithme népérien de D en fonction du temps. La pente de cette courbe donne accès au temps de relaxation τ_d de l'inclusion. La connaissance des paramètres intrinsèques des composants permet ensuite de calculer la valeur de la tension interfaciale du mélange.

La Figure 57 présente un exemple typique des résultats obtenus à partir de ces mesures. En effet, nous avons trouvé que la tension interfaciale d'un tel système chute d'une valeur de 5,25 mN/m pour les SNR jusqu'à 0,17 mN/m pour les SR juste avant réaction. Ces résultats corroborent ceux présentés dans la littérature [Luciani et al. (1996)].

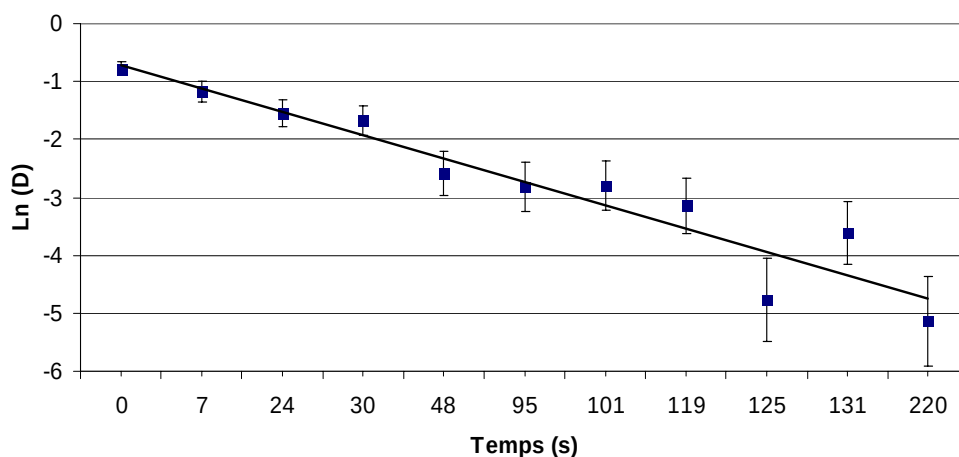


Figure 57 : Evolution de la déformation D en fonction du temps d'une gouttelette de PA6 dans une matrice de PE-GMA à la température de 230°C.

3.2. Spectrométrie mécanique dynamique/ rhéocinétique des mélanges réactifs

La Figure 58 montre l'évolution du module de conservation G' en fonction de la température en mesure dynamique à faible amplitude de déformation des mélanges réactifs PE-GMA/PA6 (50/50% en masse) préparés comme décrit dans le paragraphe 2.2. Les expériences ont été réalisées à différentes vitesses de chauffe dans une zone de température de 190 à 290°C (fréquence angulaire $\omega=1$ rad/s et taux de déformation 5 %). A partir de ces courbes, trois comportements viscoélastiques distincts peuvent être définis. Un premier à basses températures où le module est très élevé et gouverné par la réponse viscoélastique de la suspension des particules de PA6 dans la matrice de PE-GMA. Au voisinage de la température de fusion de PA6 (225°C), une chute catastrophique est enregistrée, signature du passage de la suspension à l'émulsion avec plus de mobilité moléculaire des chaînes de polyamide. Bien qu'on s'attende ensuite à ce que la diminution du module se poursuive avec l'augmentation de la température, c'est l'inverse qui est observé. Nous constatons ainsi l'augmentation du module de conservation G' , qui est d'autant plus rapide que la vitesse de chauffe est faible. Cette évolution du module peut être expliquée par le début de la réaction à l'interface entre les groupes GMA et les extrémités acides et amines du PA6. En effet, une température de réaction de 237,5°C est obtenue avec la plus faible vitesse (0,5 °C/min). La réaction chimique aux interfaces est un phénomène influencé à la fois par la thermodynamique et la cinétique du système. La Figure 59 montre que la température de réaction évolue de façon linéaire avec la vitesse. Son extrapolation à l'axe des ordonnées donne une valeur de 235,5°C qui pourrait être attribuée au début de réaction à l'interface à vitesse nulle. On sépare ainsi les deux aspects thermodynamiques et cinétiques liés à cette réaction.

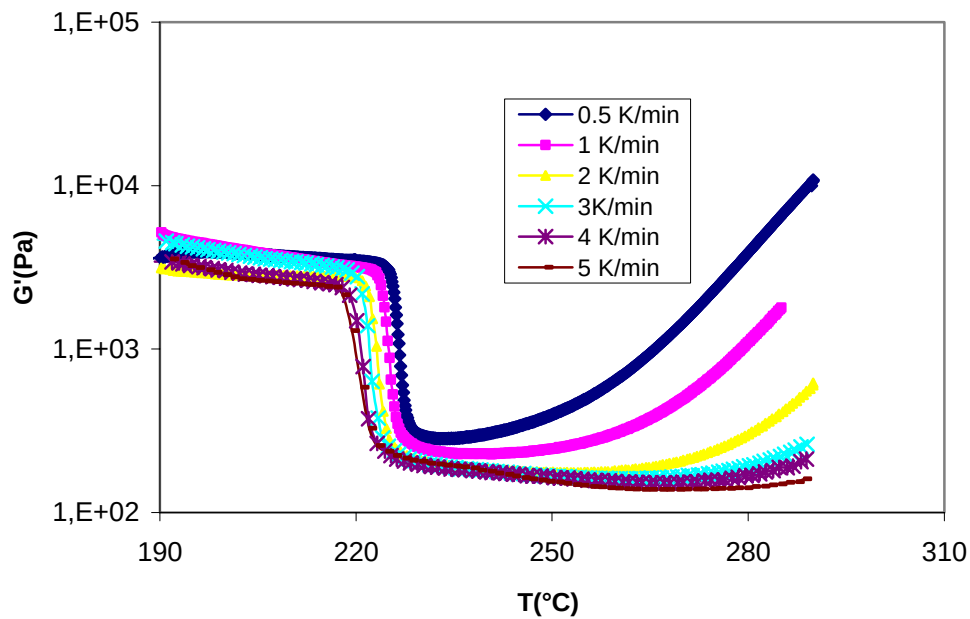


Figure 58: Evolution du module de conservation G' (Pa) en fonction de la température de 190°C à 290 °C à différentes vitesses de chauffe pour des mélanges réactifs PE-GMA/PA6 (50/50% en masse) (5% de taux de déformation et une fréquence de 1 rad/s).

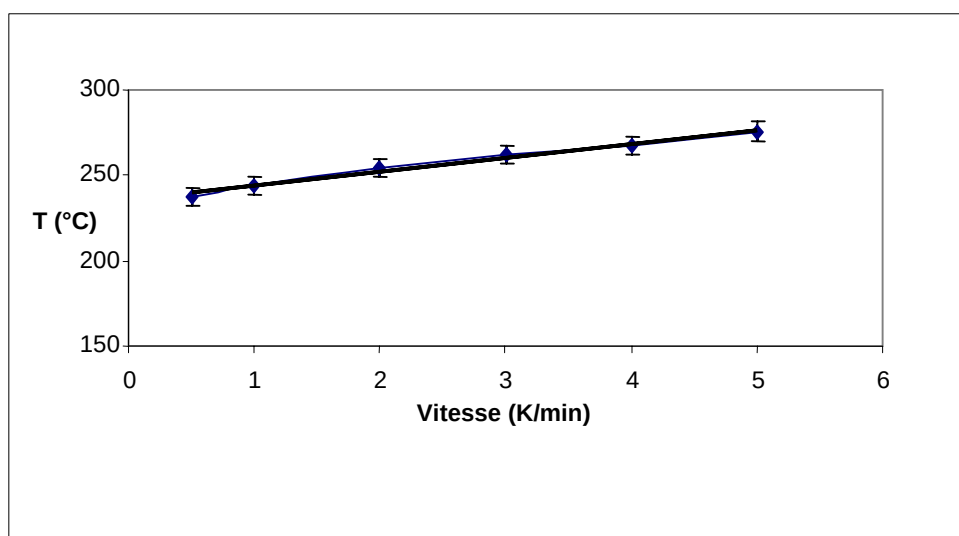


Figure 59 : Evolution de la température de la réaction en fonction de la vitesse de chauffe à partir des résultats de la Figure 56 pour des mélanges réactifs PE-GMA/PA6 (50/50% en masse).

3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'étude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été réalisée sur chacun des composants des matériaux utilisés (PEbd, PA6, PE-GMA) puis ceux des mélanges réactif et

non réactif après essais rhéologiques. Le polyamide 6 (Figure 60) présente le doublet caractéristique des liaisons carbone-carbone des squelettes carbonés (2931cm^{-1} et 2862cm^{-1}).

D'autre part, deux pics importants apparaissent à 1635cm^{-1} et 1543cm^{-1} qui correspondent au groupe amide secondaire, fortement représenté dans le polyamide 6. Le pic à 980cm^{-1} , bien que beaucoup plus faible que les autres, présente un intérêt non négligeable. Il correspond au groupe acide carboxylique. C'est précisément cette liaison qui sera affectée lors de la réaction époxyde/acide avec le PEGMA. Enfin il est important de noter que le pic à 3294cm^{-1} correspond au groupement amine primaire des bouts de chaînes de PA6, ce même groupement qui doit également réagir avec le groupe méthacrylate de glycidyle. Après avoir dressé la carte d'identité spectroscopique infrarouge du PA6, le polyéthylène et le polyéthylène-co-méthacrylate de glycidyle sont, à leur tour, analysés par spectrophotométrie infrarouge (Figure 61).

Les pics caractéristiques des squelettes carbonés sont encore une fois bien marqués (2916cm^{-1} et 2847cm^{-1}). Les deux autres pics communs au PE-GMA et au PEbd correspondent également au groupe méthylène CH_2 . Le présent graphique facilite aussi l'observation de pics supplémentaires pour le PE-GMA. Les deux pics à 1736cm^{-1} et 1142cm^{-1} renvoient au groupe ester présent dans le méthacrylate de glycidyle. Le faible épaulement à 1242cm^{-1} correspond au groupe époxyde, plus précisément à la liaison C-O dans le cas de ce cycle époxyde. Il a donc une grande importance. Le doublet autour de 900cm^{-1} renvoie également au cycle époxyde et apparaît plus simple à suivre.

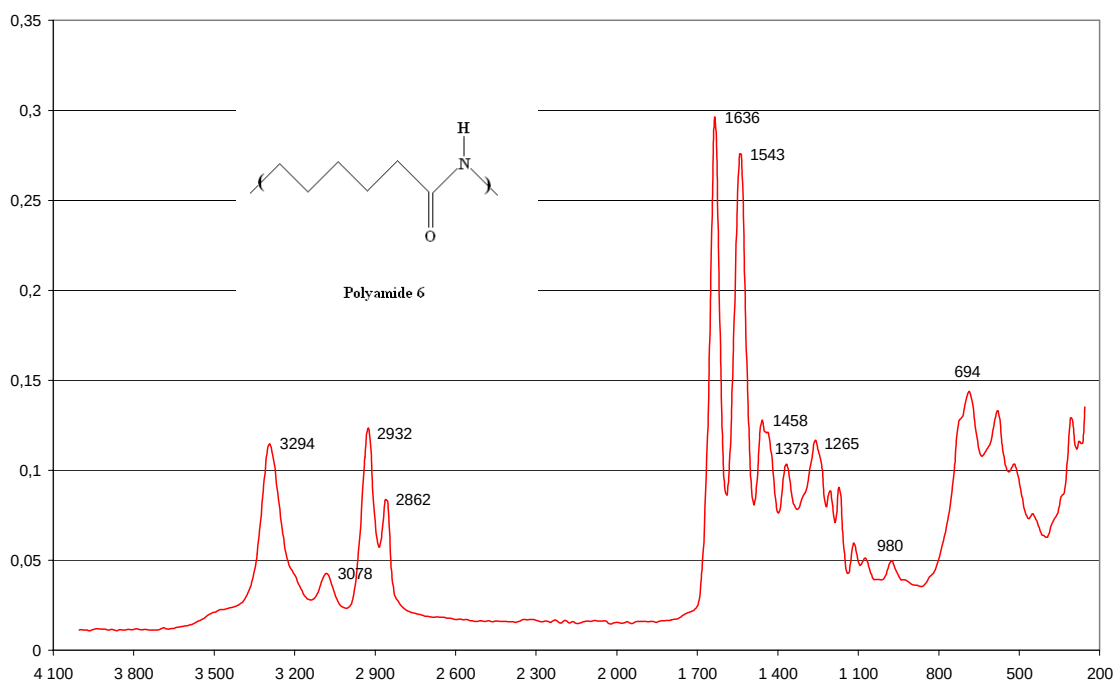


Figure 60 : Spectre IRTF du polyamide 6

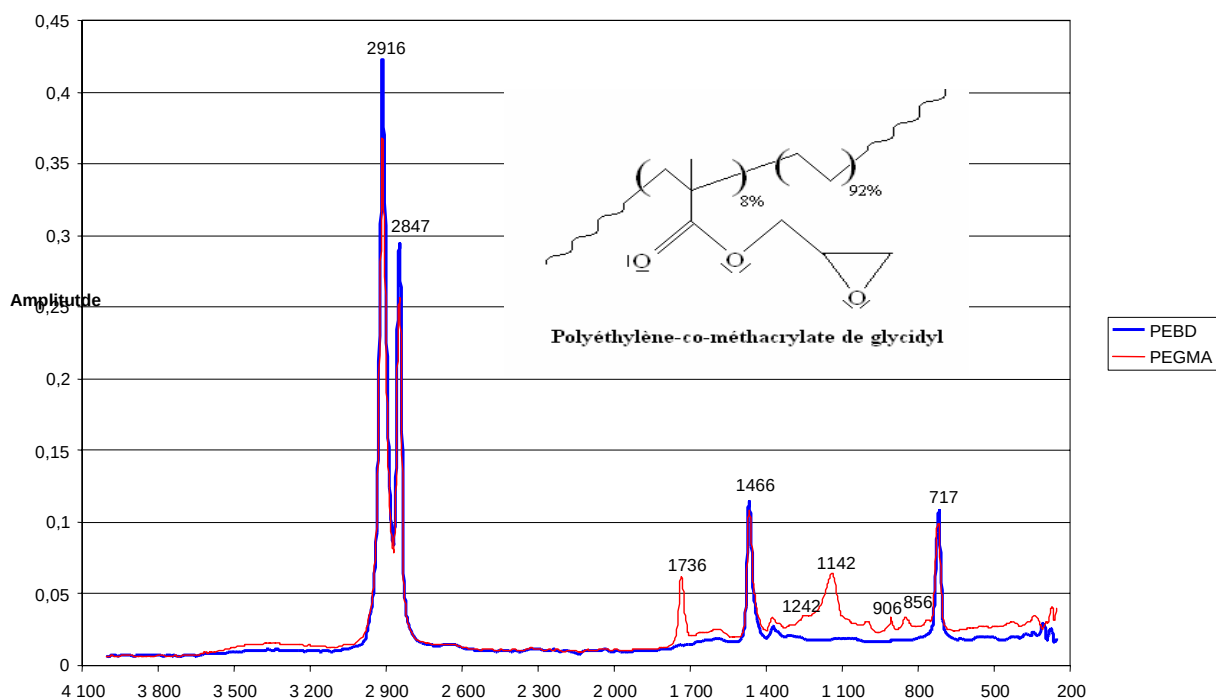


Figure 61: Superposition des spectres IRTF du PE et du PE-GMA

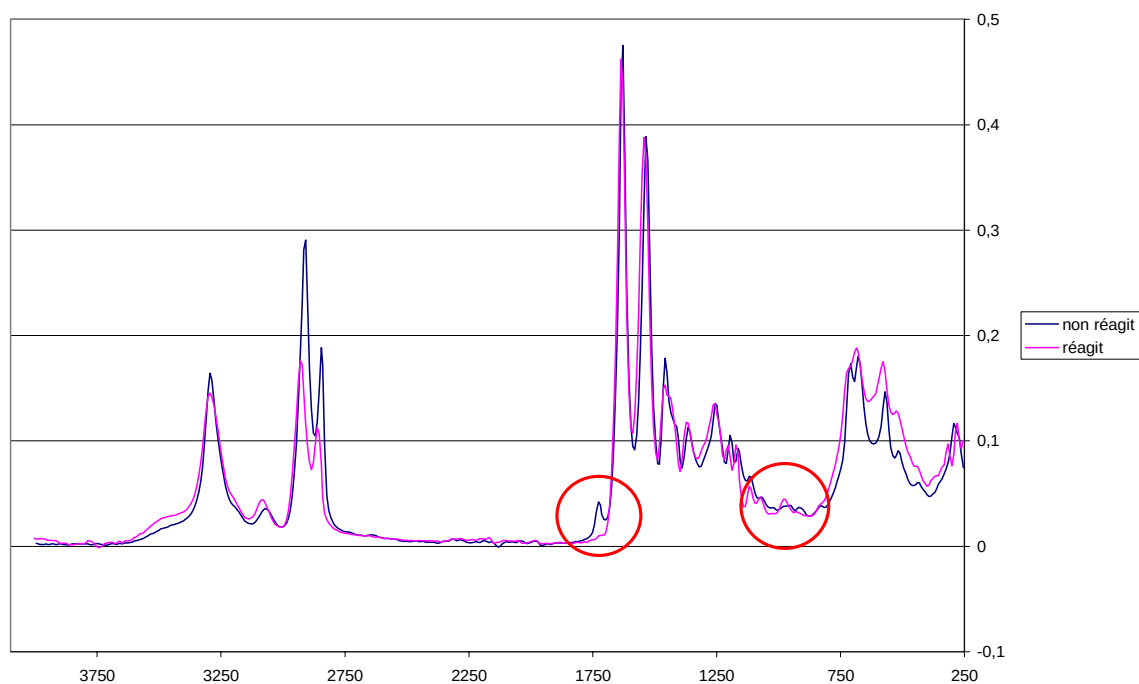


Figure 62: Spectres IRTF du système PEGMA/PA6 avant et après réaction.

Il est intéressant d'observer les spectres IR à Transformée de Fourier des systèmes PEGMA/PA6 (SR) avant et après réaction afin d'identifier les pics qui évoluent. Pour cela, les échantillons sont analysés après les essais rhéologiques à deux températures différentes ($T=230^{\circ}\text{C}$ et $T=240^{\circ}\text{C}$). Ainsi deux spectres IR du mélange à deux points différents de la cinétique de la réaction de compatibilisation sont obtenus (Figure 62).

Sur la Figure 63, les pics caractéristiques des liaisons carbonées apparaissent autour de 2900cm^{-1} et ceux des groupes amides autour de 1600cm^{-1} . Il est à noter que la taille du pic autour de 1730cm^{-1} se réduit considérablement. Cela correspond à la consommation du groupe ester du méthacrylate de glycidyle. La zone autour de 900cm^{-1} est elle aussi modifiée, précisément par l'ouverture du cycle époxyde.

Par ailleurs, la Figure 63 présente une comparaison des spectres obtenus directement à partir d'un sandwich réactif (SR) après essais rhéologiques avec ceux obtenus à partir de PE-GMA et de PA6. L'analyse de ces spectres indique la présence de la fonction carbonyle $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$ conjuguée avec la fonction hydroxyle aux pics ($1480-1405\text{ cm}^{-1}$, $2650-2000\text{ cm}^{-1}$, $2985-2900\text{ cm}^{-1}$). D'autres nouveaux pics apparaissant dans les mêmes spectres confirment également la présence d'une fonction amine secondaire $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ($1150-1105\text{ cm}^{-1}$, $1475-1450\text{ cm}^{-1}$, $2980-2840\text{ cm}^{-1}$). Toutes ces contributions résultent de la réaction entre les groupes époxydes de PE-GMA et les groupes terminaux (acides et amines) du polyamide. La présence de ces réactions est également confirmée par la réduction de la taille des pics à $3400-3320\text{ cm}^{-1}$ et à $1850-1675\text{ cm}^{-1}$ respectivement pour les groupes amines et acides du polyamide et aussi la modification de celui de l'époxyde clairement montrée à $850-900\text{ cm}^{-1}$ et 1463 cm^{-1} sur les spectres de PE-GMA.

Par conséquent, ces observations démontrent que les bouts de chaînes du PA6 sont facilement attaqués à la température de réaction par les groupes GMA. Cette facilité d'accès (diffusion) peut être favorisée par leur miscibilité partielle avec les chaînes de polyamide à l'interphase.

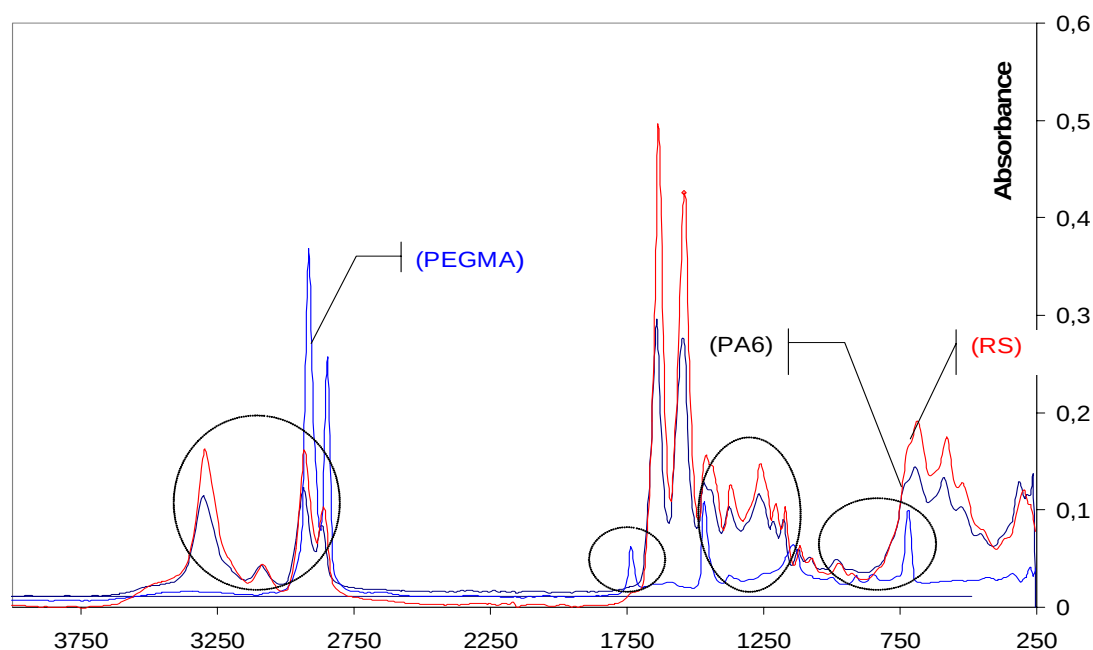


Figure 63: Comparaison des spectres infrarouge IRTF des systèmes PA6/PEGMA (SR) obtenus directement après investigation rhéologique avec ceux de leurs composants PA6 et PE-GMA.

3.4. Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est une méthode d'analyse mettant en jeu les propriétés magnétiques des noyaux, principalement celles du proton ou du carbone. Un fort champ magnétique est appliqué au matériau. Les moments magnétiques nucléaires des noyaux vont s'aligner dans ce champ. Un deuxième champ, alternatif et faible est appliqué perpendiculairement au premier. Le moment nucléaire du noyau va alors être déstabilisé et son retour à l'équilibre va conduire à l'absorption d'énergie. Les noyaux vont résonner à des fréquences légèrement distinctes dépendant de l'environnement chimique de chacun des atomes et donnant lieu au phénomène de déplacement chimique (δ). Les analyses ont été réalisées à l'aide de Madame Anne BAUDOUIN au service du RMN solide du CPE à l'Université de Lyon 1.

Première partie :

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence la réaction d'une fonction époxyde du PE-GMA avec le polyamide. Les spectres n'ont pas pu être réalisés tous sur le même spectromètre cette fois-ci. Quelques spectres proton ont été réalisés, mais ne sont pas donnés ici car n'étant pas bien résolus, comme on pouvait s'y attendre sur ce genre de composés, ils ne présentent pas d'intérêt.

Spectres des composés de référence :

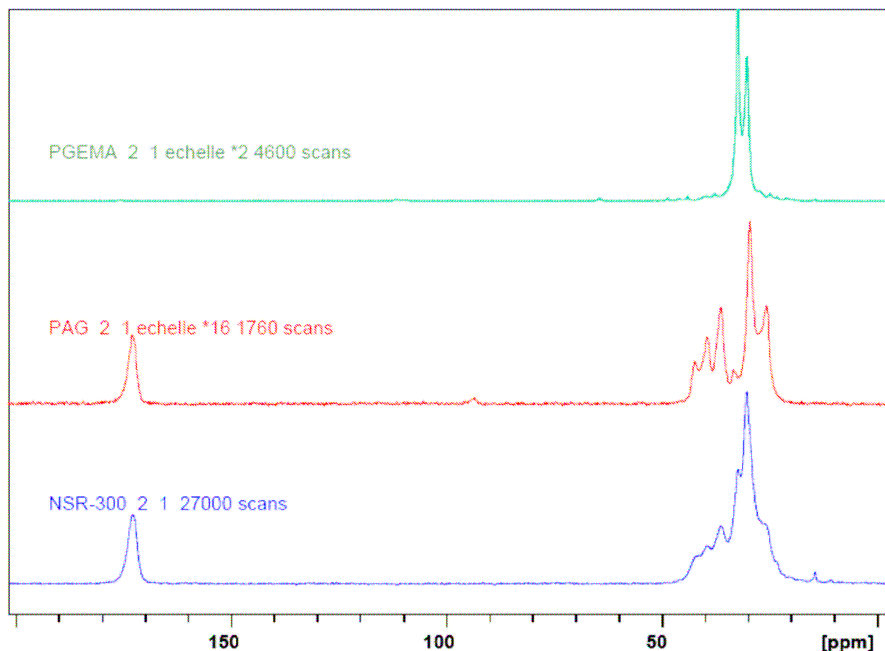


Figure 64: Spectres RMN ^{13}C du PE-GMA, PA6 (1) en comparaison avec un mélange de référence SNR (50/50) préparé à 240°C.
(10kHz, 125MHz $\tau_c=2\text{ms}$ RD=2s * = bandes de rotation)

La Figure 64 présente une comparaison des spectres RMN du PE-GMA, PA6 (1) avec un mélange de référence SNR (50/50) préparé à 240°C.

On retrouve bien dans ces analyses les bandes attendues pour ce type de composés. La zone (70-40ppm) est la plus intéressante pour l'étude. Elle sera mieux visible sur l'agrandissement ci-dessous (Figure 65). Il sera préférable également d'enregistrer les spectres à 125MHz car la zone du polyamide est très élargie à 75 MHz et risque d'empiéter sur la zone 70-40 ppm qui nous intéresse. Le spectre du PE-GMA comporte une série de bandes entre 40 et 50ppm attribuables aux carbones des fonctions époxyde (Figure 66). Il montre aussi une bande à 64 ppm qui est plutôt dans la zone des alcools. Tous ces signaux sont absents des deux autres spectres du PA6 et du SNR.

Pour attribuer ces bandes, une recherche de produits similaires dans une base de données de spectres RMN a été faite. Ainsi, les déplacements chimiques de l'époxyde nous permettent d'attribuer les signaux vers 40ppm aux carbones de l'époxyde et celui à 64 ppm au carbone de l'acrylate.

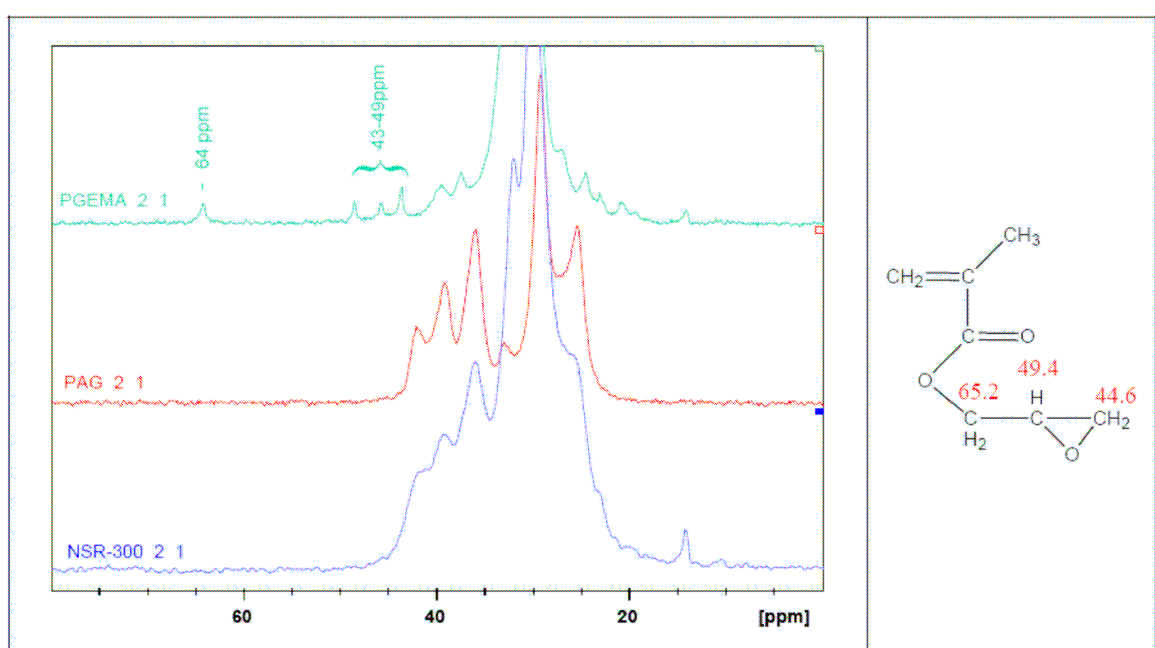


Figure 65: Agrandissement des spectres RMN ^{13}C de la figure 62 et focalisation des déplacements spécifiques des carbones de la fonction GMA (à droite de la figure)
 ^{13}C CPMAS 10kHz, 125MHz, $\tau_c=2\text{ms}$ RD=2s

Spectres des composés SR et SNR après rhéologie

Afin de confirmer la présence ou non de la réaction chimique, et dans la même démarche que celle utilisée dans les analyses IRTF, des échantillons ont été récupérés après mesures rhéologiques à des températures de 240 et 250°C et ont été analysés par RMN à 125 MHz (Figure 63).

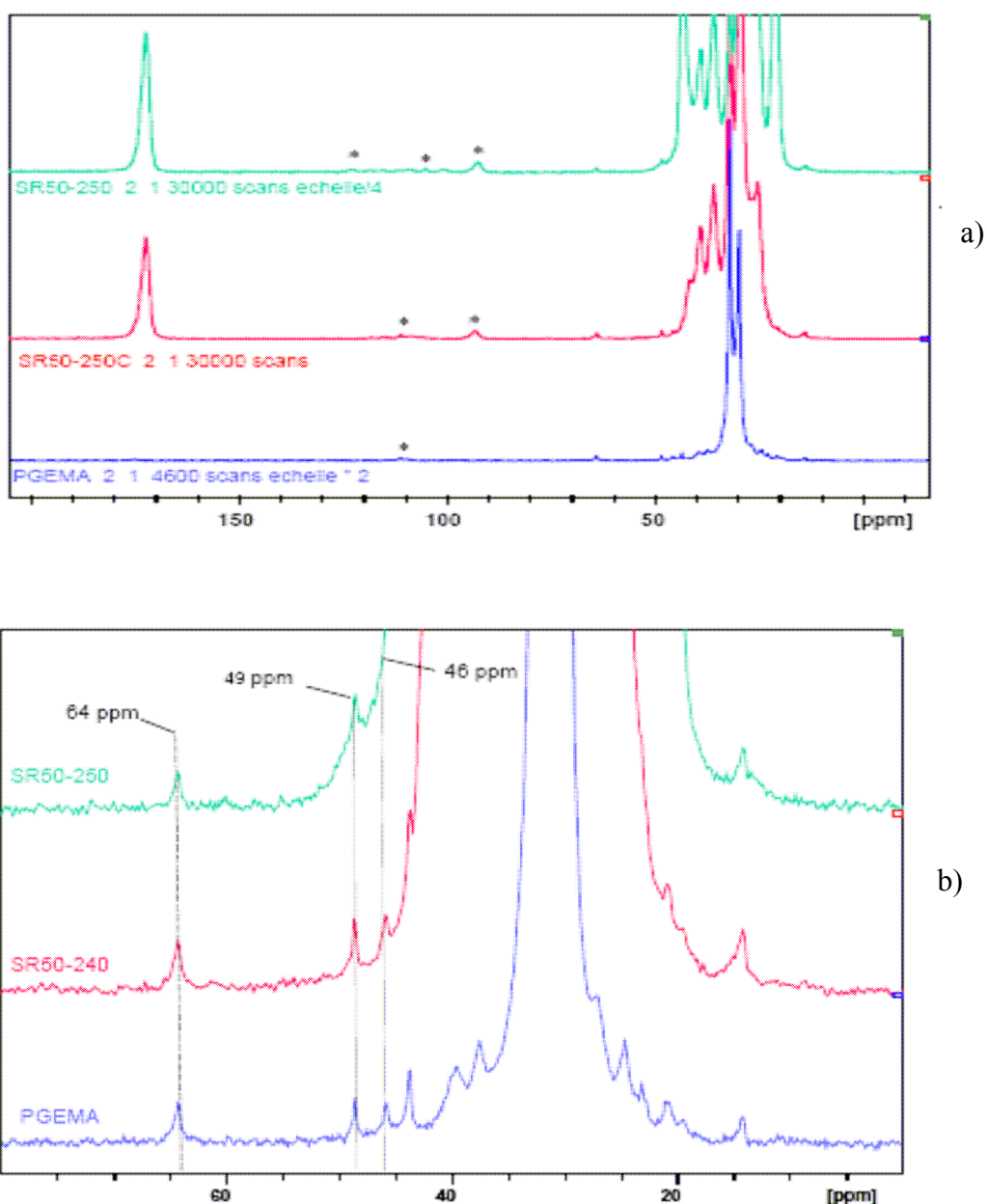
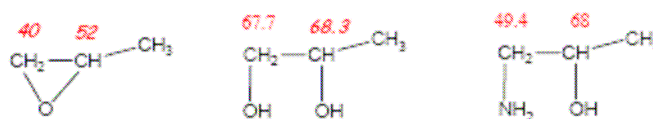


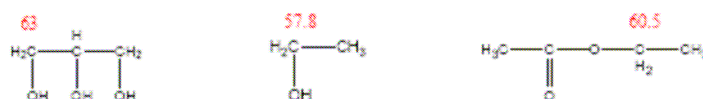
Figure 66: Comparaison des spectres RMN ^{13}C SR 50 (50/50 % en poids) préparés à 240°C et 250°C avec le spectre RMN ^{13}C du PE-GMA seul (a : spectres proprement dit ; b : agrandissement pour une bonne visualisation entre 70-40 ppm)
(^{13}C CPMAS 10kHz, $\tau_c=2\text{ms}$ RD=2s * = bandes de rotation)

Le composé SR (50/50 % en poids) récupéré après mesures à 250°C avait été passé aussi à 75MHz, on ne voyait pas la bande à 64ppm alors qu'on la voit ici pour le même temps d'analyse. Il était donc vraiment nécessaire d'enregistrer tous les spectres à 125 MHz. Les bandes à 64, et 49 ppm sont visibles sur tous les spectres ce qui semble confirmer que nous sommes bien en présence des fonctions époxydes et acrylates. La présence de PA6 dans les copolymères à étudier nous empêche d'observer les bandes à des déplacements chimiques plus faibles que 46 ppm.

Nous sommes donc capables d'observer les fonctions réactives. Il faudrait aussi mettre en évidence les signaux résultant de l'ouverture des époxydes que nous n'avons pas encore observés parce que nous arrivons peut être à la limite de la sensibilité de la technique.



Par analogie avec des produits connus, on peut prévoir qu'à l'ouverture de l'époxyde, le pic du CH (probablement 49ppm dans notre cas) doit être déblindé et se retrouve ainsi vers 68ppm. Le CH_2 doit se retrouver vers 50 ppm. Le déplacement chimique du carbone en α de l'ester est voisin de ceux des alcools. En effet, la présence d'un diol en α pour le carbone lié à un alcool augmente d'environ 5ppm le déplacement chimique. Dans notre cas on peut s'attendre à le trouver vers 70 ppm car le fait d'avoir un ester au lieu d'un alcool nous fait gagner encore 2ppm ($= 64 + 2 + 5$)



Par ailleurs, l'étude du temps de contact pour la polarisation croisée a été faite sur l'un des le SNR50-240 (PE /PA, non réactif après mesure rhéologique à 240°C). L'optimum se situe autour de 0.5-1ms (Figure 67).

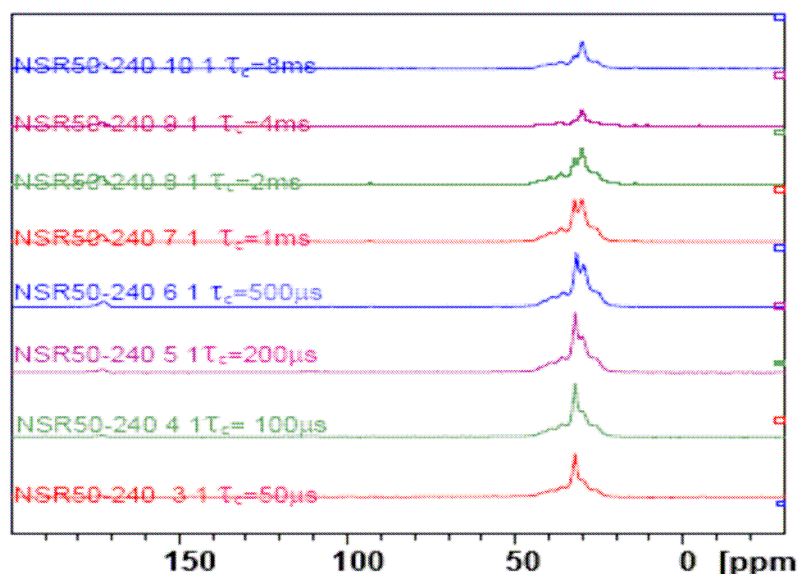


Figure 67: Exemple de l'influence du temps de contact sur la polarisation croisée pour SNR 50-240 125MHz RMN ^{13}C CPMAS spectra, 10kHz, RD=2s

Des spectres ^{13}C HPDec ont été également enregistrés sur le composé SR50-240 (Figure 68). Ceux-ci présentent l'avantage d'être quantitatifs à condition que le délai entre 2 scans soit suffisamment grand pour être à relaxation totale. On peut considérer que la relaxation totale n'est atteinte qu'à partir de 16 s de délai entre 2 scans, ce qui permettra d'obtenir des spectres quantitatifs dans un délai raisonnable si nécessaire.

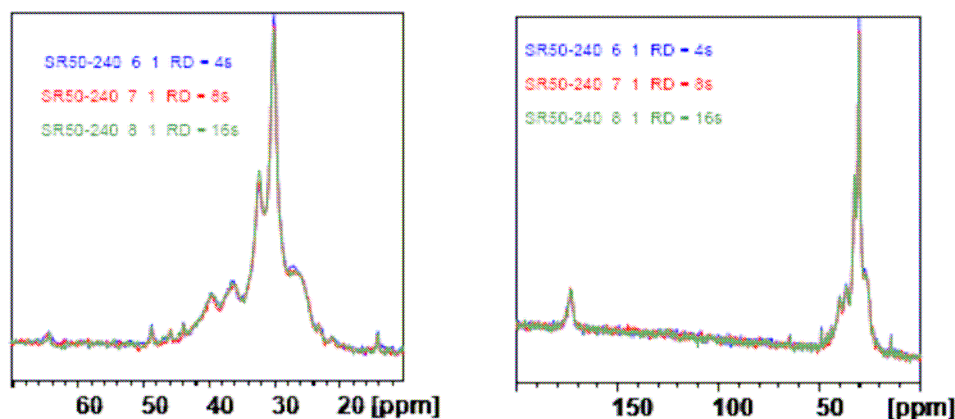


Figure 68: Spectres RMN ^{13}C HPDec enregistrés sur le composé SR50-240.

Deuxième étude

Nous avons pu, à 125MHz, observer les fonctions époxyde du PE-GMA ainsi que celles de l'acrylate. Il semble absolument nécessaire de faire toutes les analyses à 500MHz car on a pu constater que à 75MHz certains signaux sont masqués. En se basant sur les résultats obtenus dans la première campagne, nous avons conclu également que les spectres doivent nécessairement être pris à 500 MHz et accumulés pendant une nuit pour pouvoir observer ces fonctions en très faible proportion.

L'objectif de cette deuxième partie est de mettre en évidence la réaction des fonctions GMA avec le polyamide dans les conditions prédéfinies auparavant. Nous rappelons ici que nous avons déjà mis en évidence les fonctions époxydes ($\delta^{13}\text{C}$ vers 45ppm) et le CH_2 en α de l'acrylate du PE-GMA ($\delta^{13}\text{C}$ à 64ppm). Une partie de ces fonctions doivent réagir avec le PA6 et dans ce cas, on attend que ces pics soient déplacés vers les fortes valeurs de δ d'environ 10ppm.

Composé SNR 50-240°C

Le spectre a été repris à 500MHz et accumule pendant une nuit pour avoir des résultats comparables aux autres (Figure 69).

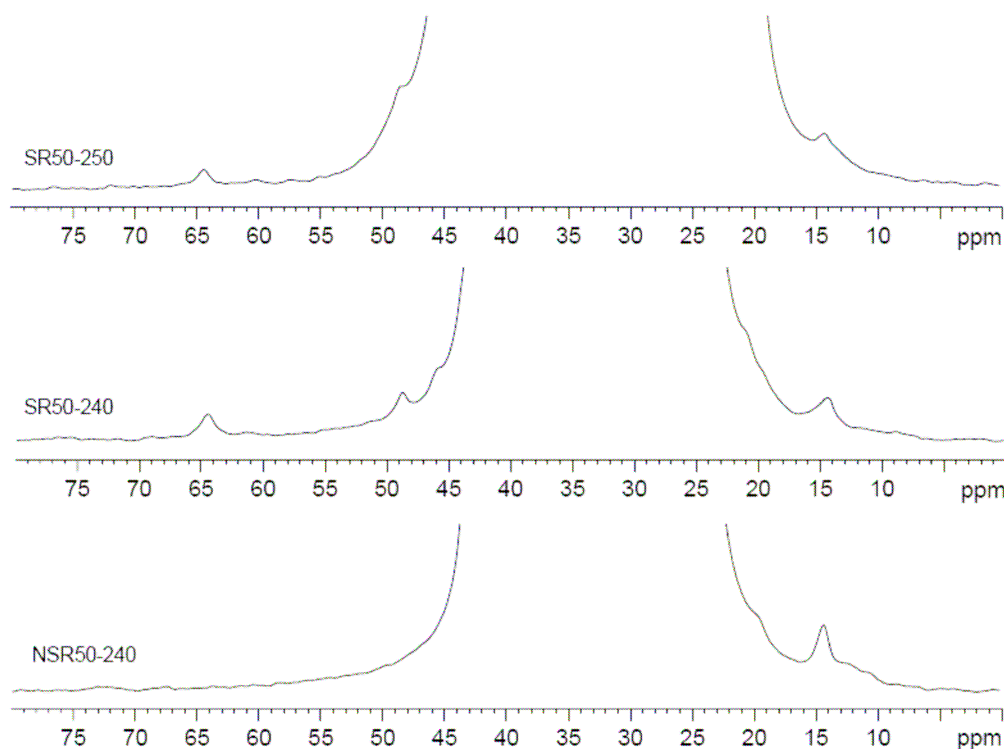


Figure 69: Comparaison des spectres RMN ^{13}C des SR 50 (50/50 % en poids) préparés à 240°C et 250°C avec le spectre RMN ^{13}C du SNR. Les spectres ont été repris à 500MHz et accumulés pendant une nuit.

On peut donc confirmer que le pic à 64ppm n'est présent que dans les systèmes réactifs. Ceci conforte notre interprétation (CH_2 en α de l'acrylate du PE-GMA). En outre, on peut remarquer que les pics sont beaucoup plus larges pour le système SR à 250 degrés ce qui nous empêche d'observer clairement les pics de l'époxyde vers 40-45ppm.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons également récupéré deux systèmes SR et SNR à partir des sandwichs après mesures rhéologiques mais cette fois-ci après 2 heures de temps de contact à une température de 240°C. Les échantillons ont été analysés par RMN à leur tour selon le même protocole expérimental (les spectres ont été repris à 500MHz et accumulés pendant une nuit).

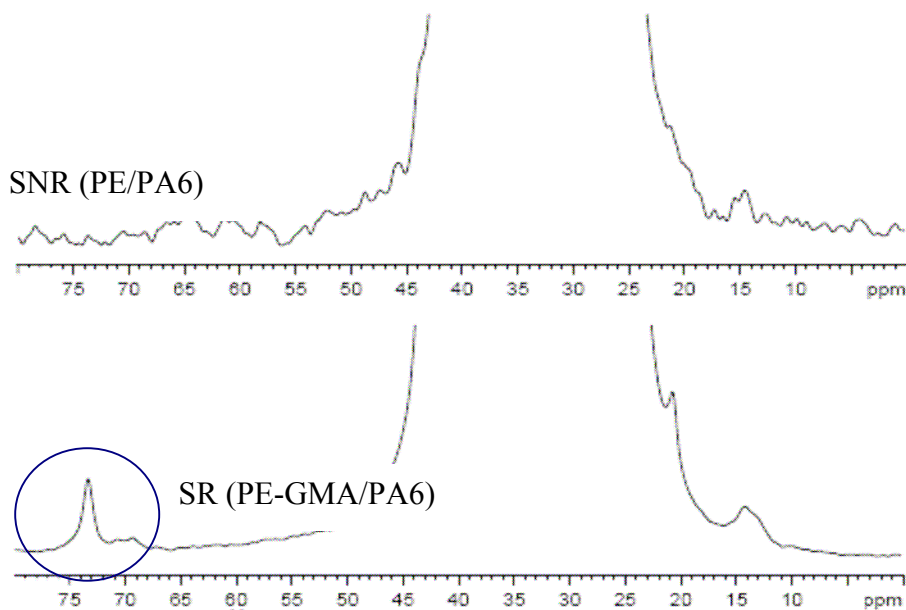


Figure 70: Spectres RMN ^{13}C des SR 50 (bicouche PE-GMA/PA6 après mesures rhéologique et SNR (bicouche PE/PA6 après mesures rhéologiques). Les spectres ont été repris à 500MHz et accumulés pendant une nuit.

Selon la Figure 70, le composé «SR (PE-GMA/PA6)» ne présente plus le pic à 64 ppm, et le pic à 73 ppm pourrait bien être le CH_2 de l'époxy ayant réagi. Il se trouve bien dans la zone attendue contrairement au composé SNR (PE/PA6). Cela signifie que soit le taux de réaction est important, soit l'époxyde a été hydrolysé. Ce dernier postulat est loin d'être le cas dans la mesure où que les échantillons ont été bien séché avant et après mesures rhéologiques.

Conclusion partielle :

Des résultats corrects en terme de signal/bruit ont été obtenus avec nos échantillons à condition d'accumuler pendant une nuit à 500 MHz.

Les résultats obtenus surtout lors des dernières analyses (Figures 69 & 70) confirment la présence d'un pic à 73 ppm qui pourrait bien être le CH_2 de l'époxy ayant réagi. Il se trouve bien dans la zone attendue contrairement aux composés SNR (PE/PA6). Les temps d'accumulation sont prohibitifs pour envisager de faire des spectres de corrélation 2D pour plus de précision. Néanmoins, les résultats obtenus avec la RMN ^{13}C corroborent ceux obtenus par rhéocinétique et IRTF.

3.5. Rhéologie des systèmes bicouches

Nous proposons dans ce qui suit une démarche à la fois expérimentale et de modélisation afin d'évaluer l'influence de tous les paramètres procédés en corrélation avec les propriétés finales des multicouches.

3.5.1. Influence de la température et de la fréquence de sollicitation

L'état d'avancement de la réaction principale et sa compétition avec les réactions secondaires ont été évalués dans une structure sandwich, sous faible fréquence de sollicitation dans une gamme de température comprise entre 230°C et 290°C. L'étude menée dans cette partie a permis de distinguer deux zones de températures. Un exemple typique de l'évolution du module élastique G' du sandwich PE/PA6 en fonction du temps dans ces deux zones de températures est illustré par la Figure 71 :

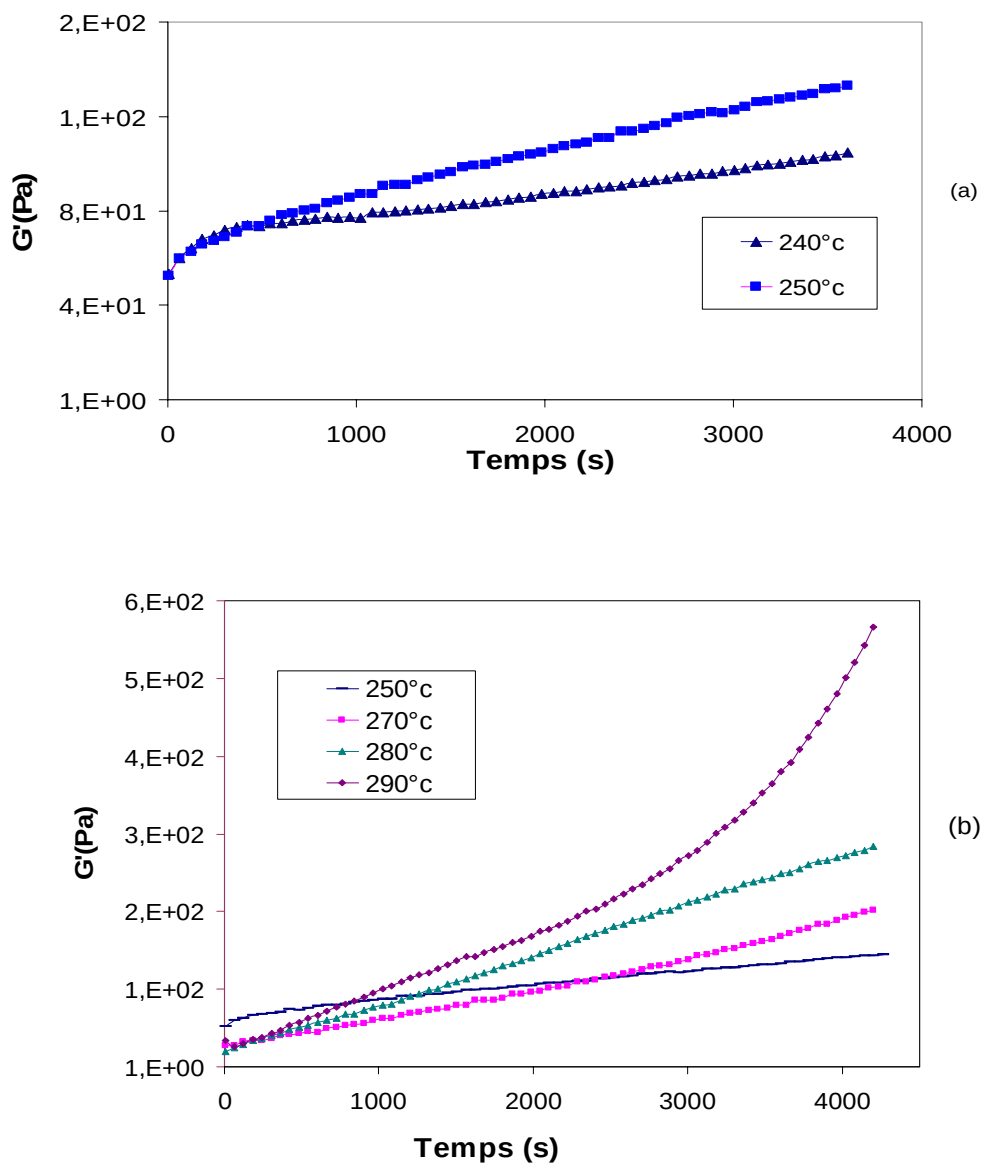


Figure 71 : Evolution du module de conservation $G'(\omega, t)$ en fonction du temps de contact pour un système bicouche réactif PEGMA/PA6 à différentes températures (zone 1 et 2) : respectivement courbe (a) et (b) et à une fréquence de 1 rad/s.

Zone 1 [240-250] °C: Dans cette zone de température (Figure 71a), la mobilité moléculaire des chaînes est accrue au fur et à mesure que la température augmente. Les valeurs des modules G' deviennent d'autant plus importantes que le temps de contact (soudage) augmente. La cinétique de la réaction chimique aux interfaces devient plus importante, et augmente avec la température. La mobilité des chaînes devient plus importante et favorise le phénomène d'interdiffusion des chaînes. Dans le cas des systèmes réactifs dont la tension interfaciale est réduite, la réaction chimique demeure très importante tant que les chaînes ont tendance à interdiffuser avant le déclenchement de la réaction.

Il est important de rappeler que dans des conditions identiques (température, cisaillement, atmosphère d'azote, etc), l'évolution temporelle de G' du PE-GMA seul et du PA6 seul ne décrit pas d'augmentation (Cf. partie B, paragraphe 4.1.1). Ainsi, ils sont stables sur toute la plage thermique de l'étude. De plus, aucune augmentation notable de G' est observée dans le cas du sandwich non réactif (SNR), ce qui confirme que les phénomènes observés dans le cas des systèmes réactifs (SR) sont dus à la réaction chimique intermoléculaire prenant place à l'interface. Cette réaction a été également confirmée par spectroscopie IRTF et RMN sur les mêmes systèmes étudiés par rhéologie (Cf. paragraphes 3.3 & 3.4)

Zone 2 [250-290]°C: Dans cette plage de température, les courbes de G' (Figure 71b) augmentent fortement avec un écart atteignant 600 Pa entre le début et la fin des expériences. Les réactions d'auto-réticulation sont favorisées et entrent en compétition avec la réaction principale. Ceci a une incidence remarquable sur l'évolution du module de conservation G' qui peut atteindre une valeur deux fois plus importante que celle obtenue dans la zone 1.

L'évolution du module G' représente la signature rhéologique du processus de diffusion couplé à la réaction. En effet, initialement les deux surfaces n'ont qu'un contact mécanique et ceci se manifeste par un faible module de l'assemblage. Au cours du temps, les chaînes s'interpénètrent et l'interface est progressivement remplacée par une interphase plus robuste.

C'est précisément le processus de déformation/relaxation qui gouverne la réponse viscoélastique d'un tel système lors d'une expérience en régime oscillatoire à faible déformation. Aux fréquences élevées, la réponse du matériau est dominée par les chaînes courtes dont le temps de réajustement de conformation est inférieur à la période des oscillations. A mesure qu'on diminue la fréquence, on recueille la réponse de chaînes de plus en plus longues. Aux basses fréquences on recueille la réponse de l'ensemble des chaînes, mais la relaxation est dominée par celle des chaînes les plus longues. Ainsi, le rhéomètre agit en quelque sorte comme un microscope qui permet selon la fréquence choisie d'ajuster son agrandissement et ainsi sonder différentes tailles y compris la relaxation macroscopique de gouttes dans le cas des mélanges de polymères [Bousmina et al. (1999a), Bousmina et al. (1999b)].

Nous constatons qu'aux basses fréquences de sollicitation (1 rad/s), il faut un couple plus élevé pour imposer la même déformation impliquant un module plus élevé. Ce dernier augmente à son tour avec la densité d'enchevêtrements à l'interphase qui croît au cours du temps. Les valeurs de module sont d'autant plus importantes que les ancrages chimiques se créent grâce à la réaction chimique aux interfaces. La comparaison de l'évolution de G' à différentes températures confirme que la vitesse de la réaction principale (acide/époxyde et

amine/époxyde) augmente avec la température, i.e. aux temps longs, on atteint un régime stationnaire où la dynamique des chaînes est régie par le volume et non plus par l'interface qui a complètement disparue. Toutefois, au delà de 270°C cette augmentation du module élastique présente une autre tendance confirmant la présence des réactions secondaires d'auto-réticulation (époxyde/époxyde) qui deviennent prépondérantes par rapport à la réaction principale.

Pour illustrer les phénomènes décrits précédemment, les mêmes expériences ont été reconduites mais cette fois pendant une durée de 4 h (Figure 72). Dans ce cas, la variation du module atteint 850 Pa à 260°C. Cependant, elle est de l'ordre de 400 Pa à 240°C, lorsque le module de conservation atteint un plateau. En effet, en rhéologie des mélanges, Cassagnau et al. (1992), Muller R. et al. (2001) ont montré que la présence d'un plateau est une indication de la fin de la réaction. Cependant, dans le cas de sandwich polymère/polymère, du fait des contraintes volumiques que subit l'interface en raison de la formation in situ de copolymères greffés, la réaction ne peut progresser que tant que chaque chaîne pénètre dans ces couches. Les espèces diffusant rapidement (chaînes de PA6) pourraient être en mesure de diffuser au travers de la barrière créée par la couche de copolymère greffé et réagir avec les groupes GMA. Il est moins probable en revanche que les chaînes les plus longues du PE-GMA puissent diffuser à travers cette barrière et réagir avec les groupes COOH/NH₂ car leurs diffusions sont beaucoup plus faibles que celles du PA6. En effet, pendant cette période, G' atteignait une sorte de plateau à la température de réaction 240°C comme on le voit sur la Figure 72 et de faibles quantités de chaînes réactives semblaient pouvoir réagir après saturation de l'interface (Lamnawar K et Maazouz A [2006])

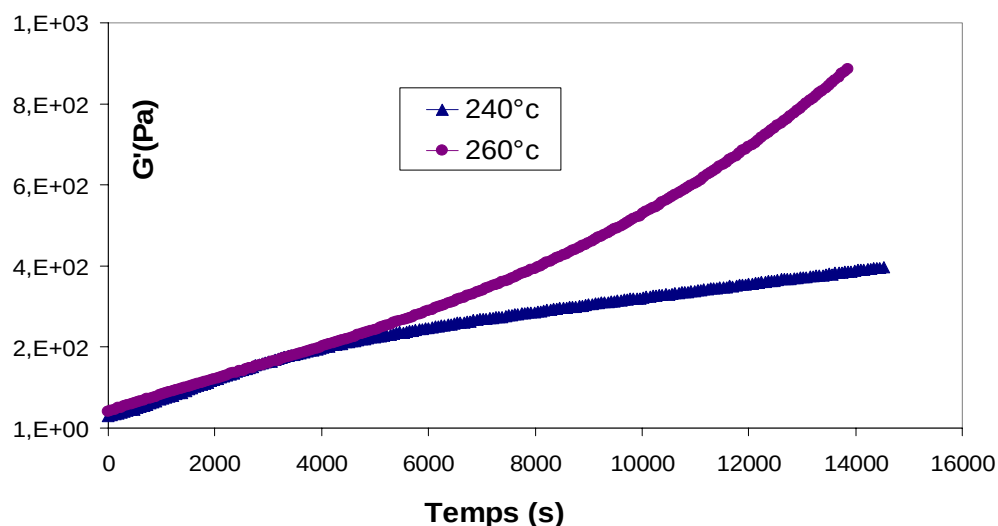


Figure 72: Evolution du module de conservation G' (ω , t) en fonction du temps de contact pour le sandwich réactif PE-GMA/PA6 à 240°C et à 260°C, pendant 4h à la fréquence angulaire de 1 rad/s.

Ainsi les observations ci-dessus démontrent que les groupes présents sur les bouts de chaînes polyamides sont facilement accessibles aux groupes époxydes du GMA, ce qui pourrait être favorisé par la miscibilité partielle entre les segments de PE contenant du GMA

et le polyamide au créant ainsi une interphase entre les deux matériaux. Les résultats sont en fait en accord avec les études de [Orr C.A et al. \(2001\)](#) concernant différentes cinétiques de réaction entre paires de différents groupes fonctionnels greffés sur du polystyrène. Les auteurs ont également calculé le taux de conversion après 2 min pour ces systèmes réactifs et ont trouvé que le taux de conversion pour les systèmes fonctionnalisés acide/époxyde est cinq fois plus élevé que celui du système réactif amine/époxyde. D'autre part, afin d'évaluer la cinétique de la réaction principale et de corréliser les changements de G' avec le taux de conversion $[X(t)]$ des copolymères formés in situ aux interfaces nous avons utilisé l'expression suivante :

$X_A(t) = \frac{[G'_R(t) - G'_{NR}(t)]}{[G'_{R,end} - G'_{NR,end}]}$	<i>Équation 50</i>
--	--------------------

avec $G'_{R,end}$ correspondant au module final du sandwich réactif, et l'indice $_{NR}$ dans G'_{NR} représentant le sandwich PE/PA6 (non réactif) ([Lamnawar K et Maazouz A \[2006\]](#)).

La [Figure 73](#) montre le graphe de la conversion en fonction du temps de contact ce qui signifie l'hypothèse d'une cinétique de réaction de premier ordre s'exprimant par :

$-\ln(1 - X(t)) = k_1 t$	<i>Équation 51</i>
--------------------------	--------------------

dans laquelle k_1 est la constante cinétique de réaction. Ici, la conversion $X(t)$ pour les systèmes SR a été calculée à partir des données expérimentales à 240°C. Il apparaît que la réaction à cette température est décrite de manière satisfaisante par une cinétique de premier ordre.

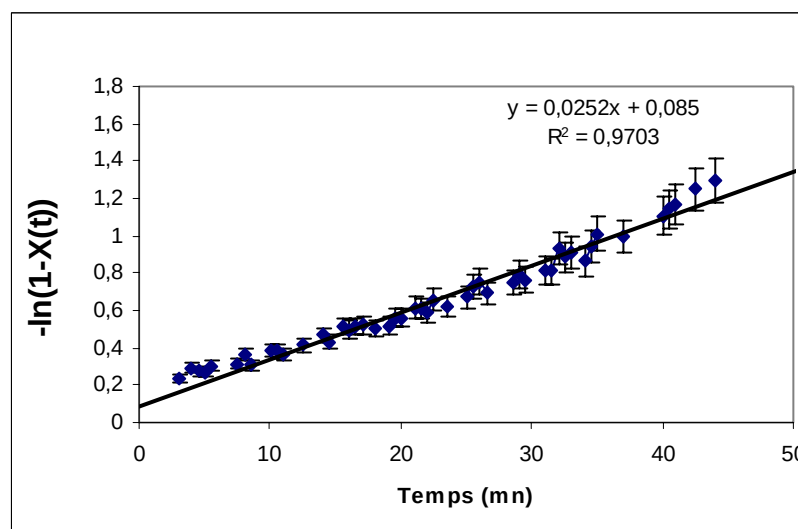


Figure 73: Graphe du taux de conversion en fonction du temps de réaction selon la loi cinétique de premier ordre donnée par l'équation 50.

De plus, comme il peut être observé sur la [Figure 74](#), la réaction interfaciale est plus sensible aux faibles fréquences. Nous observons ainsi une forte augmentation de la viscosité dans

cette zone de sollicitation dans la courbe de viscosité (Figure 74a) relative au couple PE-GMA/PA6 (SR). Pour certains chercheurs, l'augmentation de la viscosité à faibles fréquences a été observée même sur des polymères fonctionnels seuls. En effet, Valenza et al. (2000) ont attribué ce phénomène à la présence de groupements greffés sur les chaînes de PE modifiés. Cependant, ce phénomène n'est pas observé dans le cas des polymères seuls (Partie B). En fait, $\eta^*(\omega)$ du système SNR a également été tracé sur la même figure (Figure 74b) et bien évidemment aucune augmentation significative de la viscosité n'est révélée confirmant par la même que le phénomène observé est dû à la réactivité accrue à l'interface en cas de faible taux de cisaillement. Ces résultats corroborent ceux observés précédemment pour l'évolution de G' en fonction du temps dans le cadre de l'étude de l'influence de la température.

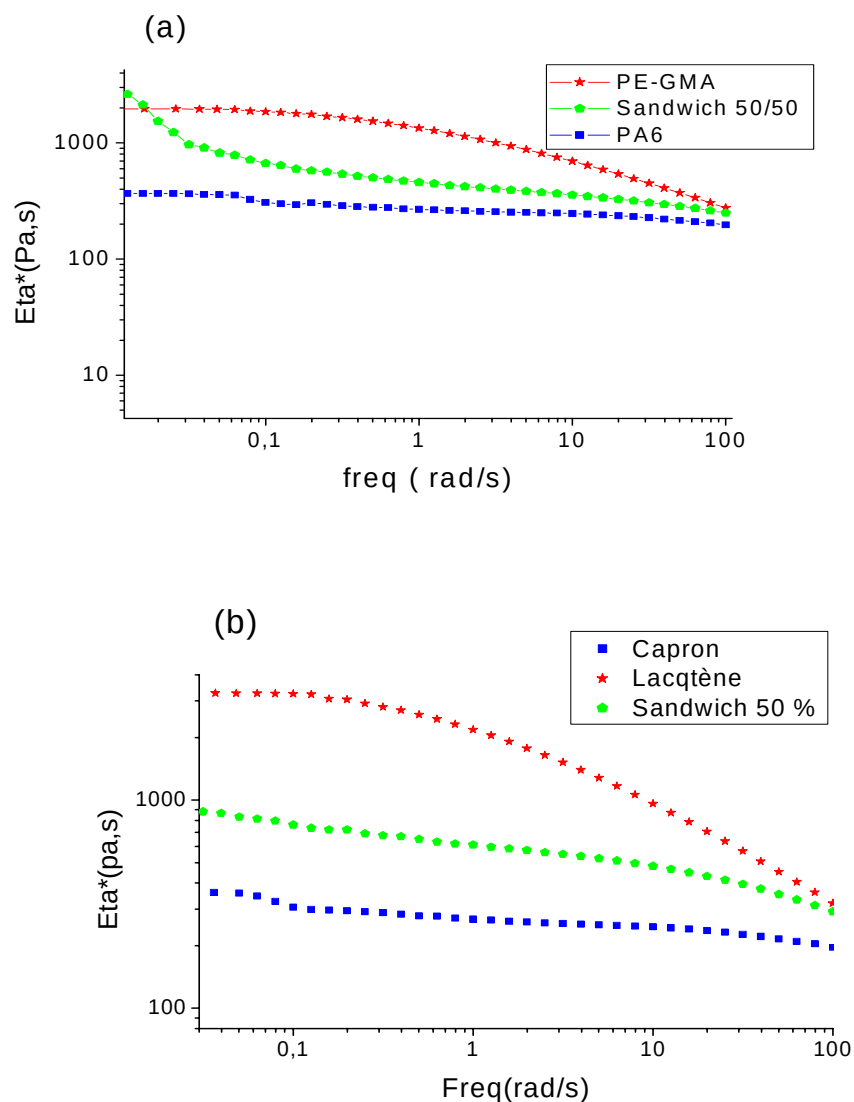


Figure 74: Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence angulaire à 240°C pour les sandwichs (a) réactif PE-GMA/PA6 et (b) non réactif PE/PA6 et comparaison avec celles des constituants seuls.

Afin de valider encore une fois les résultats obtenus sur les bicouches SNR et SR, nous avons utilisé le modèle de Carriere et al. (1995), Lin et al. (1979) dans lequel β est un facteur

d'ajustement (dit de glissement) sensible à la structure interfaciale comme nous l'avons décrit dans la partie A:

$\frac{1}{(\eta_{sandwich}^*)} = \beta \left(\frac{\phi_1}{\eta_1^*} + \frac{\phi_2}{\eta_2^*} \right)$	<i>Équation 52</i>
--	--------------------

Nous rappelons que les différentes viscosités déterminées à 240°C, des polymères constituant ces sandwichs sont données à deux fréquences 0.1 et 1 rad/s °C dans le tableau 14. Les valeurs des grandeurs $\eta_{sandwich}$, β déterminées aux mêmes fréquences que leurs constituants sont regroupées dans le [tableau 19](#). ϕ_K est de l'ordre de 0.5.

Système	$\eta_{sandwich}$		β (0.1 rad/s)	β (1 rad/s)
Sandwich réactif (PE-GMA/PA6 (1))	450 Pa.s	800 Pa.s	0.45	0.72
Sandwich non réactif (PE/PA6 (1))	630 Pa.s	720 Pa.s	0.52	0.59

Tableau 19: Comparaison des facteurs de glissements à 1 rad/s et 0.1 rad/s.

Nous constatons que l'augmentation de la fréquence (0.1 à 1 rad/s) provoque une élévation du paramètre de glissement dans le cas d'un système réactif. Toutefois pour un système non réactif ce paramètre est plus ou moins inchangé. La diminution de β dans le cas du système réactif peut être expliquée par la création d'une interphase stable entre les deux couches de polymères fonctionnels favorisée par les phénomènes d'interdiffusion/réaction à l'interface (Cf. partie D).

Remarque : il faut être prudent quant à l'interprétation des viscosités à 1 rad/s entre les deux systèmes. En effet la valeur de 630 Pa.s pour le système non réactif est plus grande que celle du système réactif. Ce résultat est plausible car la viscosité du PE à ce cisaillement est plus grande que celle du PE-GMA.

3.5.2. Influence du cisaillement

Une étude comparative a été faite pour voir l'influence du cisaillement sur l'évolution du module de conservation. Bien que ce paramètre G' augmente avec la fréquence i.e. L'objectif ici est de comparer à la même température l'influence du cisaillement sur les cinétiques à la fois de l'interdiffusion et de la réaction.

Les [Figures 75](#) présentent un exemple de résultat de l'évolution de G' en fonction du temps à 240°C pour 10 rad/s et 50 rad/s.

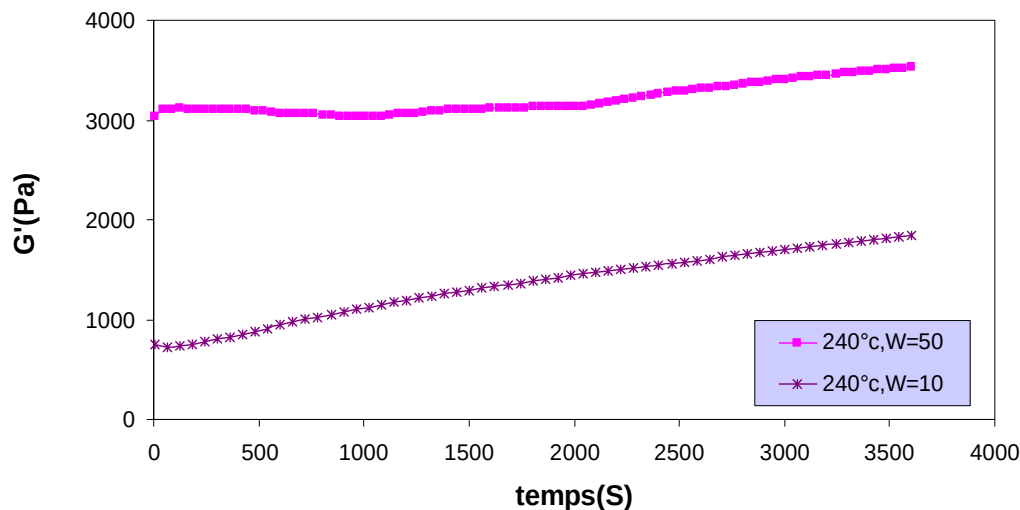


Figure 75 : Evolution du module de conservation d'un système réactif à deux fréquences de sollicitation pour $T=240^{\circ}\text{C}$. ($\omega=10\text{ rad/s}$, $\omega=50\text{rad/s}$)

Nous remarquons que la tendance d'augmenter la valeur de G' se trouve inversée pour un cisaillement de 50 rad/s par rapport aux faibles cisaillements. En effet l'évolution du module de conservation à cette fréquence est beaucoup plus limitée que celle observée à un faible cisaillement de 10 rad/s.

Cette étude a montré l'influence du taux de cisaillement sur le comportement rhéologique des bicouches. Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Deux zones de cisaillement se distinguent :
 - ❖ une première entre 1 et 50 rad/s où une augmentation de cette fréquence favorise l'interdiffusion des chaînes et la réaction chimique.
 - ❖ une deuxième zone au dessus de 50 rad/s où le cisaillement devient un facteur limitant de l'interdiffusion des chaînes ce qui engendre une augmentation moins prononcée du module de conservation. [Hwang Yong Kim et al. \(2006\)](#) a observé la même chose sur un bicouche PS-mCOOH/PMMA-GMA.
 - ❖ Le cisaillement à un double effet :
 - un auto-échauffement par dissipation visqueuse dans des conditions de procédé type coextrusion.
 - une limitation de l'interdiffusion des chaînes et par conséquent la création de l'interphase. Ce phénomène est remarquable aux hautes fréquences de sollicitation.

3.5.3. Influence du temps de contact

Le temps de contact est défini comme celui qui sépare le moment de contact des deux disques dans l'entrefer des deux plateaux et le moment où l'on lance les mesures. Ce paramètre peut être ajusté automatiquement par l'appareil.

La [Figure 76](#) montre un exemple de résultat obtenu de l'évolution de G' en fonction du temps de mesure à différents temps de contact. L'étude a été faite à la température de réaction 240°C .

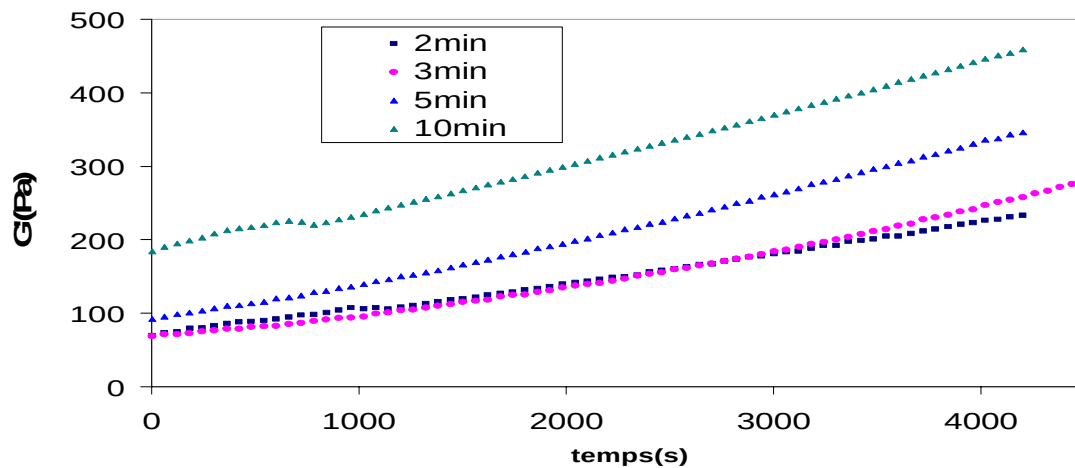


Figure 76 : Evolution du module de conservation d'un sandwich Lotader/capron après différents temps de contact ($T=240^{\circ}\text{C}$; $\omega=1 \text{ rad/s}$)

Les résultats obtenus montrent que le temps de contact a une grande influence sur l'évolution du comportement rhéologique du système. En effet, le module de conservation augmente en fonction de ce temps. Par exemple, pour l'essai à 240°C nous remarquons que le module G' (t , temps de contact=10 min) est deux fois plus grand que le module G' (t , temps de contact=5 min). En début de l'essai et après 10 min de contact nous notons ainsi une valeur de G' d'ordre de 200 Pa.

Un temps de contact long génère une élasticité plus importante. Un temps de contact plus long dans des conditions statiques favorise les premiers ancrages chimiques à l'interface et éventuellement l'interdiffusion des chaînes en faveur de la création de l'interphase (Cf. Partie A). Les groupes présents sur les bouts de chaînes polyamides seront facilement accessibles aux groupes époxydes du GMA favorisant par conséquent la miscibilité partielle entre les segments de PE contenant du GMA et le polyamide au créant ainsi une interphase entre les deux matériaux. Cette zone serait probablement de plus grande épaisseur, quand le temps de contact est important. Quant à l'effet du temps de contact sur la cinétique de la réaction, il paraît plus limité que celui de la température.

3.5.4. Influence du pré-cisaillement

Il s'agit d'effectuer un cisaillement de faible amplitude avant de lancer la manipulation. Il est géré automatiquement par l'appareil et il peut être réglé pendant différentes durées. Le pré-cisaillement est effectué à des températures de 225°C où on estime que la réaction est limitée. Une fois que cette étape est terminée la température est augmentée automatiquement à 240°C où la réaction devient plus importante. Le pré-cisaillement a été effectué pendant 1 min avant de lancer les mesures.

Les Figures 77a et 77b présentent respectivement une comparaison de l'évolution du module de conservation G' et de la viscosité en fonction du temps dans le cas des expériences avec ou sans pré-cisaillement.

En fait, un pré-cisaillement d'une minute suffisait à provoquer une évolution significative de G' ou de η^* . En l'absence de pré-cisaillement, $G'(t, \omega)$ devrait normalement augmenter avec un exposant bien plus faible. Ceci suggère que le pré-cisaillement a pu perturber la configuration des chaînes à l'interface et peut-être contribuer à extraire certaines chaînes ayant diffusé de l'autre côté de l'interface. A la fin de cette étape, la température a été augmentée à 240°C, température à laquelle débute la réaction comme démontrée précédemment. En effet, un pré-cisaillement pendant 1 min suffit pour remarquer une évolution très prononcée de G' en fonction du temps. Les valeurs des modules après le même temps d'expériences (1800s) sont respectivement de l'ordre de 1500 Pa et 500 Pa pour les systèmes pré-cisaillé et non cisaillé.

Pendant la première étape, la diffusion des chaînes est plus favorable que la réaction à l'interface. Après cette étape de diffusion, l'augmentation de température jusqu'à 240°C accélère la cinétique de réaction. Il nous a été par conséquent possible de séparer l'étape de création d'interface de la réaction chimique en réalisant un pré-cisaillement.

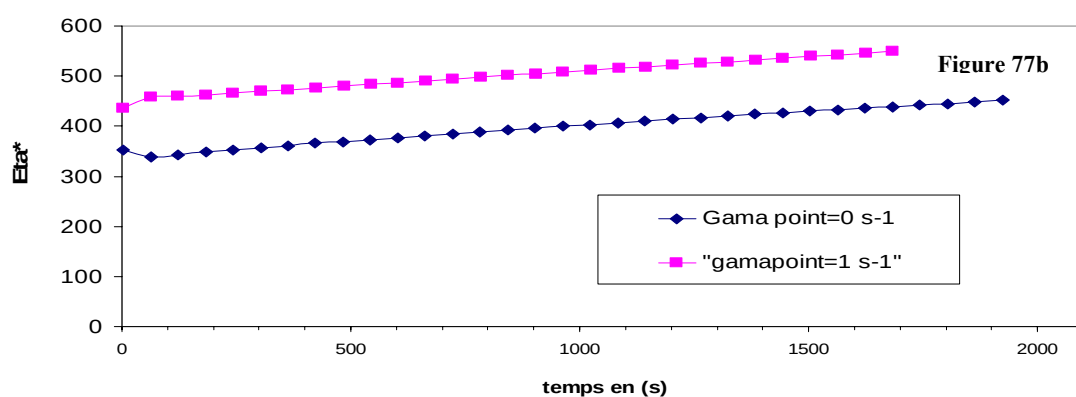
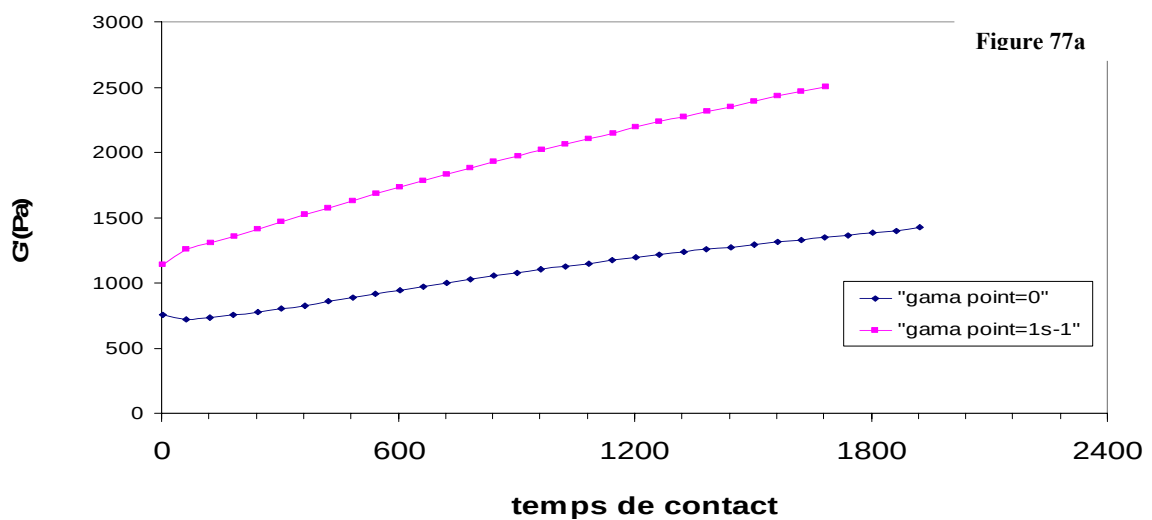


Figure 77 : Evolution du module de conservation (77a) et de la viscosité (77b) d'un sandwich PE-GMA/PA6 (1) avec ou sans pré-cisaillement à une fréquence de 10 rad/s.

3.5.5. Compétition diffusion et réaction

L'étude de l'effet de la température sur la cinétique de la réaction chimique a montré que celle-ci est favorisée dans la plage de température allant de 240°C à 250 °C. Pour des températures plus élevées les réactions d'auto-réticulation deviennent prépondérantes. Quant à l'étude à des températures plus basses (entre la fusion de PA6 jusqu'à la température de réaction de 240°C), nous nous attendons à ce que les phénomènes d'interdiffusion entre chaînes l'emportent sur la réaction chimique. Au fur et à mesure que la température augmente l'interdiffusion devient limitée par la réaction chimique qui se trouve favorisée.

Pour illustrer ces propos, par ailleurs, pour les basses températures, les courbes de G' sont caractérisées par un point d'inflexion qui pourrait être attribué à la transition diffusion réaction. (Figure 78a). La représentation de la dérivée de G' en fonction de temps (dG'/dt) montre que la transition diffusion/réaction est beaucoup plus marquée.

Au dessous d'un temps égal à 900s, les valeurs de cette dérivée sont faibles. Ce point qui apparaît au bout de 15min peut être révélateur de la prépondérance de la réaction sur la diffusion. Au-delà, on observe une augmentation brutale de cette dérivée qui serait la signature de la réaction chimique qui est favorisée. Ensuite, une variation monotone apparaît. Elle serait due à l'homogénéité de la réaction au sein de l'interphase avec une épaisseur bien définie.

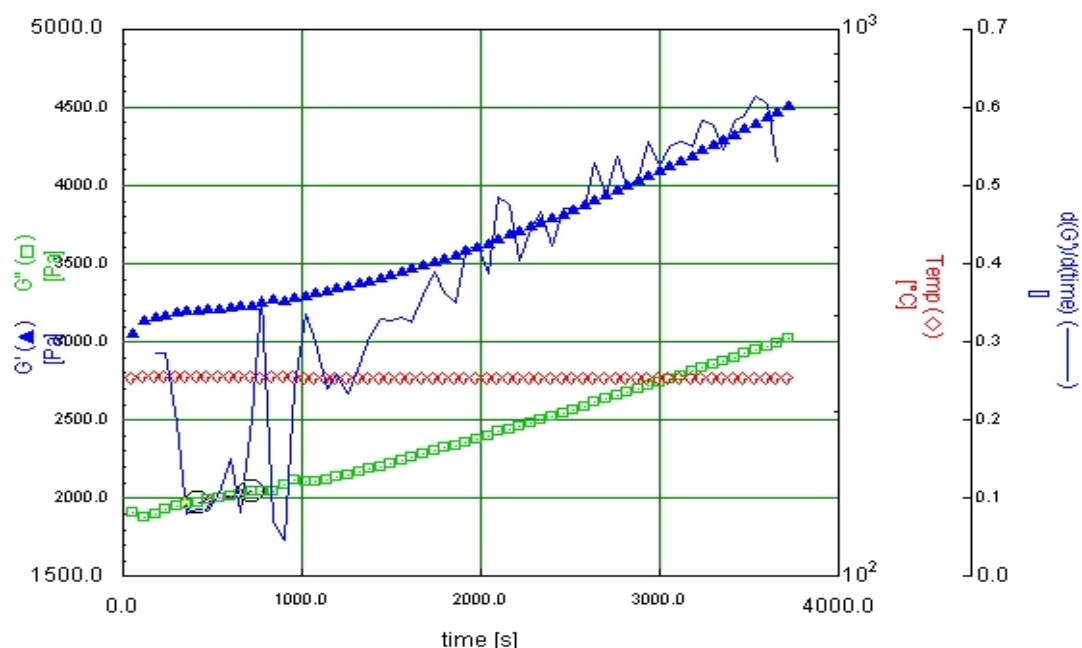


Figure 78: (a): Evolution du module de conservation $G'(\omega,t)$ et sa dérivée (dG'/dt) en fonction du temps de contact pour un sandwich réactif PEGMA/PA6 à une température de 230°C et une fréquence de 10 rad/s.

Pour les hautes températures (températures supérieures ou égales à la température de la réaction de 240°C), le temps nécessaire à l'interdiffusion est trop court par rapport au temps de la réaction. Par conséquent, la diffusion interchaîne est instantanée et nous n'avons pas remarqué ce point d'inflexion sur les courbes (Figure 38).

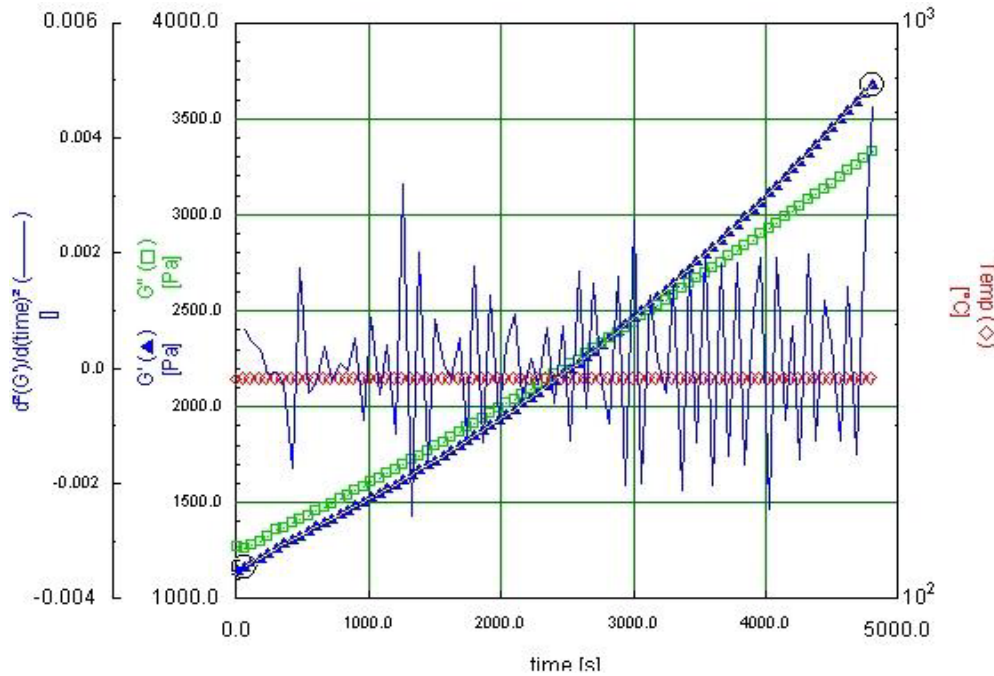


Figure 78 (b) : Variation de la dérivée première du module de conservation pour un système réactif à une température de 240°C et une fréquence de 10 rad/s.

3.5.6. Modélisation

Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles décrivant le comportement rhéologique de systèmes multiphasiques. Ainsi, et comme a été le cas avec le modèle de [Carriere et al. \(1995\)](#), l'utilisation du modèle de [Bousmina, Utracki et al. \(1999\)](#) confirme la diminution de l'effet de glissement interfacial (comme définit dans la partie A et dans le modèle de Lin) grâce à la réaction chimique, induisant la présence d'une interphase comme une troisième entité entre les deux couches :

$\frac{1}{(\eta_{sand}^*)_{effe}} = \frac{\phi_1}{\eta_1^*} + \frac{\phi_2}{\eta_2^*} + f(\xi)$	Équation 53
---	-------------

avec Φ_i , η_i^* ($i=1, 2$) qui sont respectivement la fraction volumique et la viscosité du composé i . $f(\xi)$ est une fonction complexe du facteur de glissement interfacial (ξ). En effet, au fur et à mesure que les chaînes diffusent, les deux couches A et B composant le sandwich deviennent un système à trois couches comportant une couche centrale (interphase). $f(\xi)$ correspond alors au rapport ϕ_i / η_i , i représentant l'interphase ainsi créée.

Les résultats obtenus montrent que la valeur mesurée de $(\eta_{sand}^*)_{exp}$ dans le cas du sandwich SNR est plus faible que celle prédite par l'équation 52 sans effet de glissement, ce qui semble indiquer que le glissement à l'interface ne peut être négligé dans les systèmes non réactifs. Pour les mesures relatives au système SNR, le glissement à l'interface est la conséquence d'une interface plate et étroite ce qui suggère qu'une valeur élevée du paramètre χ de Flory-Huggins devrait être considérée exprimant l'incompatibilité des deux matériaux. D'autre part, pour des temps de contacts plus élevés et dans le cas du sandwich réactif SR, la viscosité $(\eta_{sand}^*)_{exp}$ mesurée est même plus élevée (459 Pa.s) que la valeur prédite sans glissement à l'interface (221 Pa.s)

Comme suggéré par le travail théorique de [Fredrickson \(1996\)](#) et [O'Shaughnessy et al. \(1999\)](#) sur la cinétique de formation de copolymère dibloc à l'interface polymère/polymère, le mécanisme principal est contrôlé par la diffusion avec une loi racine (équation 54). Toutefois ce modèle a été développé pour le suivi de la formation d'un copolymère aux interfaces dans le cas de mélanges de polymères.

$G'(t, \omega) = A\sqrt{t - B}$	Équation 54
---------------------------------	-------------

A est une constante et B est un paramètre d'ajustement,

Comme montré dans la [Figure 79a](#), cette expression décrit bien les résultats expérimentaux aux températures inférieures à 240°C. Cependant, une déviation marquée du modèle d'O'Shaughnessy est observée aux températures plus élevées ([Figure 79b](#)). En effet, aux temps courts, un mécanisme de diffusion contrôlé contrôle la cinétique de réaction alors qu'aux temps longs, l'augmentation de G' est vraisemblablement ralentie par l'encombrement des ancrages chimiques créés à l'interface. Pour des températures de réaction plus élevées, la valeur de B est généralement négative du fait que la réaction à l'interface débute pendant l'équilibre. Sur la base des résultats ci-dessus, nous suggérons de confronter le modèle O'Shaughnessy avec une expression qui décrit l'évolution du module de conservation G' en fonction du temps de contact (temps de soudures) :

$G'(t, \omega) = G_0 + k.t^c$	Équation 55
-------------------------------	-------------

dans laquelle G_0 est le module de conservation à $t=0$, K est une constante et C est un exposant temporel.

L'équation 55 s'est avérée décrire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux aux basses et hautes températures ([respectivement aux Figure 79c et Figure 79d](#)). L'expression proposée ([Lamnawar et Maazouz \[2005, 2006\]](#)) corrèle bien les différents résultats expérimentaux obtenus et est en accord avec les différents mécanismes contrôlant les phénomènes de diffusion et de réaction chimique aux temps courts comme aux temps longs.

Ainsi, Il est intéressant de constater, comme illustré en Figure 80, que l'évolution de l'exposant temporel (C) avec la température permet de révéler la présence de deux zones de températures en accord avec les manifestations rhéologiques présentées précédemment :

Dans la zone des températures inférieures à 240°C, le facteur C diminue et tend vers une valeur de 0,6. Cette valeur est proche de celle qui décrit une diffusion Fickienne (0,5 à 240°C). Ce léger écart pourrait être expliqué par le couplage de la diffusion Fickienne due à la mobilité macromoléculaire et la réaction chimique qui se trouve favorisée par cette dernière.

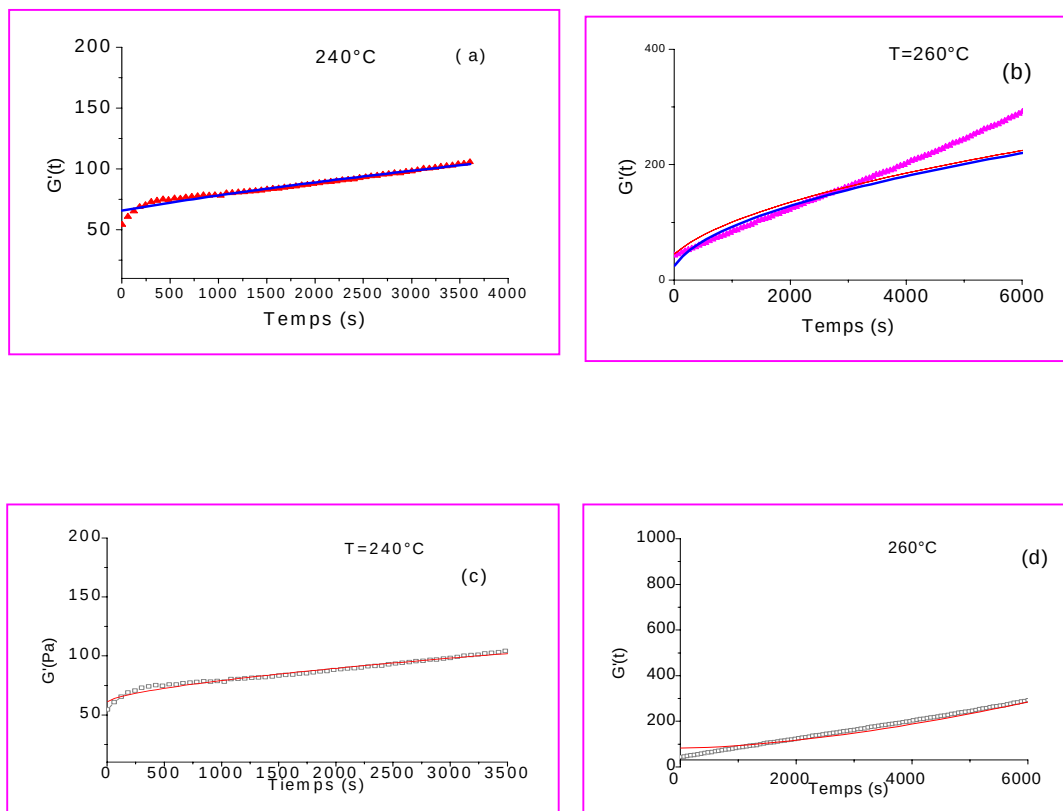


Figure 79 : Evolution du module de conservation $G'(\omega, t)$ et corrélation avec les modèles en fonction du temps de contact pour un sandwich réactif PEGMA/PA6 à une température de 240°C et 260°C, une fréquence de 1 rad/s .

Courbe (a) et (b) : Corrélation avec le modèle de O'Shaughnessy : $G'(t, \omega) = A\sqrt{(t - B)}$

Courbe (c) et (d) : Corrélation avec le modèle proposé : $G'(t) = G_0 + k.(t)^c$.

Au delà de 240°C, l'exposant temporel (C) augmente de manière significative et devient très important (C=2,1 à 290°C) confirmant par la même l'influence remarquable de la réaction secondaire (auto-réticulation) sur l'évolution du module de conservation. Dans cette partie, une telle augmentation de C confirme l'incidence notable des réactions secondaires (auto réticulation) sur l'évolution du module élastique.

Dorénavant, le comportement observé sur la première plage devrait être discuté dans les travaux futurs au moyen d'une approche de dynamique moléculaire. Les bouts de chaînes

du polymère A diffusent dans la masse avant d'atteindre l'interface et migrent vers la première couche de l'autre côté du polymère B. Certaines chaînes, principalement les petites ont effectivement traversé l'interface et pénétré dans la masse de l'autre côté du sandwich. En revanche, en raison de leur faible mobilité, les longues chaînes qui atteignent l'interface adoptent pour une période donnée une configuration de pseudo-équilibre. L'étape de diffusion est caractérisée par un exposant proche de 0,5 sur la loi d'échelle décrite dans la littérature [Bousmina et al. (1998)]. La valeur légèrement différente de C obtenue à 240°C peut être expliquée par la présence de contraintes additionnelles générées par le copolymère greffé à l'interface du fait de l'augmentation de la température.

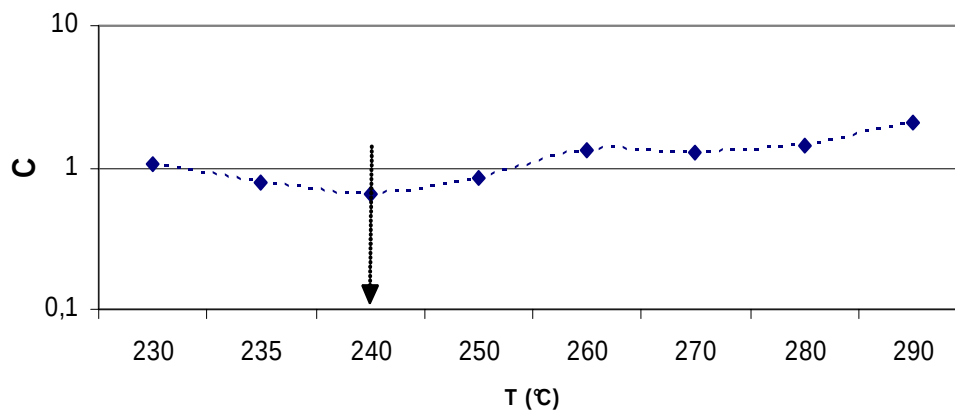


Figure 80: Evolution de l'exposant C de l'expression proposée (équation 54) en fonction de la température.

Remarque:

Jin Kon Kim et Chang Dae Han (1986) ont également montré la grande dépendance du phénomène d'interdiffusion avec la distribution macromoléculaire des différentes couches (A et B) en calculant le rapport des coefficients de diffusion (Self-diffusion) selon les équations de Grasselay :

$\frac{D(A)}{D(B)} = \left[\frac{G_{NA}^0}{G_{NB}^0} \frac{\eta_A}{\eta_B} \right] \times \left[\frac{R_0^2(A)}{R_0^2(B)} \right] \times \left[\frac{\overline{M_A}}{\overline{M_B}} \frac{\overline{M_{CA}}}{\overline{M_{CB}}} \right]$	Équation 56
--	-------------

avec: G_{NA}^0, G_{NB}^0 : modules aux plateaux caoutchoutique,
 η_A, η_B : viscosités newtoniennes,
 $R_0^2 A, R_0^2 B$: distances moyennes entre tête et fin de chaîne,
 $\overline{M_A}, \overline{M_B}$: masses molaires moyennes,
 $\overline{M_{CA}}, \overline{M_{CB}}$: masses critiques entre enchevêtrement.

Le [tableau 20](#) récapitule les données de l'équation 56 pour le couple PE-GMA/PA6 (1) par exemple. Les valeurs du plateau caoutchoutique peuvent être calculées à partir des temps de relaxation en nombre et connaissant les viscosités newtoniennes. Elles peuvent être évaluées également en calculant l'aire de la partie comprise entre G'' et l'axe des abscisses. Nous pouvons ainsi déduire les valeurs des masses critiques entre enchevêtrement. Par ailleurs, le rapport R_0/M est donné dans [Fetters et al. \(1986\)](#). Il est important de rappeler que généralement pour les polymères $R_0/M^{1/2}=0,1-0,05$ nm/g.mol.

Propriétés	PE	PA6 (1)
$R_0/M^{1/2}$ (cm ²)	0,12	0,09
G_N' (Pa)	$2,7 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$
η_0 (Pa)	1290	290
M_w (g/moles)	264 000	34 000
M_c (g/moles)	3800	3960

Tableau 20: Propriétés du PE-GMA & PA6 (1)

L'application de l'équation 56 donne un rapport à 240 °C de $D(\text{PA6})/D(\text{PE})= 6 \cdot 10^{-3}$. Connaissant le coefficient du PE à cette température (10^{-12} cm²/s), nous pouvons ainsi déduire le coefficient du PA6 ($6 \cdot 10^{-15}$ cm²/s). Ce résultat est en adéquation totale avec la structure et la taille des chaînes PA6 et PE-GMA. Néanmoins, il est important de signaler qu'un coefficient d'interdiffusion exprimé en fonction des deux coefficients de diffusion du PE-GMA et du PA6 (Cf. Partie A) deviendrait beaucoup plus petit au fur et à mesure que l'interface/interphase se sature par les ancrages chimiques.

Dans une étude récente sur les multicouches coextrudés à base de polyéthylène, [Macosko et al. \[2002\]](#) ont évalué cette épaisseur via des mesures rhéologiques en mode élongationnel. L'expression utilisée par ces auteurs est la suivante :

$\Delta l \propto \sqrt{Dt}$	Équation 57
------------------------------	-------------

Avec : D, le coefficient de diffusion qui est également fonction de la température (suivant la loi d'Arrhénius), et (t), le temps de soudure dit temps de contact.

Pour un coefficient de diffusion $D=1,1 \cdot 10^{-12}$ cm²/s calculé à 230°C d'un PE, considéré en première approximation du même ordre de grandeur que celui du PE-GMA, la distance de pénétration d'une chaîne de PE est estimée à 0,63 µm après une heure de temps de contact avec du PA6 en considérant une interface symétrique. Cette valeur non négligeable confirme les résultats rhéologiques précédents en estimant qu'au fur et à mesure que les chaînes diffusent à travers l'interface, la sollicitation d'un système de bicouche reflète dans le temps une réponse viscoélastique de trois couches avec l'interphase. Toutefois, cette diffusion mutuelle peut être ralentie voire diminuée avec la saturation de l'interphase par les ancrages physico-chimiques ainsi créés. Un tel mécanisme nécessite un modèle d'évolution de cette interphase dans le temps prenant en considération toutes les manifestations physico-chimiques sondées auparavant par l'outil rhéologique. On pourrait ainsi s'attendre à des épaisseurs d'interphase beaucoup plus petite (Cf. plus loin).

3.6. Propriétés viscoélastiques des systèmes multicouches à nombre de couches et fraction volumique variables

3.6.1 Etude préliminaire : Influence de l'aire interfaciale

3.6.1.1. Comparaison du comportement rhéologique des camemberts et sandwiches

Afin de démontrer en premier temps l'influence de l'aire interfaciale sur l'évolution des phénomènes d'interdiffusion/réaction des système réactifs (PE-GMA/PA6 (1)) nous avons effectué l'expérience suivante :

- ❖ Deux demi-disques respectivement du PE-GMA et du PA6 (1) ont été découpé à partir des films de 1.1 mm d'épaisseur préparés selon le même protocole opératoire décrit dans la partie C.
- ❖ On place les deux demi-disques (camemberts de Rayon 12,5 mm) entre les deux plateaux du rhéomètre. L'ajustement des différents paramètres opératoire se fait de la même manière que pour les essais sur les structures multicouches.

Dans la [Figure 81](#), nous présentons une comparaison de l'évolution de la viscosité dynamique entre un système de camemberts et un sandwich (bicouche). Ces deux expériences sont effectuées à une température de 240 °C afin d'être dans la zone où la réaction interfaciale (PE-GMA/PA6 (1)) a lieu. Un pré-cisaillement de 1 s^{-1} pendant une minute à une température de $T=230 \text{ °C}$ a été réalisé. Ce pré-cisaillement permet de favoriser les phénomènes d'interdiffusion des deux matériaux comme nous l'avons déjà montré dans la partie C. En outre, nous avons choisi de travailler à une fréquence de 1 rad/s au lieu de 10 rad/s afin d'éliminer l'influence du paramètre cisaillement sur l'évolution morphologique et physico-chimique des systèmes et pour voir plus précisément l'effet de l'aire interfaciale.

L'analyse de la courbe montre effectivement une grande différence de comportement entre les deux systèmes. Ainsi nous remarquons que :

- ❖ La viscosité des camemberts est très élevée par rapport à celle des sandwiches. Pour une heure, Une élévation de la viscosité de l'ordre de 400 Pa.s est marquée par la courbe des camemberts, alors que celle des sandwiches ne dépasse pas 160 Pa.s.
- ❖ Un changement remarquable de pente des variations de la viscosité dynamique avec le temps est observé à partir de 600 s dans la courbe des camemberts.

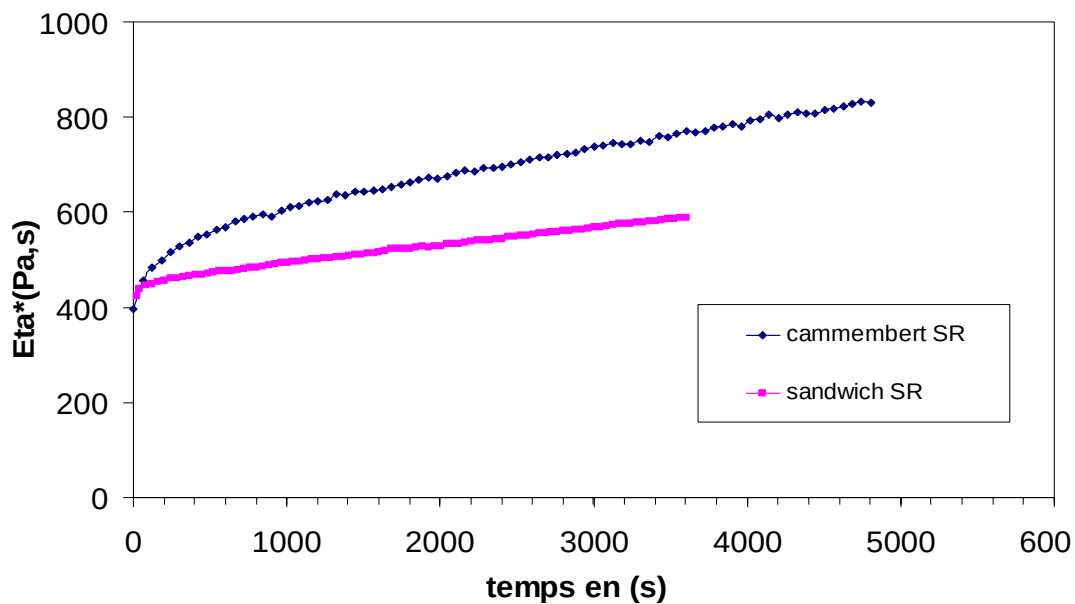


Figure 81 : Evolution de la viscosité dynamique des camemberts et des sandwichs à $T=240^{\circ}\text{C}$.
 $(\omega=1 \text{ rad/s}$; après un pré-cisaillement 1 s^{-1} pour 1 min)

L'aire interfaciale a une influence notable sur le comportement rhéologique des matériaux. En effet, la sollicitation dynamique des camemberts 50/50 favorise l'interdiffusion des chaînes. Ainsi et comme le décrit amplement Muller R (1999, 2001), les structures camemberts étudiées par l'outil rhéologique favorisent plus le phénomène de mélange vec une aire interfaciale beaucoup plus importante. En effet, au cours de cisaillement des structures multicouches sont ainsi créés in-situ à partir de la configuration initiale (Figure 82). Elles constituent éventuellement un cas de référence pour l'étude des morphologies générées en fonction du cisaillement d'un mélange de polymères.

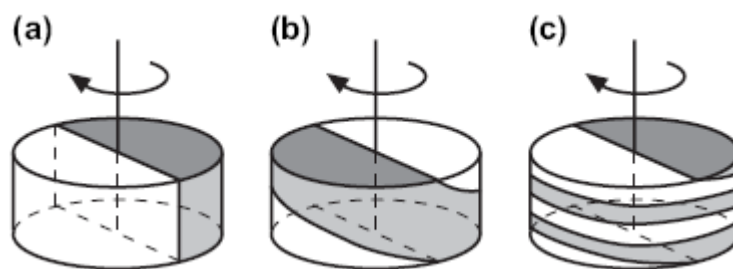


Figure 82 : Génération d'une structure multicouche en fonction de cisaillement de deux matériaux incompatibles sollicités dans une géométrie plan-plan : (a) configuration initiale (camemberts 50/50), configuration intermédiaire à un demi tour (b), et deux tours (c). (d'après Patlazhan S et al. (2006) en se basant sur les travaux de l'équipe de Muller R à Strasbourg)

Patlazhan S et al. (2006) a confirmé les présentes expériences par l'outil théorique via une modélisation numérique avec un modèle 2D.

L'interphase ainsi créée sera plus grande que dans le cas de celle générée grâce à une sollicitation du sandwich. En outre, il est important de noter que l'évolution de la viscosité dynamique avec le temps caractéristique des camemberts présente un changement de pente au dessus de 10 min. Il s'agit de la transition d'un état d'interdiffusion à un état où la réaction interfaciale l'emporte sur cette dernière.

3.6.1.2. Comparaison du comportement rhéologique des mélanges et Sandwich

Afin de confirmer l'influence de l'aire interfaciale sur le comportement rhéologique des systèmes, des expériences ont été réalisées pour le suivi des modules de conservation à 240°C sur des systèmes réactifs. La fréquence de sollicitation est de 1 rad/s. La Figure 83 présente une comparaison de l'évolution d'un mélange 50/50 et d'un sandwich réactif à composition équivalente.

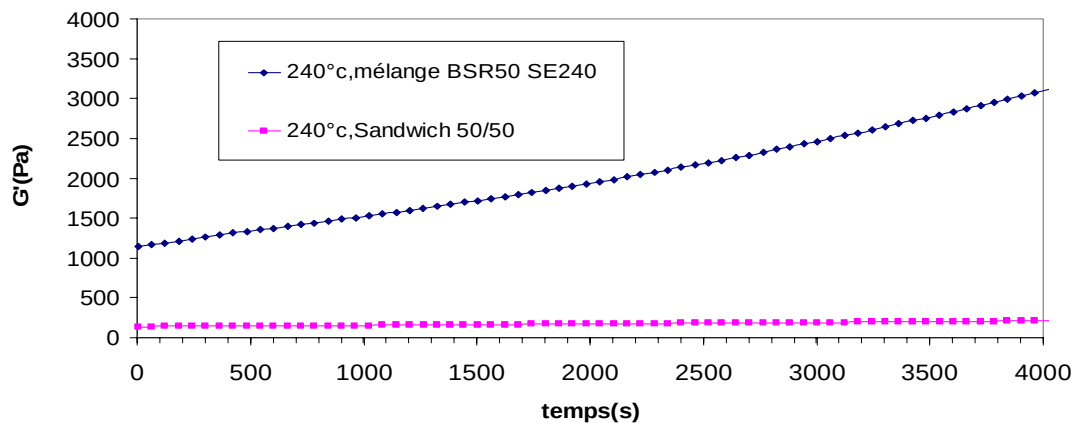


Figure 83 : Evolution du module de conservation à $T=240^{\circ}\text{C}$ d'un mélange et d'un sandwich (PE-GMA/PA6). $\omega=1\text{rad/s}$

Cette étude montre que l'aire interfaciale développée dans le cas des mélanges est beaucoup plus importante. Elle génère ainsi une interphase réactive qui a une influence notable sur l'augmentation du module de conservation. En effet pour un temps de réaction de 3500 s, le module de conservation des mélanges réactifs atteint des valeurs très élevées. Il est de l'ordre de 1650 Pa. En revanche, celui du sandwich est plus faible et ne dépasse guère la valeur de 500 Pa pour le même temps de réaction.

3.6.2. Propriétés viscoélastiques proprement dite des structures multicouches

Elaboration des structures multicouches:

Deux structures multicouches d'une épaisseur de 600 μm , préparées par le procédé de coextrusion qui sera décrit amplement dans la partie D, ont été étudiées :

- 1) Systèmes à fractions volumiques variables et nombre d'interface constant entre les deux constituants.
- 2) Systèmes à fractions volumiques constante et à un nombre d'interface variable.

Ces structures multicouches ont été toutes réalisées dans les mêmes conditions à savoir une température de 230°C inférieur à la température de réaction et à un temps de séjour constant dans le bloc de stratification (moins d'une minute). Tous les échantillons de films ont été préparés selon les mêmes conditions de procédés afin d'éliminer les erreurs entre échantillons. Des compositions en PE de 30, 50 et 70% ont été préparées pour un nombre de couches constant entre les deux constituants. D'autre part, des films multicouches de composition constante de 50 et 70% ont également été préparés dans le cas d'échantillons contenant un nombre variable de couches.

Les échantillons/ films obtenus ont ensuite été coupés en disques de 25 mm de diamètre. Ils ont ensuite subi un traitement thermique à 40°C sous vide pendant une semaine afin d'éliminer les éventuels contaminants de l'air et permettre la relaxation des chaînes orientées à l'air des échantillons du fait du cisaillement et de l'élongation intervenus pendant le procédé de coextrusion. Les mesures rhéologiques de ces systèmes multicouches ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à déformation contrôlée et avec un protocole similaire à celui décrit dans le paragraphe (2.1).

Influence de la composition :

La [Figure 84](#) compare le comportement rhéologique des systèmes bi-couches réactifs PE-GMA/PA6 (1) contenant 50 et 30% vol de PA6 (1) à celui de leurs constituants seuls. La viscosité dynamique des deux systèmes bi-couches augmente à la plus faible sollicitation ce qui est similaire à ce qui avait été observé et interprété auparavant pour les systèmes bicouches 50/50 dans le paragraphe 3.6.

Nous rappelons au passage que l'augmentation de $\eta^*(\omega)$ est également la confirmation de la formation du copolymère par réaction du PE-GMA et des groupes amines/acides des bouts de chaînes PA6. Récemment, [Kim et al. \(2003\)](#) ont étudié la cinétique de la réaction interfaciale d'un système PS-mCOOH/PMMA-GMA, et ont proposé trois étapes distinctes dans les changements de module de viscosité avec le temps. Ils ont également étudié l'évolution de la morphologie interfaciale par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique en transmission (MET), et ont trouvé que pour ce système, des micro-émulsions étaient formées dans la phase de masse. Cependant, ils n'ont pas donné une explication physique claire concernant la corrélation entre le changement des propriétés rhéologiques et la conversion en copolymères formés in situ. Dans un système bi-couche réactif comme le notre, la formation du copolymère est plus limitée, à des temps de contact élevés, par un mécanisme réactionnel que par la diffusion des chaînes réactives. D'ailleurs, la réaction devrait être contrôlée en premier temps par un mécanisme diffusionnel des groupes COOH et NH₂ de bouts de chaînes PA6(1) puisque (i) le PE-GMA contient plus de groupes réactifs que la chaîne PA6 (1), (ii) la température de réaction (240°C) [[Lamnawar et Maazouz. \(2007\)](#), [Wei \(2005\)](#)] est supérieure à la température de fusion du PE-GMA, permettant ainsi aux chaînes PE-GMA de bénéficier d'une mobilité relativement élevée, et (iii) un PA6 (1) de faible poids moléculaire peut adopter facilement une configuration à faible entropie et entre en contact avec un copolymère dense à l'interface/interphase (L'application de l'équation 56

a donné un rapport $D(\text{PA6})/D(\text{PE}) = 6 \cdot 10^{-3}$ à 240°C démontrant que les chaînes de PA6 pourraient diffuser beaucoup plus rapidement que leurs homologues de PE-GMA). En outre, quand des changements de densité en groupes réactifs au niveau de l'interphase apparaissent, les groupes COOH et NH_2 ont moins d'opportunité de réagir avec les groupes GMA du PE-GMA et par conséquent, la réaction reste du premier ordre comme cela a été démontrée dans les références [Lamnawar et Maazouz (2006, 2007)].

Néanmoins, les résultats obtenus confirment également que peu de chaînes ont réagi dans le procédé (une température de 230°C inférieur à la température de réaction et à un temps de séjour constant dans le bloc de stratification (moins d'une minute)) et ceci n'influence guère le comportement rhéo-cinétique des systèmes étudiés en rhéométrie.

Par ailleurs, les courbes de viscosité du système bi-couche sont, pour les deux compositions, intermédiaires entre celles de leurs constituants séparés. En plus, l'augmentation du taux du polyamide dans la composition finale du bicouche a pour effet, pour un cisaillement donné, de diminuer la viscosité du bicouche. Ce phénomène peut être expliqué par la plus faible viscosité du PA6 (1). L'expression suivante a été obtenue à partir du modèle de Bousmina et al. (1999):

$\eta_{\text{multilayer}} = \frac{\eta_1 \eta_2}{\phi_1 \eta_2 + \phi_2 \eta_1} = \frac{\eta_1 \eta_2}{(1 - \phi_2) \eta_2 + \phi_2 \eta_1}$	Équation 58
--	-------------

Ainsi, quand ϕ_2 augmente, la viscosité apparente du système multicouche diminue par conséquent (i.e).

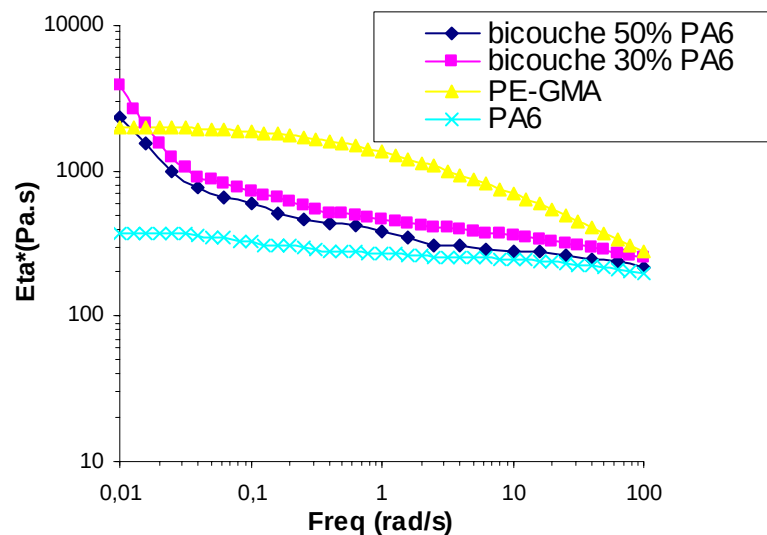


Figure 84: Evolution de la viscosité dynamique de systèmes réactifs bicouches PE-GMA/PA6 (1) avec 50 vol% et 30% vol de PA6 (1) et leurs constituants seuls, en fonction de la fréquence à 240°C .

La littérature montre qu'il existe quelques études menées par plusieurs chercheurs dans le but d'étudier et de quantifier les réactions interfaciales [Saito et al. (2002)]. Des films multicouches ainsi que des systèmes réactifs constitués de deux polymères compatibles pressés à chaud ont été utilisés. Dans ces structures, l'aire interfaciale est clairement définie et reste constante. Le taux global de l'avancement de la réaction interfaciale est seulement déterminé par les taux de réaction intrinsèque et de la diffusion des chaînes. Les propriétés rhéologiques n'ont pas d'influence sur les mesures du taux de la réaction.

Dans cette étude, les échantillons multicouches obtenus par coextrusion (de 2 à 5 couches dans notre cas et qui peuvent être superposés à posteriori) contiennent des aires interfaciales suffisamment importantes pour permettre une mesure fiable de la réaction interfaciale au moyen de l'outil rhéologique.

Dans ce cadre, des échantillons multicouches de PE-GMA/PA6 (1) contenant un nombre de couches variable ont été étudié à 240°C dans le rhéomètre en configuration plan/plan. La [Figure 85](#) présente les courbes d'écoulement des structures multicouches réactifs contenant 70% vol de PE-GMA avec différents nombres de couches/interfaces et leur comparaison avec leurs constituants. L'évolution des viscosités de ces systèmes multicouches en fonction du temps de contact à cette même température et à une fréquence de 1 rad/s est par ailleurs présentée sur la [Figure 86](#).

Il apparaît clairement que le fait d'augmenter le nombre d'interface/interphase apporte plus de sensibilité de l'outil rhéologique aux phénomènes d'interdiffusion/réaction ce qui se manifeste par l'augmentation du module de la viscosité dynamique du système multicouche. Par ailleurs, ces résultats montrent ainsi que la variation de la viscosité d'un système réactif reflète l'existence des deux phénomènes de diffusion et de réaction chimique.

En effet, et comme nous l'avons amplement décrit auparavant la réaction interfaciale ainsi sondée ne peut intervenir entre les bouts de chaînes des PA6 (1) et PE-GMA que si celles-ci sont en mesure de pénétrer mutuellement chacune des couches pour permettre à l'interphase ainsi générée d'être le lieu de rencontre de ces fonctions réactives antagonistes. Bien évidemment, le taux de diffusion du PA6 (1) au travers d'une couche de PA6 (1) en masse est différent de celui à travers une couche de copolymère au niveau de l'interphase. Le premier correspond à l'autodiffusion dans une même phase alors que le second dépend du taux de pénétration dans l'interphase qui doit être plus lent que l'autodiffusion en raison de la densité du copolymère à cet emplacement. Il apparaît ainsi clairement qu'une relation entre les caractéristiques viscoélastiques des systèmes multicouches et leurs compositions pourrait être établie grâce à l'analyse des phénomènes interfaciaux.

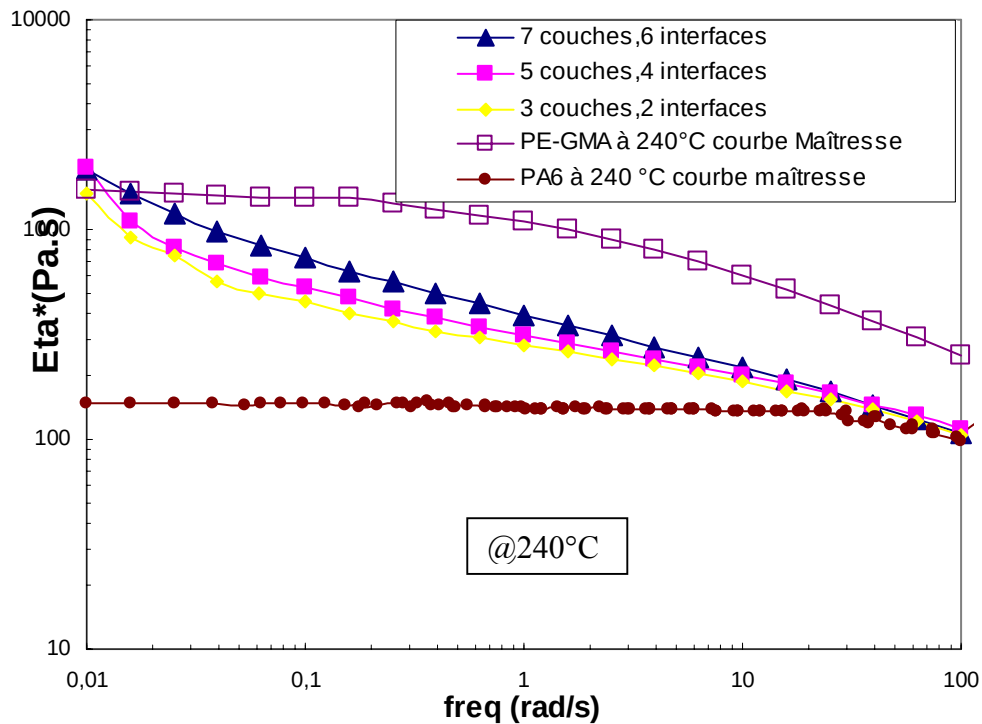


Figure 85: Evolution de la viscosité dynamique à 240°C en fonction de la fréquence de systèmes réactifs multicouches contenant 70 vol% de PE-GMA et un nombre variable de couches/interfaces, et sa comparaison avec leurs constituants

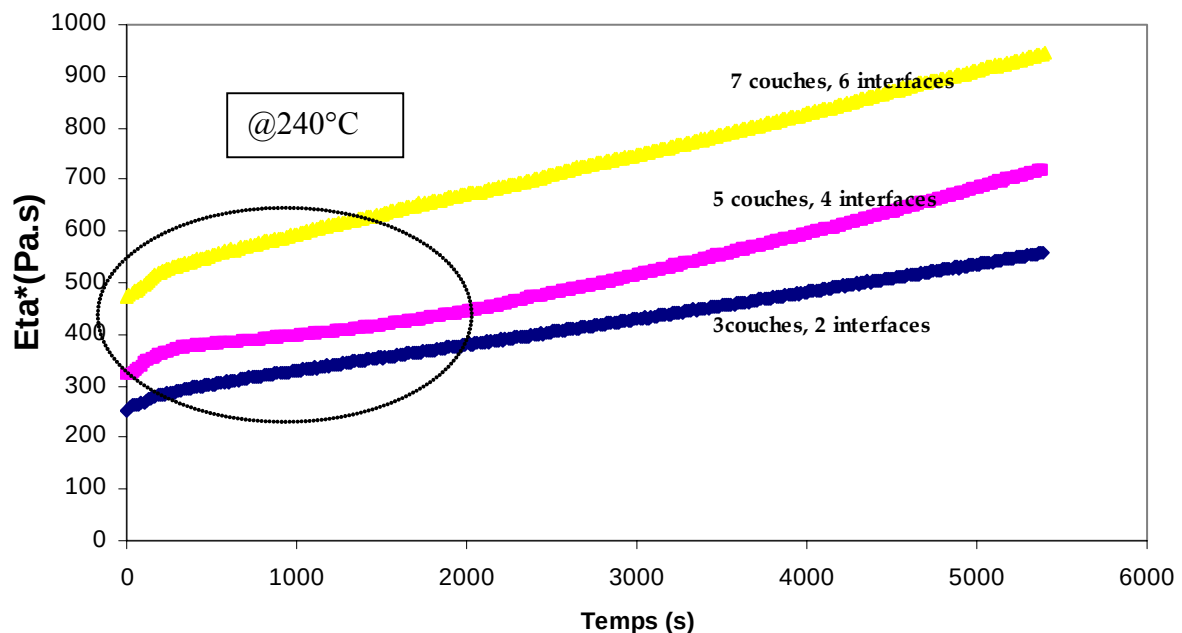


Figure 86: Evolution de la viscosité à 240°C en fonction du temps de contact à la fréquence de 1 rad/s, pour des systèmes réactifs multicouches contenant 70 vol% de PE-GMA et un nombre variable d'interfaces.

3.7. Quantification de l'interphase par l'outil rhéologique et thermodynamique

Evaluation de l'effet d'interphase au moyen d'outils rhéologiques et thermodynamiques

L'interaction entre deux polymères peut être évaluée à partir de la mesure de l'épaisseur interfaciale. L'interface entre deux polymères n'est le plus souvent pas très robuste et se situe aux alentours de 2 à 50 nm selon la nature des interactions qui y prennent place. Lorsque deux films de polymères miscibles sont placés en contact et chauffés à une température supérieure à leurs T_g , une interface épaisse se développe avec le temps. Par contre, dans le cas de systèmes non miscibles, seules de fines interfaces sont obtenues; ceci est détaillé d'une façon très exhaustive dans la littérature [Wool (1995)]. En effet, si deux polymères sont fortement non miscibles, leurs chaînes se repoussent mutuellement et la pénétration des bouts de chaînes d'une phase dans l'autre est très peu favorisée. Dans un tel cas, la valeur de la tension interfaciale est élevée et l'épaisseur de la zone interfaciale est faible.

Dans le cas de systèmes non miscibles, les théories de champs moyens ou des réseaux (*mean-field and lattice theories*) prédisent que la diffusion de quelques segments de polymère peut avoir lieu à l'interface afin d'y minimiser l'énergie interfaciale. Il y est postulé que l'épaisseur de l'interface est proportionnelle à $\chi^{-0,5}$, puisque la tension interfaciale entre les deux polymères est proportionnelle à $\chi^{-0,5}$, avec χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Deux polymères non miscibles ont une valeur positive de χ élevée. En appliquant la théorie des solutions de Flory-Huggins [Flory (1953)] à un mélange binaire de polymères, il est possible de déterminer le paramètre critique d'interaction χ_{crit} qui définit la condition de miscibilité de ce système:

$\chi_{crit} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2$	Équation 59
--	-------------

N est le degré de polymérisation. Ainsi, les valeurs de χ_{crit} pour les systèmes SNR et SR étudiés en considérant $N_{PE}=750$, $N_{PE-GMA}=928$ et $N_{PA}=150$ sont respectivement de 0,00698 et 0,0065.

Par ailleurs, Helfand et al. (1972) ont développé des théories de réseaux qualitatifs à l'interface (*quantitative lattice theories of the interface*). D'après la théorie des champs moyens, l'épaisseur de l'interphase, Δl , à l'équilibre de l'interdiffusion pour une longue durée de contact est donnée par :

$\Delta l = 2 \left[\frac{b_1^2 + b_2^2}{12\chi_{ab}} \right]$	Équation 60
---	-------------

avec $\chi_{ab} = V / RT(\delta_a - \delta_b)^2$, où b_i représente la longueur de liaison effective d'un segment statistique au fondu, avec des valeurs moyennes typiques de 5-7 Å, δ est le paramètre de

solubilité exprimé en $J^{1/2}/cm^{2/3}$ (respectivement 17 et 25 pour le PE et le PA6), V est le volume molaire (cm^3/mol), R est la constante des gaz parfaits ($cal/mol\cdot K$) et T la température absolue (K).

En thermodynamique des polymères (Joanny et Leibler [1978], Wool [1995]), un système de deux polymères non ou partiellement miscibles différencie deux termes : interface et interphase. L'épaisseur de l'interphase, Δl (de l'ordre du rayon moyen de giration des deux constituants), est inversement proportionnelle à la tension interfaciale α_{12} . C'est l'expression dite la dérivée de Helfand et Tagami (Equation 61) :

$\Delta l = \frac{[(2k_B T)/9b] \cdot [(\chi - \chi_{crit})/\chi_{crit}]}{\alpha_{12}}$	Équation 61
---	-------------

Il est important de noter au passage que Jones et al. (2003) ont calculé via cette dernière équation l'interphase de systèmes bi-couches réactif de poly(méthyl méthacrylate) greffé anhydride et polystyrène fonctionnalisé amine. Pour nos systèmes d'étude, la valeur de la tension interfaciale chute de 5,25 mN/m pour un SNR à 0,17 mN/m pour un SR (Cf. Partie C). Ces valeurs théoriques conduisent après leur injection dans la précédente équation à des épaisseurs d'interphase de 6 Å pour un système non réactif et de 20 nm pour un système réactif, à 240°C. Ces résultats corroborent ceux de Yukioka et al. (1993) et de Abdellah et al. (1996).

Nous proposons dans ce qui suit de confronter ces résultats obtenus via la thermodynamique avec ceux extraits des résultats rhéologiques suite à la sollicitation de plusieurs couches de polymères. Nous rappelons quand même, et par un souci de clarté, que l'utilisation de l'équation 57 a démontré que la distance de pénétration d'une chaîne de PE est estimée à 0,63 μm après une heure de temps de contact avec du PA6. Ceci en estimant que la diffusion des chaînes de PE-GMA est similaire à celles du PE et en utilisant une expression pour une interface symétrique. Nous notons que cette approximation a été utilisé avec une réserve sachant que les réactions chimiques à l'interface pourraient jouer un rôle de barrière à l'interdiffusion et par conséquent on pourrait s'attendre à des épaisseurs d'interphase beaucoup plus petite.

Néanmoins, la distance de pénétration non négligeable confirme les résultats rhéologiques précédents en estimant qu'au fur et à mesure que les chaînes diffusent à travers l'interface, la sollicitation d'un système de bicouche reflète dans le temps une réponse viscoélastique de trois couches avec l'interphase. Toutefois, cette diffusion mutuelle peut être ralentie voire diminuée avec la saturation de l'interphase par les ancrages physico-chimiques ainsi créés. Un tel mécanisme a nécessité un modèle d'évolution de cette interphase dans le temps prenant en considération toutes les manifestations physico-chimiques sondées auparavant par l'outil rhéologique.

Pour ce faire, et afin de mesurer la contribution de l'effet d'interface/interphase dans les systèmes multicouches réactifs, nous avons essayé d'exprimer l'épaisseur de cette interphase créée entre les différentes couches en fonction des paramètres viscoélastiques à un temps de contact et une fréquence de sollicitation donnés en se basant sur les résultats expérimentaux ainsi obtenu dans cette partie. Ceci n'est pas nouveau, nous rappelons pour la petite histoire que C.J. Carriere et R. Ramanathan [1999] ont déjà étudié le comportement viscoélastique des

structures multicouches en coextrusion. Leurs mesures, effectuées au moyen d'un rhéomètre dynamique à oscillations de faibles amplitudes, montrent que la viscosité newtonienne du système multicouche (non réactif) est indépendante du nombre de couches (jusqu'à 83) et de la composition massique du système. Cependant, les auteurs ont notés que dans ce type d'expériences, le paramètre viscoélastique mesuré est fortement influencé par celui du matériau situé en peau du sandwich.

Les mêmes auteurs proposent l'utilisation du modèle de Lin pour des couches de polymères non miscibles et de même épaisseur. En se basant sur le mécanisme de glissement interfacial des mélanges de polymères dans un écoulement capillaire (Lin [1979]) l'expression donne l'inverse de la viscosité η_{sandwich} du système en fonction de celui des différentes couches η_k .

Par conséquent, lorsqu'un échantillon multicouche est cisailé entre deux plans parallèles, la contrainte subie par chacune des couches est identique, et la déformation totale correspond à la somme de la déformation subie par chacune des couches. La situation qui nous correspond est illustrée sur la Figure 87.

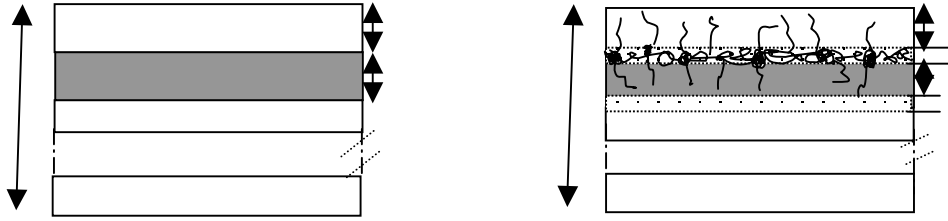


Figure 87: Illustration de la géométrie d'interface/interphase (a) au temps initial t_0 et (b) à un instant t .

En effet, au temps initial (Figure 87a) la viscosité complexe apparente η_{SR}^* est donnée par une relation entre la viscosité des constituants et leur fraction volumique dans la structure sandwich [Bousmina et al. (1999)]:

$\frac{1}{(\eta_{SR}^*)_{t=0}} = \sum_i \frac{\phi_{a,i}}{\eta_{a,i}^*} + \sum_j \frac{\phi_{b,j}}{\eta_{b,j}^*} = \sum_i \frac{h_{a,i}/H}{\eta_{a,i}^*} + \sum_j \frac{h_{b,j}/H}{\eta_{b,j}^*}$	Équation 62
---	-------------

où η_{SR}^* , $\eta_{a,i}^*$ et $\eta_{b,j}^*$ représentent les viscosités du système multicouche et de ces couches (a) et (b). Les paramètres $h_{a,i}$ et $h_{b,j}$ représentent l'épaisseur de chaque couche et H correspond à l'épaisseur totale des couches. ϕ_i est la fraction volumique de chaque constituant, donnée par le rapport h_i/H . Nous vérifions au passage que $\phi_a + \phi_b = n_a h_a / H + n_b h_b / H = 1$.

Cependant, la prédiction issue de l'équation 62 n'est seulement valable qu'aux temps courts de réaction pour lesquels l'interface entre deux couches voisines demeure petite et plane. En effet, au fur et à mesure que procèdent les phénomènes de réaction d'interdiffusion mutuelle, l'interface se renforce conduisant progressivement à une interphase beaucoup plus robuste possédant sa propre épaisseur et ses propres propriétés rhéologiques. La viscosité du système multicouche est contrôlée cette fois-ci par chacune de ses couches incluant

spécifiquement celle de l'interphase développée (Figure 87b). En outre, l'interface/interphase générée par réaction chimique entre les groupes acides carboxyliques et amines des extrémités de chaînes PA6 et les groupes époxydes sur PE-GMA devient de plus en plus robuste. L'interphase induirait une résistance additionnelle à l'écoulement. Ce qui augmente par conséquent la viscosité du système. A partir de cet instant, l'interphase est constituée du copolymère PE-GMA-co-PA6 et sa force devient beaucoup plus importante que celle de l'interphase initialement formée uniquement par interdiffusion à l'interface polymère/polymère.

La viscosité apparente du système multicouche à l'instant (t) reliée à la viscosité, à l'épaisseur de chaque couche et incluant cette fois-ci l'interphase pourrait être exprimée comme suit :

$\frac{1}{(\eta_{SR}^*)} = \sum_i \frac{\phi'_{a,i}(t)}{\eta_{a,i}^*} + \sum_j \frac{\phi'_{b,j}(t)}{\eta_{b,j}^*} + \sum_{i+j-1} \frac{\phi'_I(t)}{\eta_I^*}$ $= \frac{n_a[h_a - h_I(t)(1 - \frac{1}{n_a + n_b})]/H}{\eta_a^*} + \frac{n_b[h_b - h_I(t)(1 - \frac{1}{n_a + n_b})]/H}{\eta_b^*} + \frac{(n_a + n_b - 1)h_I(t)/H}{\eta_I^*}$	<i>Équation 63</i>
---	--------------------

avec Φ'_i et η_i^* (i=a, b) respectivement la nouvelle fraction volumique et la viscosité des composants i. n_a et n_b sont respectivement les nombres de couches de polymère (a) et (b). L'épaisseur d'interphase est représentée par h_I et η_I^* correspond à sa viscosité.

$\sum \Phi'_a(t)$, $\sum \Phi'_b(t)$ et $\sum \Phi'_I(t)$ sont respectivement les fractions volumiques des polymères (a) et (b) et l'interphase (I) au temps de réaction t.

Notons que l'expression $\sum \Phi'_a(t)$ est différente de $\sum h_a/H$, mais peut être exprimée par $(n_a h_a/H - (1 - \frac{1}{n_a + n_b})h_I/H)$, et $\sum \Phi'_I(t) = (n_a + n_b - 1)h_I/H$.

Ceci est rendu possible en faisant l'hypothèse, en premier temps, que les chaînes de polymère a (ou b) dans le copolymère greffé sont situées à une distance égale à la moitié de l'épaisseur de l'interphase. Par ailleurs, la somme de toutes les compositions est égale à 1 avec :

$ \begin{aligned} & n_a[h_a - h_I(t)(1 - \frac{1}{n_a + n_b})] / H + n_b[h_b - h_I(t)(1 - \frac{1}{n_a + n_b})] / H + (n_a + n_b - 1)h_I(t) / H = \\ & = 1 / H[(n_a h_a + n_b h_b - n_a h_I(t) + n_a \frac{1}{n_a + n_b} h_I(t) - n_b h_I(t) + n_b \frac{1}{n_a + n_b} h_I(t) + (n_a + n_b - 1)h_I(t)] \\ & = 1 / H[(n_a h_a + n_b h_b + h_I(t)(-n_a - n_b + n_a \frac{1}{n_a + n_b} + n_b \frac{1}{n_a + n_b} + n_a + n_b - 1)] \\ & = 1 / H[(n_a h_a + n_b h_b + h_I(t)(n_a - n_a + n_b - n_b + \frac{n_a + n_b}{n_a + n_b} - 1)] \\ & = 1 / H[(n_a h_a + n_b h_b + h_I(t)(0 + 1 - 1)] = n_a h_a / H + n_b h_b / H = \\ & = \phi'_a + \phi'_b + \phi_I = 1 \end{aligned} $	Équation 64
--	-------------

Il est important de préciser que les équations 62 et 63 [Bousmina et al. (1999), Zhao (2001)] ont également été utilisées par Hwang Yong Kim et al. (2006) (a: Polymer Journal) et (b: Polymer) pour un système réactif bicouche modèle entre le PS-mCOOH et le PMMA-GMA. Dans leur cas, $n_a=n_b=1$ et l'équation 63 devient :

$ \begin{aligned} \frac{1}{(\eta_{SR}^*)} &= \frac{\phi_{PS-mCOOH}(t)}{\eta_{PS-mCOOH}} + \frac{\phi_{PMMA-GMA}(t)}{\eta_{PMMA-GMA}} + \frac{\phi_{thirdlayer(interphase)}}{\eta_{interphase}} \\ &= \frac{[h_{PS-mCOOH} - h_{thirdlayer}(t)/2] / H}{\eta_{PS-mCOOH}^*} + \frac{[h_{PMMA} - h_{third-layer}(t)/2] / H}{\eta_{PMMA-GMA}^*} + \frac{h_{third-layer}(t) / H}{\eta_{third-layer}^*} \end{aligned} $	Équation 65
---	-------------

A partir de cette équation, on peut obtenir l'épaisseur ponctuelle de l'interphase pour un temps de contact et une fréquence de sollicitation bien spécifiques (équation 66).

$ h_I(t) \propto \frac{\frac{H}{\eta_{SR}(t)} - n_1 h_1 / \eta_1 - n_2 h_2 / \eta_2}{\left[\frac{n_1 + n_2 - 1}{\eta_{I\infty} + (\eta_{I0} - \eta_{I\infty})e^{-Kt}} - \frac{n_1}{\eta_1} (1 - \frac{1}{n_1 + n_2}) - \frac{n_2}{\eta_2} (1 - \frac{1}{n_1 + n_2}) \right]} $	Équation 66
---	-------------

avec $\eta_{I0}, \eta_{I\infty}$ sont les viscosités de l'interphase, respectivement à l'instant zéro et à saturation. Il devient alors possible d'estimer l'évolution de la viscosité de l'interphase et ses valeurs précises à $t_0=0$ et à $t_{I\infty}$, puisqu'à ces temps l'épaisseur d'interphase est connue via les calculs thermodynamiques et les observations microscopiques (respectivement 6 Å (relatif à un SNR) à $t=0$ et 35 à 40 nm (pour un système réactif) à $t_{I\infty}$).

Remarque : Il est important de noter que nous avons utilisé la forme exponentielle dans l'équation 66 à titre d'approximation sur le postulat qu'une saturation de l'interphase est obtenue après une évolution entre l'instant $t=0$ et $t_{I\infty}$.

Ainsi, l'épaisseur de l'interphase a été estimée par microscopie électronique à balayage pour les systèmes bicouches coextrudés et après étude rhéologique.

Les systèmes bicouches non réactifs présentent une interface non cohésive confirmant les faibles interactions entre les deux polymères immiscibles PE et PA6 (1). Cela est illustré en [Figure 88](#). Cependant, la réaction interfaciale dans les systèmes réactifs conduisait à la production in situ de copolymères au niveau de l'interphase. La zone interfaciale augmentait alors pour atteindre une valeur maximale de 40 nm pour le système compatibilisé après une heure de temps de contact, comme on peut l'observer sur la [Figure 89](#) à partir des résultats de l'équation 66. Ces résultats corroborent bien ceux obtenus théoriquement via les modèles thermodynamiques. Par ailleurs, nous sommes en train de mener actuellement des analyses faisant appel à la microscopie à force atomique (AFM) afin d'évaluer plus précisément l'épaisseur de l'interphase et confirmer éventuellement nos modélisations.

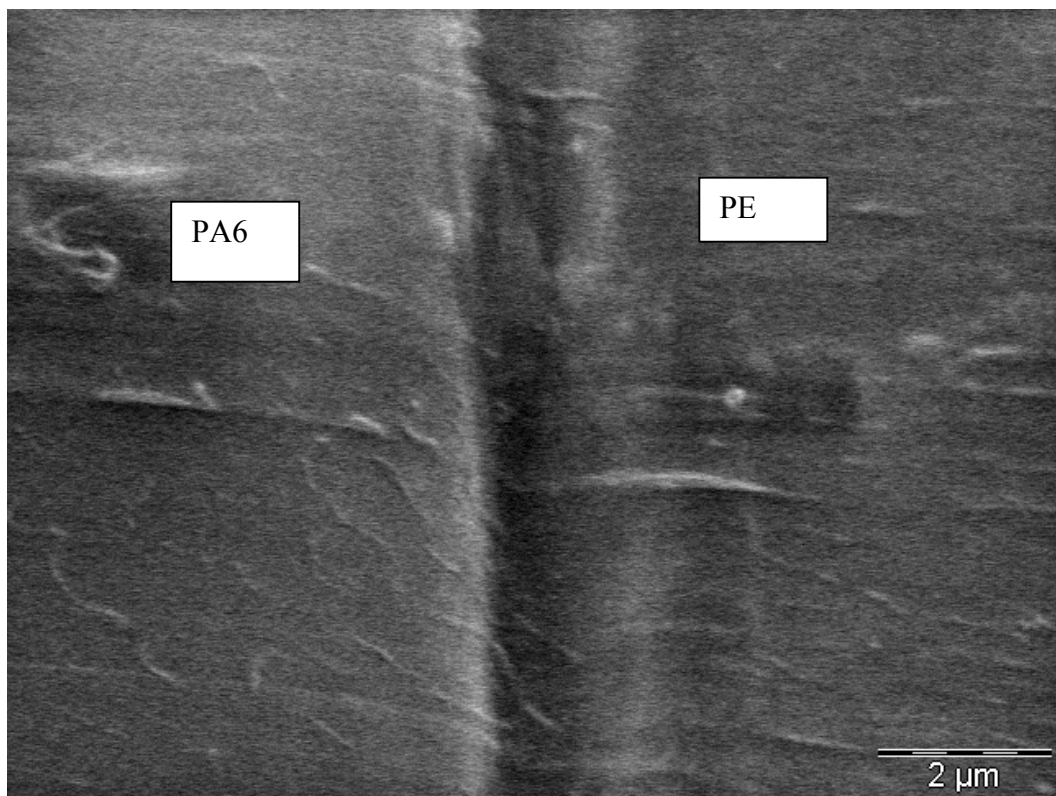


Figure 88: Micrographie MEB d'une interface d'un système bicouche incompatible PE/PA6 (1) après coextrusion et mesures rhéologiques.

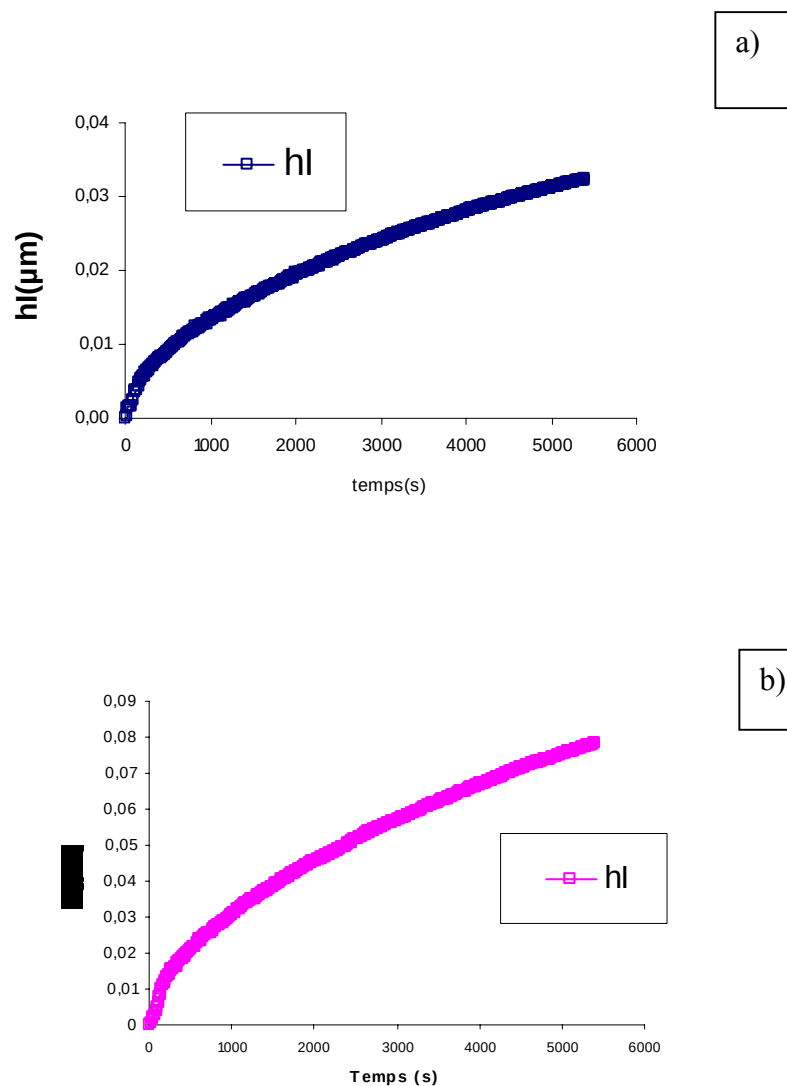


Figure 89: Evolution à 240°C de l'épaisseur d'interphase en fonction du temps à partir des résultats rhéologiques (a) d'un système 3 couches PE-GMA/PA6 (1)/PE-GMA et (b) d'un système 7 couches PE-GMA/PA6 (1)/PE-GMA/PA6 (1)/PE-GMA/PA6 (1)/PE-GMA.

Pour interpréter l'existence d'une interface épaisse en compatibilisation réactive, [Koriyama et al. \(1999\)](#) ont eu recours à deux modèles plausibles. Le premier consiste en une interface ondulée et le second en la formation de micelle. Concernant le premier modèle, des expériences ont déjà prouvé l'existence d'interface ondulée après réaction interfaciale.

Dans notre exemple, l'épaisseur interfaciale aux temps de contact élevés était approximativement de 40 nm ([Figure 89a et 89b](#)). Ceci est confirmé par l'évaluation thermodynamique établie précédemment et également par les micrographies MEB ([Figures 90 et 92](#)). Nous remarquons ainsi une ondulation au niveau de l'interface sur ce système.

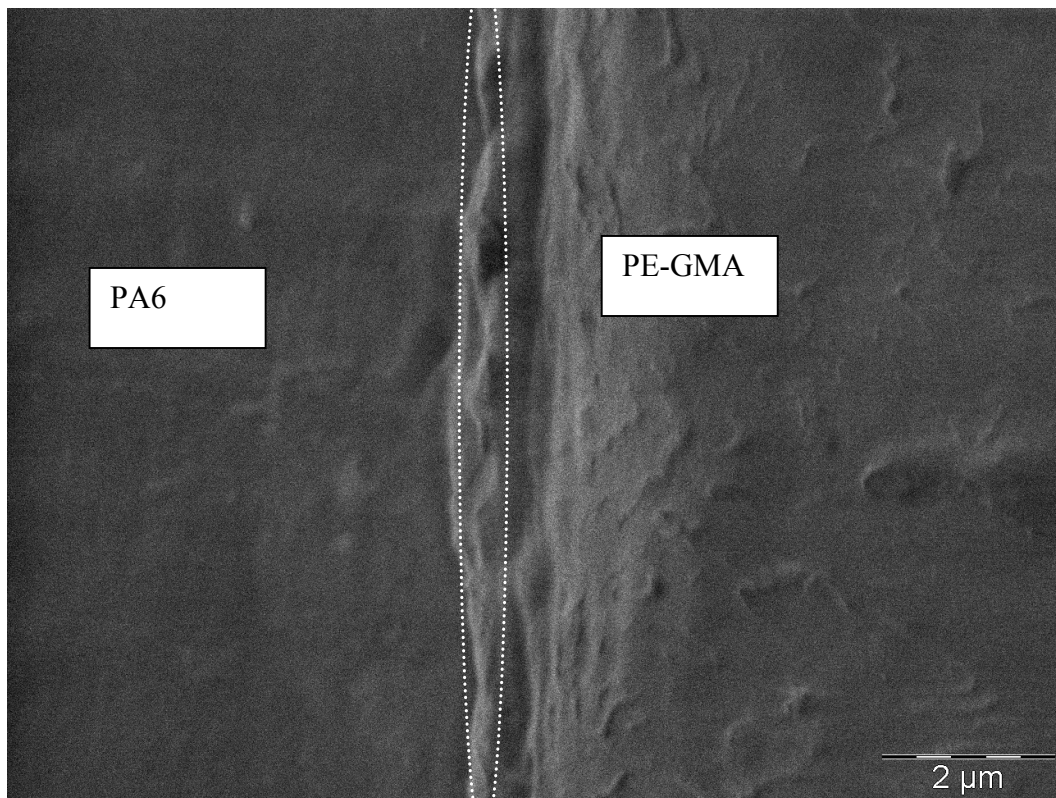


Figure 90: Micrographie MEB de l'interface/interphase d'un système bicouche réactif PE-GMA/PA6
(1) après coextrusion et mesures rhéologiques.

Une explication raisonnable pour justifier la présence d'une interface ondulée serait de dire que la formation du copolymère diminue la tension interfaciale jusqu'à la faire tendre à zéro et que les sollicitations pendant la réaction interfaciale pourraient conduire à une interface ondulée avec une interphase pouvant contenir plus de copolymère qu'une interface plane. Une autre possibilité pour expliquer ces phénomènes pourrait être avancée au moyen du rapport de viscosité. (Patlazhan et al. (2006)). Dans notre cas (sous un faible taux de cisaillement de 1 rad/s, $T=240^{\circ}\text{C}$), le rapport de viscosité $m = \frac{\eta_{PE}}{\eta_{PA6(1)}}$ est de 5 (Figure 91).

Cet effet peut s'imaginer comme un gradient de pression localisé qui se développe à proximité de l'interface malgré que le système global soit sous un champ de cisaillement simple. Cet effet provoque l'augmentation de l'instabilité qui conduit à des perturbations à l'interface au cours du procédé. Par conséquent, on peut voir (Figure 92) qu'une plus grande quantité de fluide visqueux s'étend sur une couche moins visqueuse. Ceci peut s'expliquer par le fait que la pression développée dans une couche plus visqueuse est plus élevée que celle dans une couche à plus faible viscosité.

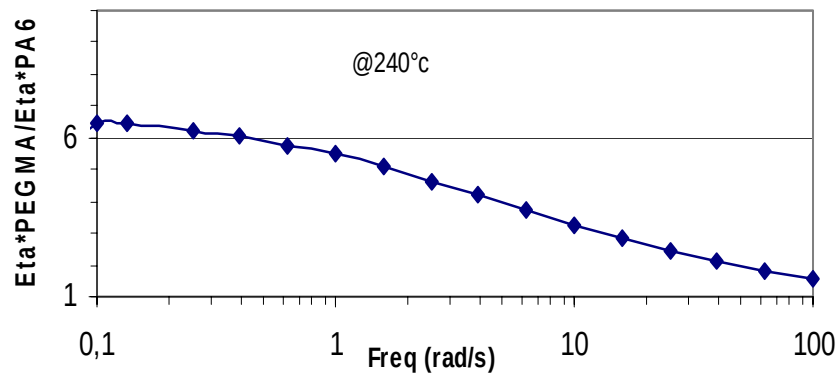


Figure 91: Evolution du rapport de viscosité $m = \frac{\eta_{PE}}{\eta_{PA6(1)}}$ en fonction de la fréquence à 240°C

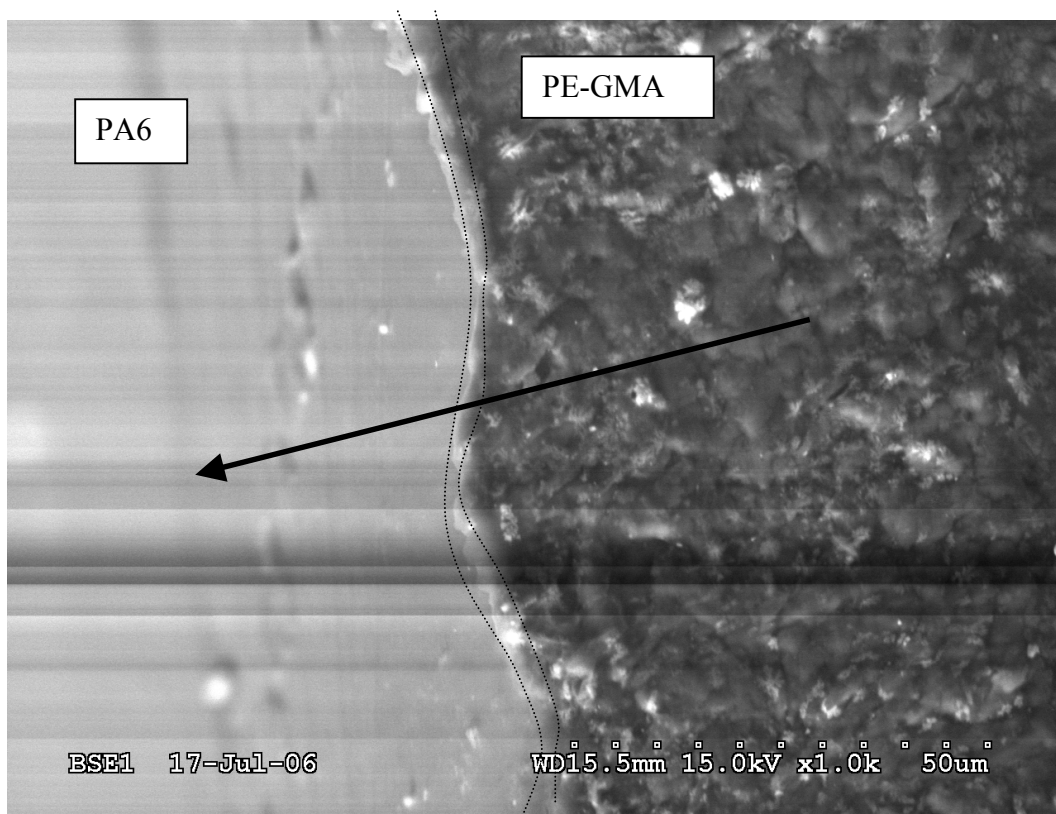


Figure 92: Micrographie MEB de l'interface ondulée du système bicouche PA6 (1) /PE-GMA après coextrusion.

3.8. Propriétés adhésives des systèmes bicouches

Outre l'étude rhéologique, le phénomène d'adhésion a été quantifié sur des systèmes bicouches. La technique utilisée est le test de pelage à 180° dit « test en T » [Moore et al. (2004)]. Les bras du système bicouche ont été soumis à des tests de traction à une vitesse de 0,5 mm/s. Ce système fera l'objet de l'outil que nous menons à disposition pour l'étude de l'influence des instabilités interfaciales sur les propriétés adhésives qui constituera à priori un volet de nos perspectives de travail après la thèse. Une grande différence entre les valeurs des forces de pelage est observée en comparant les systèmes réactifs et non réactifs (Figure 93). En outre, les systèmes réactifs présentent une rupture cohésive très nette (signature d'une interphase générée) contrairement au cas des systèmes non réactifs où il n'y a qu'une rupture adhésive très faible. Par conséquent, ces résultats confirment que les phénomènes d'interdiffusion, les ancrages chimiques du copolymère PE-GMA-PA6 ainsi créés au niveau de l'interface augmentent de façon significative l'adhésion entre les couches

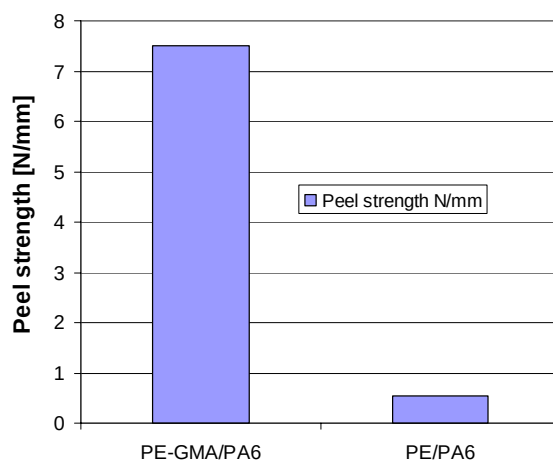


Figure 93 : Force de pelage pour un système bicouche à base de PEGMA/PA6 (SR) et PE/PA6 (SNR).

4. Conclusion générale de la partie C

Dans ce travail, nous avons montré qu'il est possible de suivre les mécanismes de diffusion/réaction aux interfaces polymère/polymère dans un système multicouche par rhéométrie dynamique. La compétition entre l'interdiffusion polymère/polymère et la réaction interfaciale dans une structure sandwich a été étudiée. L'outil rhéologique se révèle une sonde très fine pour explorer les propriétés aux interfaces des matériaux multicouches. L'influence de différents paramètres liés au procédé (température, temps de contact, cisaillement,...) sur le comportement rhéologique des matériaux a été démontré.

La température de début de la réaction principale a été déterminée au moyen de l'étude rhéologique de mélanges de PE-GMA/PA6 (à 50% en poids). Des expériences rhéocinétique ont été entreprises afin de dissocier les effets thermodynamiques et cinétiques. Ainsi, la cinétique de la réaction principale a été établie comme étant du premier ordre avec une bonne corrélation obtenue entre le changement de G' avec le taux de conversion $[X(t)]$ en copolymères formé in situ à l'interface. L'étude rhéocinétique a été réconfortée par les analyses IRTF et RMN confirmant ainsi les mécanismes physico-chimiques mis en jeu.

Aux plus faibles températures, l'allure des courbes obtenues aux temps de réaction courts est caractérisée par la présence d'un point d'inflexion qui pourrait être attribué à une transition entre les phénomènes de diffusion et de réaction. Aux températures plus élevées, la diffusion est spontanée et la cinétique de la réaction est prédominante.

En effet, l'étude menée dans cette partie a permis de distinguer deux zones de températures : Zone 1 [240-250] °C: Dans cette zone de température, la mobilité moléculaire des chaînes est accrue au fur et à mesure que la température augmente. Les valeurs des modules G' deviennent d'autant plus importantes que le temps de contact (soudage) augmente. La cinétique de la réaction chimique aux interfaces devient plus importante, et augmente avec la température. La mobilité des chaînes devient plus importante et favorise le phénomène d'interdiffusion des chaînes. Dans le cas des systèmes réactifs dont la tension interfaciale est réduite, la réaction chimique demeure très importante tant que les chaînes ont tendance à interdiffuser avant le déclenchement de la réaction.

Il est important de rappeler que dans des conditions identiques (température, cisaillement, etc), l'évolution temporelle de G' du PE-GMA seul et du PA6 seul ne décrit pas d'augmentation. Ainsi, ils sont stables sur toute la plage thermique de l'étude. De plus, aucune augmentation notable de G' est observé dans le cas du sandwich non réactif (SNR), ce qui confirme que les phénomènes observés dans le cas des systèmes réactifs (SR) sont dus à la réaction chimique intermoléculaire et à l'interdiffusion des chaînes prenant place à l'interface. Cette réaction a été également confirmée par les méthodes spectroscopiques.

Zone 2 [250-290]°C: Dans cette plage de température, les courbes de G' augmentent fortement avec un écart atteignant 600 Pa entre le début et la fin des expériences. Les réactions d'auto-réticulation sont favorisées et entrent en compétition avec la réaction principale. Ceci a une incidence remarquable sur l'évolution du module de conservation G' qui peut atteindre une valeur deux fois plus importante que celle obtenue dans la zone 1.

En outre, la détermination expérimentale de la tension interfaciale a permis d'évaluer l'apport de la compatibilisation dans les systèmes SR pour diminuer leur énergie interfaciale et par conséquent le glissement.

L'utilisation du modèle de Bousmina, Palierne et Utracki a démontré que la réaction permet de diminuer les effets de glissement à l'interface confirmant éventuellement la génération d'une interphase.

D'autre part, nous avons suggéré l'utilisation d'une expression de G' en fonction du temps de contact. Elle corrèle bien les différents résultats expérimentaux obtenus et est en accord avec les différents mécanismes contrôlant les phénomènes de diffusion et de réaction chimique aux temps courts comme aux temps longs. Des tests de pelage ont confirmé la cohésion interfaciale qui peut exister entre les couches PE-GMA/PA6.

Dans ce travail, l'analyse rhéologique a été restreinte à un certain découplage écoulement et diffusion. Les faibles amplitudes assurent ainsi que les déformations ne perturbent pas la dynamique des chaînes au cours de la diffusion. L'extension de cette démarche nécessite d'aller plus loin dans l'approche théorique et expérimentale afin de prendre en compte le couplage cisaillement, diffusion et réaction dans des conditions similaires au procédé de coextrusion.

Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles décrivant le comportement rhéologique de systèmes multiphasiques. Ainsi, nous avons proposé l'utilisation d'une expression de l'évolution du module de conservation élastique en fonction du temps de contact. Les manifestations observées et les résultats obtenus ont été analysés en se basant sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu.

La modélisation de l'interphase dans les matériaux multicouches par l'outil rhéologique et thermodynamique a été établie par la suite. Des expériences dynamiques mécaniques ont été réalisées afin d'évaluer les effets de l'aire interfaciale sur le comportement rhéologique d'une structure multicouche entre deux à 7 couches. Pour ce faire, des structures multicouches coextrudées dans les mêmes conditions et contenant à la fois un nombre de couche et fractions volumiques variables des deux constituants ont été étudiées. Des structures multicouches coextrudées contenant à la fois différentes quantités de zones interfaciales et différentes fractions volumiques des deux constituants ont été utilisées.

A partir des résultats obtenus, il apparaît clairement que les viscosités des systèmes multicouches augmentent de manière significative avec l'augmentation de la contribution de l'interphase. Une relation entre les caractéristiques viscoélastiques des systèmes multicouches et leurs compositions pourrait être établie grâce à l'analyse des phénomènes interfaciaux. Les résultats ont montré également que la variation du module dynamique du système multicouche reflète à la fois les effets liés à la diffusion et à la réaction chimique. Les résultats ont été pondérés en confrontant les données obtenues à celles issues de modèles théoriques données par la thermodynamique. Enfin, afin de quantifier la contribution de l'effet d'interface/interphase une expression a été développée qui tient compte de l'interphase générée entre les couches voisines, à une durée de contact et un taux de cisaillement bien spécifiques. L'épaisseur de l'interphase a été estimée également par microscopie électronique à balayage pour les systèmes bicouches réactifs et non réactifs. Selon les calculs que nous avons entrepris, elle est de l'ordre de 40 nm pour le système compatibilisé après une heure de temps de contact. Ces résultats corroborent bien ceux obtenus théoriquement via les modèles thermodynamique. Les résultats expérimentaux étaient en bon accord avec les résultats théoriques.

Toutefois, il est important de noter que nous avons actuellement des analyses en cours faisant appel à la microscopie à force atomique (AFM) afin d'évaluer plus précisément

l'épaisseur de l'interphase et confirmer éventuellement nos modélisations. Par faute de temps ces analyses ne figurent pas dans le manuscrit.

D'autre part, cette étude a démontré également la présence des ondulations au niveau de l'interface notamment pour les systèmes réactifs. Une explication raisonnable pour justifier la présence d'une interface ondulée serait de dire que la formation du copolymère diminue la tension interfaciale jusqu'à la faire tendre à zéro et que les sollicitations pendant la réaction interfaciale pourraient conduire à une interface ondulée avec une interphase pouvant contenir plus de copolymère qu'une interface plane. Une autre possibilité pour expliquer ces phénomènes pourrait être avancée au moyen du rapport de viscosité. ([Patlazhan et al. \(2006\)](#)) Ceci est tout à fait plausible et concordant avec le rapport de viscosité de nos systèmes (PE-GMA/PA6). Cet effet peut s'imaginer comme un gradient de pression localisé qui se développe à proximité de l'interface malgré que le système global est sous un champ de cisaillement simple. Cet effet provoque l'augmentation de l'instabilité qui conduit à des perturbations à l'interface au cours du procédé. Par conséquent, le fluide visqueux aura tendance à s'étendre sur le fluide le moins visqueux. Ceci peut s'expliquer par le fait que la pression développée dans une couche plus visqueuse est plus élevée que celle dans une couche à plus faible viscosité. Ce mécanisme pourrait être couplé avec le principe de minimisation d'énergie dissipée dans les écoulements stratifiés où le phénomène d'enrobage se manifeste par le fait que le fluide le moins visqueux a tendance à encapsuler le plus visqueux. Le premier tend à se placer dans les zones à faible cisaillement, tandis que le plus fluide migre vers les régions à fort cisaillement.

Outre leur aspect fondamental, les résultats expérimentaux de cette étude seront mis à profit pour l'optimisation des conditions de mise en œuvre en relation avec les propriétés finales des systèmes multicouches. Nous pouvons ainsi démontrer qu'à une température et un cisaillement donné par exemple, le PE-GMA utilisé dans le procédé de coextrusion pourrait être stable ou non en fonction des changements structuraux qui peuvent se manifester et également son taux de réaction avec le polyamide. Ces mêmes conditions feront la référence pour évaluer l'importance ou non de l'affinité physico-chimique générée à l'interface/interphase polymère/polymère dans les multicouches réactifs.

Ainsi, nous regarderons de près dans la partie D comment ces systèmes réactifs évoluent au cours du procédé et quel est l'apport de l'interphase que nous avons démontré et quantifié sur la génération des instabilités interfaciales. En outre, les phénomènes d'ondulations de l'interface/interphase sous l'effet de la réaction et le gradient de viscosité, seraient également pris en considération.

Perspectives :

L'aspect pluridisciplinaire de cette partie nous ramène à fixer les objectifs suivants :

- La rhéo-optique pour visualiser la compétition diffusion/réaction aux interfaces pour mieux appréhender le phénomène et dégager ainsi les mécanismes physiques sous-jacents.
- Suivi in situ par infrarouge ATR des phénomènes d'interdiffusion/ réaction aux interfaces des polymères fonctionnels.

- Analyses des interfaces par des méthodes spectroscopiques :
- Spectroscopie de photoélectrons ESCA (XPS) ; spectroscopie d'ions secondaire (ISS) ; Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) pour l'analyse du taux de réaction.
- Continuer les analyses en cours faisant appel à la microscopie à force atomique (AFM) afin d'évaluer plus précisément l'épaisseur de l'interphase et confirmer éventuellement les présentes études que nous avons entrepris jusqu'à maintenant.
- Approfondir notre étude rhéologique sur l'influence des différents paramètres procédés pour une bonne optimisation des conditions de mise en œuvre et les propriétés finales des multicouches.
- Etude des propriétés mécaniques et rhéologiques à l'état solide des multicouches.
- Développement du modèle de Bousmina pour la prise en compte de ces phénomènes d'interdiffusion/réaction aux interfaces dans les systèmes asymétriques, incompatibles et polymoléculaires.
- Mener une étude beaucoup plus approfondie pour investiguer le mécanisme réel des ondulations observées sur nos systèmes et voir éventuellement comment elles vont évoluer en fonction des paramètres procédés pour bien cerner son lien avec les phénomènes d'enrobage.



Partie D :

Application au procédé de coextrusion : transition « stable/instable » et cartes de stabilité

1 INTRODUCTION ET RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Présentation de la machine et les outillages utilisés

2.1.1. Configuration de la boîte de coextrusion

2.2. Mise en forme et protocole de coextrusion des échantillons

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Elaboration expérimentale des cartes de stabilité des multicouches réactifs et non réactifs

3.1.1. Corrélation des défauts d'extrusion monocouches et multicouches

3.1.2. Transition stable/instable et cartes de stabilité expérimentales

3.2. Simulation de l'écoulement multicouches au niveau de la filière par une étude asymptotique : Ecoulements laminaires de Fluides de White Metzner dans des configurations bicouches et tricouches (programme Declic) et premières confrontations avec l'expérience

Démarche

3.2.1. Etude des configurations bicouches

3.2.2. Etude des configurations tricouches

4. CONCLUSION DE LA PARTIE D

1 Introduction et rappel bibliographique

Comme nous l'avons amplement décrit dans l'état de l'art, d'importantes avancées théoriques et expérimentales concernant la stabilité de systèmes polymères compatibles et incompatibles ont été réalisées au cours des dernières années au moyen d'une approche mécanique [El Kissi et al. [2003]]. En effet, Yih [1967] a tout d'abord étudié la stabilité dans le cas d'un écoulement de type Poiseuille de deux fluides Newtoniens soumis à de très longues ondes. Au moyen d'une théorie de stabilité linéaire, il a montré qu'une différence de viscosité peut conduire à des instabilités et ce, même dans le cas de faibles nombres de Reynolds. Son analyse a ensuite été étendue par de nombreux auteurs à d'autres types d'écoulements. En effet, beaucoup d'études ont été consacrées à ce sujet. Il n'est donc pas possible de faire une synthèse exhaustive de la littérature existante. Nous allons toutefois rapidement rappeler quelques uns des travaux qui sont en lien avec la présente étude.

Mentionnons par exemple les méthodes asymptotiques développées par Hooper et al. [1985], Hooper et Boyd [1983] ou par Yiantsios et Higgins [1988]. De nombreuses solutions numériques ont été proposées par Anturkar et al. [1990a et 1990b]. Une synthèse des résultats théoriques a été également proposé par Joseph et Renardy [1992]. Plusieurs auteurs ont effectué des expériences de stabilité, principalement sur des polymères liquides: Han [1973], Khan et Han [1976], Karagiannis [1988], White et al. [1972]. Toutes ces investigations montrent que la stabilité interfaciale d'écoulement multicouche est gouvernée par un certain nombre de facteurs dont l'épaisseur, la viscosité, la densité, le rapport d'élasticité et les tensions interfaciales.

Signalons enfin le travail de Khan & Han (1977), qui ont tenté d'expliquer le phénomène d'instabilités interfaciales en filière plate en considérant deux perturbations 2D croisées : une dans le sens de l'écoulement et l'autre perpendiculaire à l'écoulement, leur combinaison rendant compte de la perturbation totale tridimensionnelle. Il en ressort que l'apparition d'instabilité dans le sens de l'écoulement ne dépend que du rapport des viscosités entre les deux fluides, alors que l'apparition d'une instabilité dans le sens perpendiculaire à l'écoulement est liée à la fois aux rapports des viscosités et des élasticités.

Des expériences très enrichissantes ont été effectuées par Wilson et Khomami [1992-1993] à la fois sur des fluides miscibles et non miscibles. Leur dispositif expérimental permet l'introduction de perturbations temporaires régulières à amplitude et fréquence contrôlables. Les auteurs ont tout d'abord étudié l'écoulement de fluides non miscibles. Ils ont établi une bonne corrélation entre des taux de croissance théorique prédits et des données expérimentales. Ils ont ensuite considéré une superposition plane d'écoulement de type Poiseuille pour un système polymère compatible. Dans un tel cas, il n'y a aucune tension interfaciale et les chaînes polymères diffusent à l'interface, formant ainsi une interface diffuse (i.e. une interphase). Dans ce cas, les taux de croissance ont été obtenus bien plus faibles que ceux observés pour des systèmes incompatibles ou dans le cas d'études théoriques classiques.

Valette R., Laure P. et Agassant J.-F. (2001, 2004) ont étudié la stabilité à l'interface (nature convective de l'instabilité interfaciale) lors de la coextrusion d'un système PE/PS. Ces expériences ont été effectuées en conditions de laboratoire et industrielles afin de s'intéresser

de manière précise au comportement général de telles transitions stables/instables. Ce type de transition a été observé par exemple en augmentant le débit de polyéthylène ou en diminuant les températures. Les auteurs proposent alors en second temps une étude de stabilité linéaire spatiale pour la loi de White-Metzner. Celle-ci leur permet de déterminer pour un couple de produits donnés, l'influence des conditions opératoires sur l'apparition des instabilités interfaciales.

Cependant, peu de travaux présents dans la littérature ont été consacrés aux aspects fondamentaux et expérimentaux de l'affinité physico-chimique entre deux couches voisines et à l'interdiffusion/réaction présente à l'interface polymère/polymère. Au cours de nos précédents travaux ([K. Lamnawar, A Maazouz \[2006, 2007a\]](#)), nous avons montré que la rhéométrie peut être un outil efficace pour évaluer la compétition entre les phénomènes d'interdiffusion et la réaction à l'interface polymère/polymère de structures sandwich bicouches polymères. Ces résultats ont constitué une étude en amont nous ayant permis de comprendre tout d'abord l'importance de ces phénomènes dans les matériaux fonctionnels qui se manifeste par la création de l'interphase ([K. Lamnawar, A Maazouz \(2007b\)](#)).

Il existe une réelle nécessité de mettre en place une recherche relative au procédé de coextrusion, qui consiste à enrichir l'approche classique purement mécanique par des considérations rhéologiques relatives aux propriétés de l'interphase polymère/polymère suite aux phénomènes d'interdiffusion couplés à la réaction. Les travaux récents de [Rousset et al. \(2004\)](#) sur les matériaux compatibles sur la base des hypothèses de Khomami (Cf. Partie A) *restent limités quand il s'agit d'une extension à des écoulements de multicouches réactifs*. Cependant, afin de mieux appréhender le phénomène, quelques points devront être approfondis. Par exemple, le modèle mécanique utilisé par [Rousset et al. \(2004\)](#) gagnerait à inclure la variation continue des propriétés rhéologiques à travers l'interface. De plus, une loi de comportement incluant la variation de la viscosité et l'élasticité avec le taux de cisaillement apporterait sans doute des réponses plus proches des données expérimentales comme ça été le cas dans les travaux de l'équipe d'Agassant. D'un point de vue expérimental, il faudra étudier la stabilité de l'écoulement de très fines couches de polymère pour avoir une idée plus précise de l'influence de l'interphase.

Les travaux de l'équipe d'Agassant ([R. Valette, P. Laure et J.-F. Agassant \(2001, 2004\)](#)) avec une approche présentant un couplage entre le procédé/ la théorie seront ainsi choisis pour confronter nos résultats expérimentaux dans notre démarche pour prendre en considération l'effet d'affinité physico-chimique dans les écoulements multicouches.

Dans cette partie, nous présenterons les résultats expérimentaux sur la stabilité de l'interface entre deux polymères fondus fonctionnels où des phénomènes d'interdiffusion/réaction se manifestent. Cette étude sera présentée suivant deux étapes :

Dans la première étape on s'intéressera à l'émergence de défauts intrinsèques, obtenus en se plaçant si c'est possible dans les régimes d'écoulements permanents (rhéométrie capillaire investiguée dans la partie B) qui donnent des défauts en extrusion simple de monocouches. Cette étude permettra de détecter pour quelles conditions et avec quels fluides, l'étude de la stabilité sera possible. Une tentative de corrélation entre les études des défauts d'extrusion monocouches et les instabilités en coextrusion sera ensuite effectuée.

La seconde étape consiste à élaborer les cartes de stabilités expérimentales obtenues après extrusion de films à base des matériaux réactifs et non réactifs. L'influence de différents paramètres liés au procédé: (température, temps de contact dans le bloc de répartition, débits et épaisseurs de chaque couche...) sera ainsi étudiée sur une machine semi industrielle de coextrusion de films. L'étude expérimentale sera réalisée ainsi sur des écoulements à deux, trois ou cinq couches pour des configurations symétriques ou asymétriques.

Ces résultats seront confrontés, dans un premier temps, aux cartes de stabilités théoriques obtenus en se basant sur les travaux de l'équipe de CEMEF (thèse de Rudy Valette effectuée au CEMEF/ l'INLN (Y. Demay et P. Laure)). Cela consiste à regarder la stabilité de l'écoulement de Poiseuille bicouche et tricouches, via une analyse de la stabilité linéaire aux grandes ondes (dite asymptotique), pour des fluides qui suivent une loi de White-Metzner qui est considérée comme une loi d'écoulement réaliste.

2. Partie expérimentale

2.1. Présentation de la machine et les outillages utilisés

Une série d'expériences de coextrusion a été réalisée au laboratoire sur une machine pilote ([Figure 94](#)) dont j'avais la responsabilité de l'installation et de la mise en marche fin 2006. Des campagnes d'essais en configurations bicouche, tricouche (configuration symétrique et asymétrique) et également en cinq couches ont également été réalisées.

Dans notre cas, la ligne de coextrusion se compose en amont de trois extrudeuses qui contiennent chacune une matière A, B et C (les trois matières que l'on trouvera dans nos multicouches). Les caractéristiques de ces trois extrudeuses sont données dans le [tableau 21](#).

Extrudeuse/détails	A (Centrale)	B (liante)	C (Externe)
Diamètre de vis (mm)	30	20	25
L/D vis	26	20	20
N maxi (trs/min)	120	120	120
Q (kg/h)	2-15	0,2 -3	0,5 -5

Tableau 21: Caractéristiques des extrudeuses utilisées

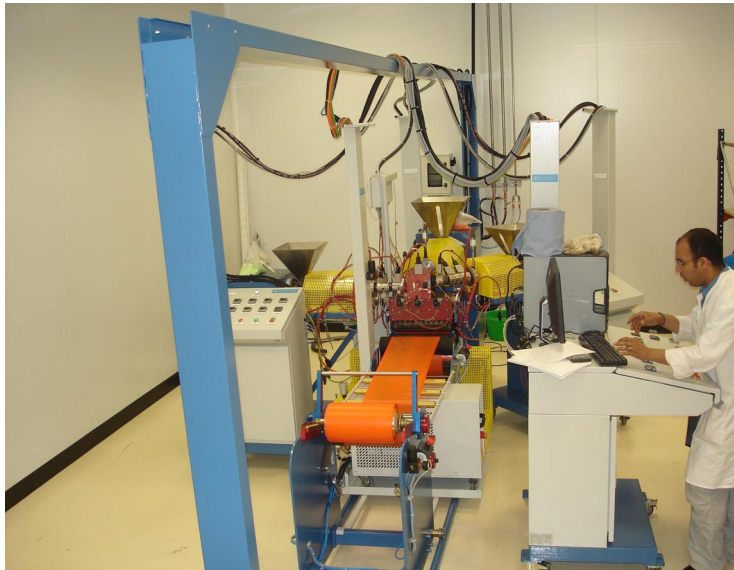


Figure 94 : Ligne de coextrusion, dispositif expérimental utilisé.

On constate que celles-ci n'ont pas toutes les mêmes caractéristiques. L'extrudeuse A (Figure 95) est dédiée à la couche centrale (Barrière), l'extrudeuse B (Figure 96) sert à l'apport de liant et l'extrudeuse C (Figure 97) est utilisée pour extruder la couche externe du multicouche.

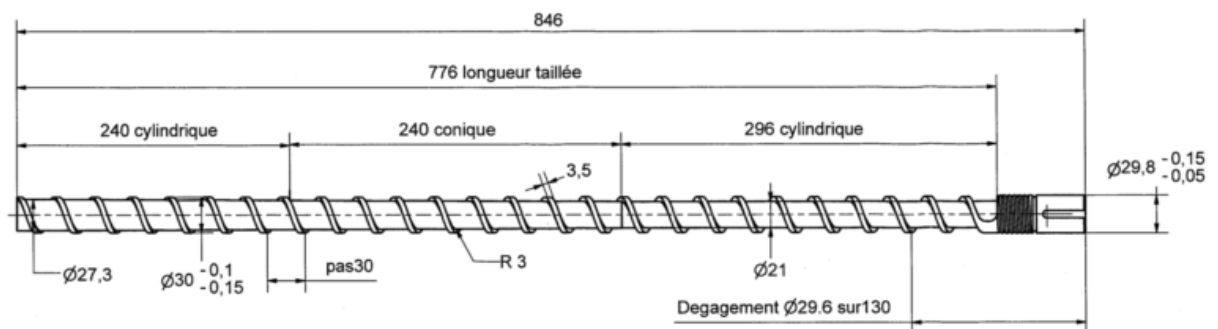


Figure 95: profil de vis de l'extrudeuse A (30-26D)

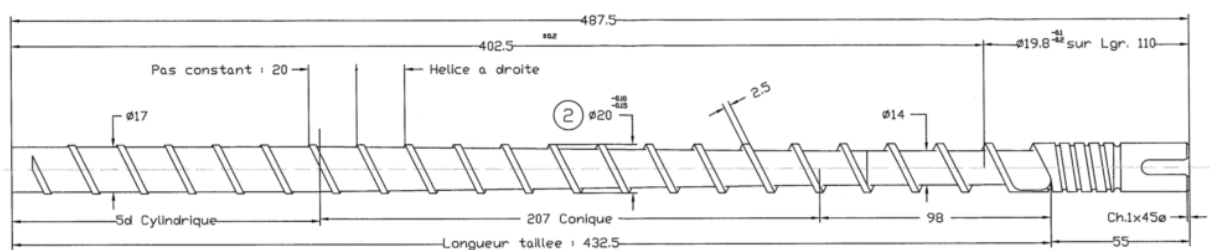


Figure 96: Profil de vis de l'extrudeuse B (20-20D)

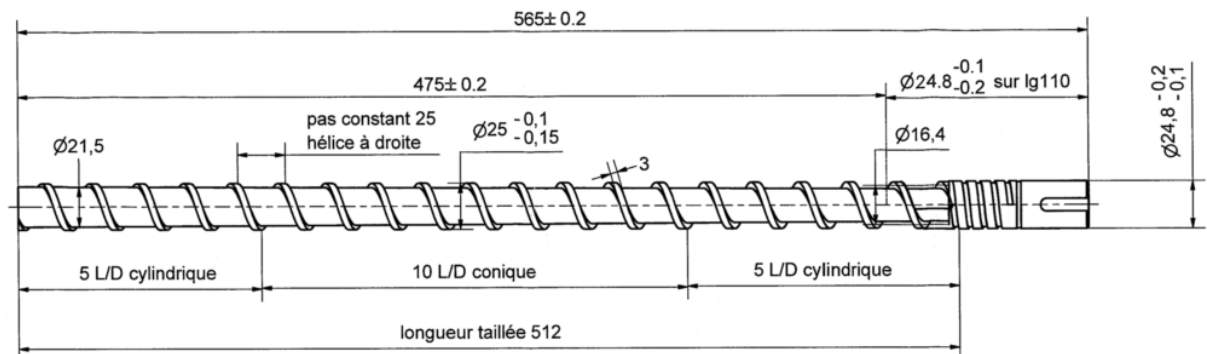


Figure 97: profil de vis de l'extrudeuse C (25-20D).

Afin de garantir un débit constant à la sortie de l'extrudeuse surtout pour des matériaux très fluides type PA6 (1), des pompes volumétriques équipent nos différentes extrudeuses. Elles sont de type Barmag permettant d'assurer des débits très précis variant de 0,6 cm³/trs à 3 cm³/trs. Elles sont raccordées aux extrudeuses et au bloc de stratification par collier biconique. Elles sont Composées chacune d'un ensemble pompe et motoréducteur monté sur un châssis pivotant. Un double cardan télescopique transmet le mouvement du motoréducteur à la pompe. Un capteur de pression matière est placé en aval de la pompe, la pression amont étant mesurée par les capteurs des extrudeuses.

2.1.1. Configuration de la boîte de coextrusion

Les trois extrudeuses classiques extrudent conjointement la matière dans un même outillage, le bloc de coextrusion (voir Figure 98). Le flux de polymères fondus arrivent séparément dans la boîte de coextrusion, et sont réorganisés de sorte à former une unique nappe multicouche.

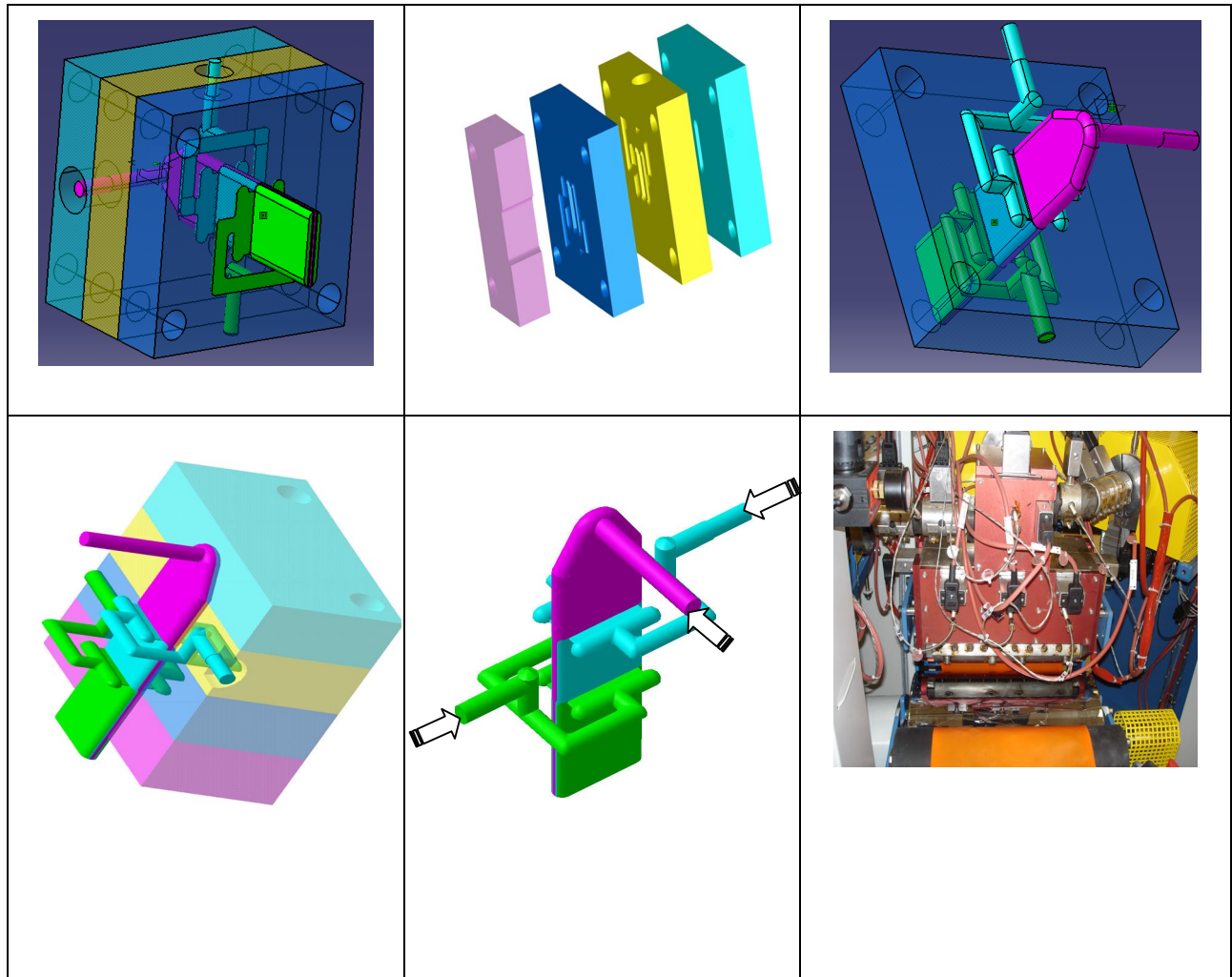


Figure 98 : Illustration schématique du bloc de répartition : (Schémas reconstruits par le logiciel CATIA V5 à partir des dimensionnements réalisés après démontage du bloc de répartition)

Comme on peut le constater sur la [Figure 99](#), le bloc de coextrusion se décompose en différentes plaques dans lesquelles sont implantées des chemins pour la matière. Ainsi en obturant un des canaux de ce bloc par des inserts, on peut réaliser des structures symétriques ou asymétriques ([Figure 100](#)).

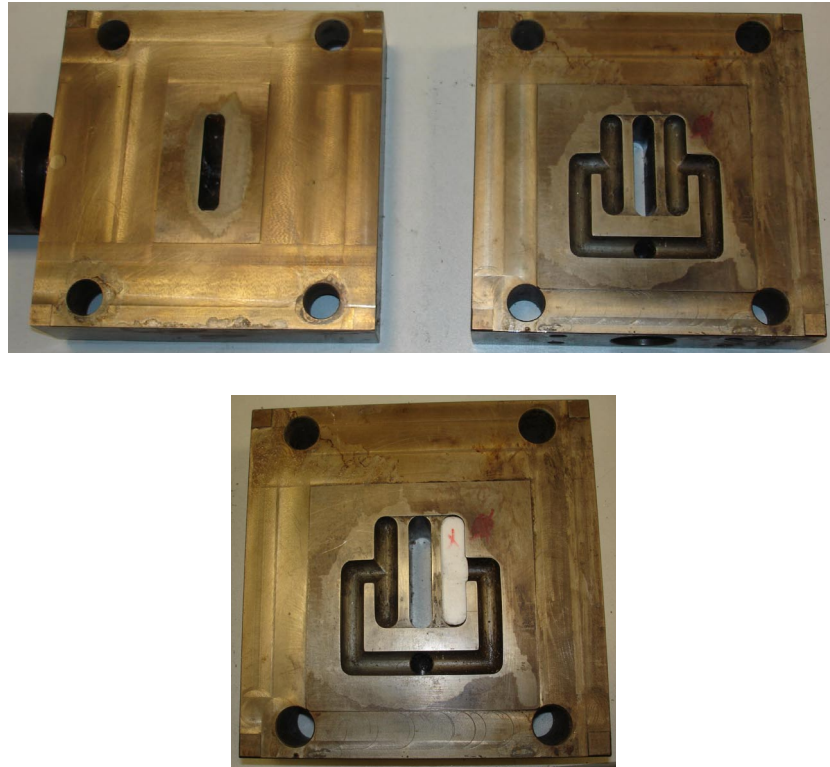


Figure 99 : Exemples des éléments de bloc d'alimentation et illustration de mise en place d'insert pour l'obtention des configurations asymétriques.

Les configurations que l'on peut réaliser avec ce type de coextrudeuse sont les suivantes :

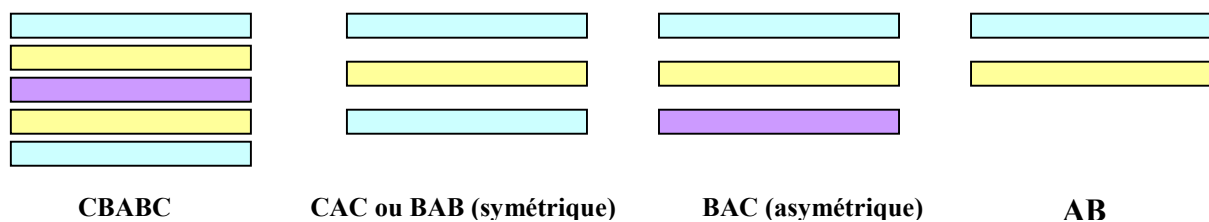


Figure 100: Différentes configurations réalisables

Dans ce schéma de principe, on constate que l'on peut réaliser 5 couches : C/B/A/B/C. En plaçant des inserts dans le bloc de coextrusion, on peut modifier cette configuration et faire un A/B/C ; B/ A /B etc..... Nous remarquons au passage que les produits coexistent sur une longueur d'environ 150 mm, avec une section rectangulaire d'écoulement 50*10 mm, dans le bloc d'alimentation avant leur entrée dans la filière (zone entouré en rouge sur la [Figure 101](#)). Ainsi, en aval du bloc de répartition est fixée une filière de type portemanteau dont la partie finale est d'entrefer réglable (de 0 à 1000µm) et de largeur 360mm. (Figure 102).

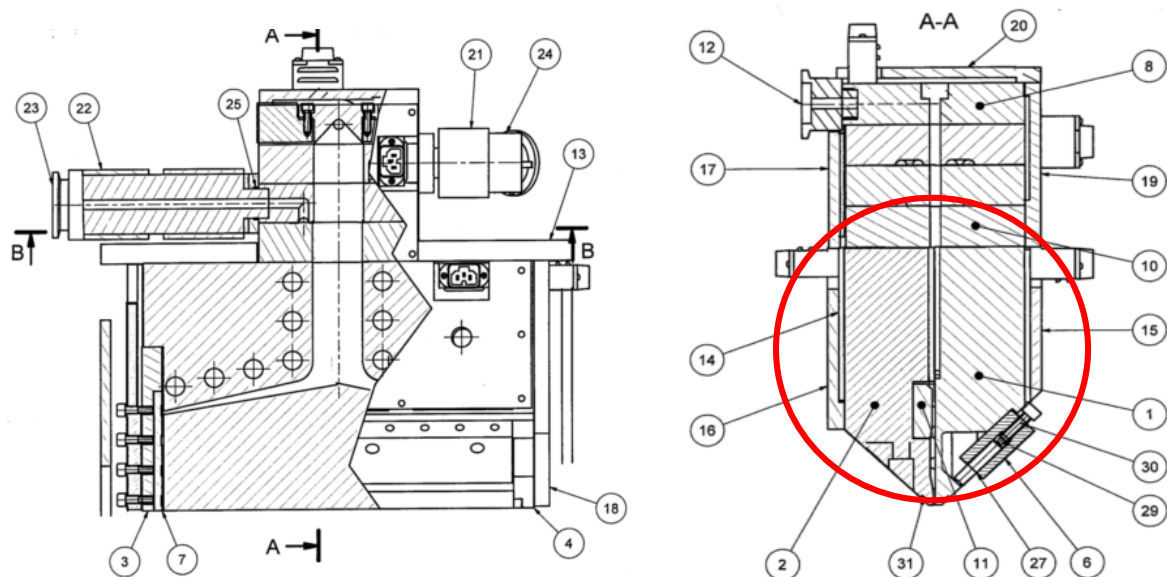


Figure 101: Coupe du bloc de coextrusion et de la filière

Cette filière permet de mieux optimiser la répartition de la matière sur toute la largeur. On y distingue une succession de convergence, d'écoulement de Poiseuille et de relaxation.

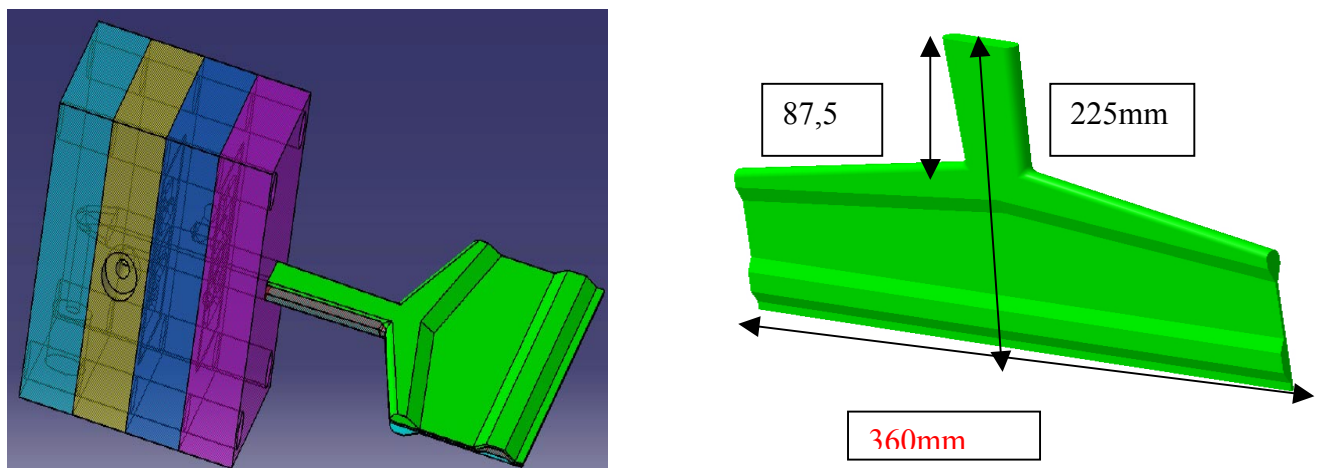


Figure 102 : filière en portemanteau utilisée pour cette étude

Le rôle de la filière plate est essentiel, puisqu'elle permet d'homogénéiser la température et l'épaisseur du film dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. C'est une étape très importante pour la phase d'étirage qui suit: toute hétérogénéité en sortie de filière peut être aggravée pendant la phase d'étirage et conduire à un produit inutilisable. La conception géométrique de l'outillage doit permettre de réaliser la distribution de matière au mieux pour les conditions de débit les plus élevées possibles, afin de répondre aux impératifs de production industrielle.

Le film sort de la filière puis il est ensuite calandré et enroulé sur un rouleau thermorégulé à 40°C pour figer la transparence des films PE et PA. Pour ce faire, le film est plaqué par une

lame d'air et entraîné à une vitesse de ligne fixée à 5 m/min. Cette vitesse a été fixée pour deux raisons :

- 1) transformer les films dans mêmes conditions et assurer ainsi une reproductibilité de mesure.
- 2) la vitesse du rouleau froid ne doit pas être trop importante (par la vitesse de sortie du fondu de la filière) au risque d'observer des variations importantes de la largeur et de l'épaisseur du film au cours du temps. Une vitesse de rouleau importante peut aussi entraîner la rupture du film polymère dans l'air-gap.

En effet, lors de l'étape d'étirage, deux problèmes principaux limitent la productivité : la stabilité du procédé et les défauts géométriques. En effet, des instabilités d'étirage ou « draw resonance » apparaissent au delà d'une certaine vitesse et se manifestent par des fluctuations périodiques de la géométrie du film (épaisseur, largeur). Dans certains cas critiques, la nappe polymère peut même se déchirer. Le second problème limitant est l'aspect final du film. Celui-ci connaît, d'une part, un rétrécissement de sa largeur, phénomène communément appelé « necking ou neck-in », et d'autre part une décroissance inhomogène de son épaisseur (Figure 103). En effet, une surépaisseur aux extrémités du film se forme au cours de l'étirage, créant ainsi un défaut appelé familièrement « os de chien » (« dog bone » ou « edge bead » en anglais). Son effet est limité par l'utilisation de busettes.

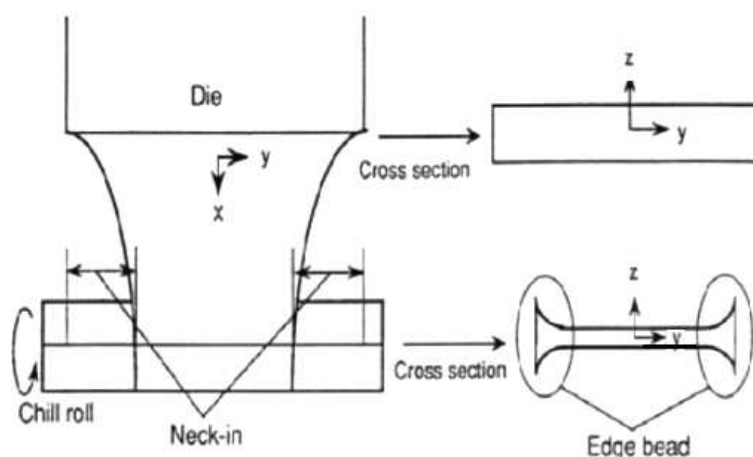


Figure 103: Schéma de l'étape d'étirage dans l'air gap. Mise en évidence des phénomènes de neck-in et d'os chien (d'après Dobroth et al. (1986))

2.2. Mise en forme et protocole de coextrusion des échantillons de l'étude

Pour chaque température on fixait le régime de rotation de chaque extrudeuse et on recueillait un échantillon du film solidifié lorsque l'écoulement est établi. Les matériaux à base de PE-GMA et leurs mélanges avec le PE sont étuvés à 50°C pendant 4h minimum dans des dessiccateurs sous vide. Quant aux PA6 (1) et PA6 (2), ils ont été également étuvés à 80°C pendant minimum 6h minimum sous vide, vues leurs hygroscopie. Toutes les configurations (bicouche, tricouche et cinq couches) ont été mises en oeuvre aux températures de 240 °C et 260°C afin de se positionner par rapport à la réaction interfaciale et les réactions secondaires (Cf. partie C) qui peuvent se manifester pendant l'écoulement des systèmes réactifs. L'épaisseur totale d'une bande multicouche est entre 150µm et 1 mm et l'épaisseur de chaque couche s'échelonne entre 50 et 500 ± 2 µm. Après avoir obtenu un film monocouche correct, les autres matières ont été ensuite coextrudées.

Les extrudeuses ont été utilisées dans une gamme allant de 20% à 80% de leur capacité maximale en fonction de la fluidité des matières. Les capteurs de pression placés en amont du bloc de coextrusion permettaient de connaître l'ordre de grandeur et la fenêtre d'utilisation de chaque extrudeuse afin de ne pas dépasser la capacité maximale. Une stabilité des pressions traduit le caractère stable de l'écoulement. Par ailleurs, l'extrudeuse principale (A) a été dédié aux polyamides, La (B) pour le PE-GMA et la dernière extrudeuse, C, a été utilisée pour le PE et les mélanges (PE+ x% PE-GMA). Les débits approximatifs de chaque polymère étaient mesurés à chaque température. La méthode adoptée était la suivante : on pesait deux fois chaque produit extrudé seul pendant une minute pour différents vitesses de rotation de la vis. A partir de là, des relations de correspondance ont été établies. Les débits étaient légèrement plus faibles par rapport à ceux donnés par les pompes volumétriques. Ils varient entre 0,5 kg/h comme valeur minimale pour l'extrudeuse B et 10 kg/h comme valeur maximale pour l'extrudeuse A.

Le [tableau 22](#) montre l'évolution des paramètres d'écoulement en fonction des paramètres d'extrusion et de la structure géométrique de quelques films. Le temps de séjour (ou temps de contact) est défini comme étant le temps passé par le polymère dans l'outillage entre l'instant où les flux sont mis en contact et l'instant où le polymère quitte l'outillage. Il est calculé à partir de l'équation suivante :

$t_{\text{séjour}} = \frac{V_{\text{outillage}}}{\text{débit}_{\text{massique}}} \rho$	<i>Équation 67</i>
--	--------------------

Avec $V_{\text{outillage}}$ le volume de l'outillage (bloc de stratification+ filière (≅ 186 cm³) dans lequel circule le flux de polymère de multicouche. Ce temps est également vérifié par la mesure du temps de passage d'un traceur (granulé coloré) à la même vitesse de rotation de l'extrudeuse entre l'alimentation et la sortie de la filière.

Structures	Température moyenne du bloc de répartition + filière °C	Débit (kg/h)	Temps de séjour (temps de stratification)
<u>Bicouche :</u> 1) PE/PA6 (1); 2) PE-GMA/PA6 (1) 3) PE+x%PE GMA/PA6 (1) 4) PE/PA6 (2); 5) PE-GMA/PA6 (2) 6) PE+x%PE-GMA/PA6 (2)	a) 240°C b) 260°C a) 240°C b) 260°C	a) 5,2 b) 9,5 a) 4,8 b) 6,5	a) 128(s) b) 70 (s) a) 139 b) 102
<u>Tricouche symétrique</u> 1) PE/PA6 (1)/PE; 2) PE-GMA/PA6 (1)/PE-GMA 3) PE/PA6 (2)/PE 4) PE-GMA/PA6 (2)/ PE-GMA <u>Tricouche asymétrique</u> 1) PE/PA6 (1)/PE-GMA 2) PE-GMA/PA6 (2)/ PE	a) 240°C b) 260°C a) 240°C b) 260°C	a) 4,9 b) 8,5 a) 4,8 b) 8,2	a) 135(s) b) 78,15 (s) a) 139 (s) b) 81 (s)
<u>Cinq couches</u> 1) PE/PEGMA/PA6 (1)/PE-GMA/PE; 2) PE/PEGMA/PA6 (2)/PE-GMA/PE;	a) 240°C b) 260°C a) 240°C b) 260°C	a) 4,4 b) 7,2 a) 3,9 b) 4,6	a) 93 (s) b) 43 (s) a) 170 (s) b) 144 (s)

Tableau 22: récapitulatif des structures et configurations étudiées. Les valeurs des débits et par conséquent les temps de contact correspondants sont donnés pour les deux températures de stratification 240°C et 260°C. Vu qu'il n'y a pas une grande différence obtenue pour chaque configuration et pour une température donnée, ces valeurs représentées dans chaque colonne et répertoriées par les lettres a et b sont une moyenne de celles obtenues pour chaque configuration.

Nous constatons que pour chaque configuration et avec un débit et températures données, les temps de contacts dans le système bloc de coextrusion/filière varient et par conséquent il

est possible de faire augmenter les temps ouverts aux phénomènes d'interdiffusion réaction par la diminution du débit.

Une fois l'écoulement stabilisé, on prélève un film d'une cinquantaine de centimètre de long, et on en mesure l'épaisseur au comparateur sur l'ensemble de la laize. Si l'épaisseur totale n'est pas constante dans le tiers central, l'entrefer est localement modifié. Si l'épaisseur totale n'est pas satisfaisante, les débits des extrudeuses sont modifiés. L'épaisseur des couches est mesurée par microscopie optique. Une coupe microtomique latérale de l'extrudât multicouche est effectuée à température ambiante à l'aide d'un couteau de verre afin d'obtenir une faible rugosité de surface. La surface est ensuite analysée au microscope électronique à balayage (Environmental SEM HITACHI S-3500N). L'épaisseur totale d'une bande multicouche est entre 150 μ m et 1 mm et l'épaisseur de chaque couche s'échelonne entre 50 et 100 $\pm$ 2 μ m.

3. Résultats et discussions

3.1. Elaboration expérimentale des cartes de stabilité des multicouches réactifs et non réactifs

3.1.1. Corrélation des défauts d'extrusion monocouche et multicouches

Avant d'entamer l'étude expérimentale pour élaborer les cartes expérimentales de stabilité, il est apparu intéressant de voir s'il était possible d'obtenir une interface irrégulière spontanément dans le films monocouche. Si ces irrégularités apparaissent, elles sont alors le fruit de défauts intrinsèques, dépendant des fluides utilisés ou des régimes d'écoulements atteints. Pour les appréhender, nous avons voulu reproduire sur la machine de coextrusion les conditions d'apparition des défauts d'extrusion simple en supposant que les régimes connus pour donner lieu à défauts de surface pourraient bien provoquer aussi des défauts en coextrusion.

Dans cette partie de l'étude préliminaire, l'évolution des pressions des films (PA6 (1), PA6 (2), PE, PE-GMA) en extrusion simple a été suivie. Pour ce faire, un capteur de pression a été placé spécialement au niveau de la filière. Ce travail a été réalisé à 240°C en utilisant l'extrudeuse A et en arrêtant les deux autres extrudeuses.

En réalisant ce parallèle entre extrusion et coextrusion, nous aurions pu voir émerger de nouveaux défauts. Cela n'a pas été le cas. Il est clair que les valeurs critiques obtenus par rhéométrie capillaire dans la partie B (paragraphe 4.1.5) ne peuvent pas être atteints sur notre machine. Nos extrudeuses, et en l'occurrence la plus grande (extrudeuse A), sont de faible puissance et ne nous ont pas permis d'atteindre de tels régimes. Ceci est rassurant afin de découpler leurs conditions de génération avec celles de l'apparition des instabilités interfaciales des multicouches.

3.1.2 Transition stable/instable et cartes de stabilité expérimentales

Une stratégie expérimentale a été mise en place en vue d'optimiser le procédé de coextrusion en listant les différents paramètres contrôlant la stabilité des écoulements multicouches à base de matériaux réactifs. Des films bicouches ont été réalisés. Des configurations à trois jusqu'à cinq couches ont été coextrudées (Cf. paragraphe 2.1.1). Nous rappelons que toutes les configurations (bicouche, tricouche et cinq couches) ont été réalisées aux températures de 240 °C et 260°C afin de se positionner par rapport à la réaction interfaciale et les réactions secondaires qui peuvent se manifester pendant l'écoulement des systèmes réactifs. L'épaisseur totale d'une bande multicouche varie entre 150µm et 1 mm avec une épaisseur de chaque couche comprise entre 50 ± 2 µm.

En outre, nous avons fait varier (indépendamment les uns des autres) les paramètres suivants : la viscosité (bien entendu en changeant la température), le rapport d'épaisseur de couches selon le débit, l'ouverture de la filière (entrefer), le débit total de matière et également le temps de contact au niveau du système bloc/filière. Le rapport d'épaisseur a été varié de 0,5 jusqu'à 5 dans toutes les études. Par souci de clarté, nous ne présentons ici que les résultats obtenus pour des structures stables et instables en configuration bicouche et tricouche.

La [Figure 104](#) présente une illustration des instabilités observées à 240°C dans le cas d'un système bicouche PA6 (1)/PE. Il s'agit d'un système incompatible dont les rapports d'élasticité et de viscosité, du polyamide/ polyéthylène, sont très faibles (environ 1/5).

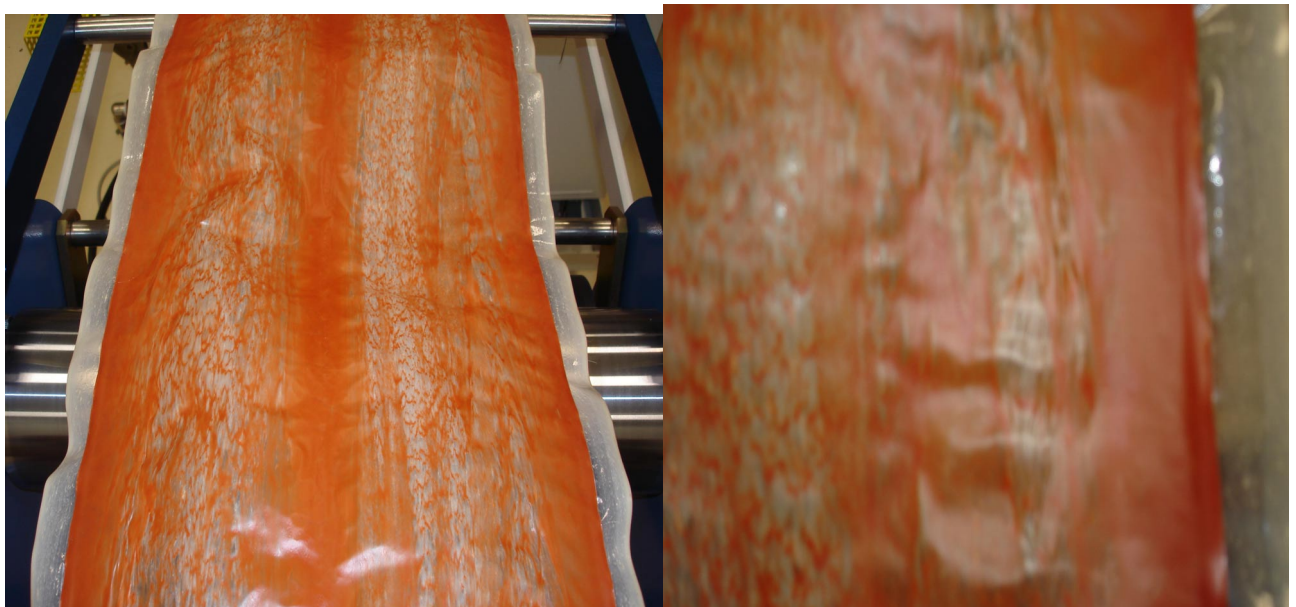


Figure 104 : Photos illustrant les instabilités observées pour le système bicouche PA6(1)/PE (coloration rouge du PE pour mieux visualiser) à $T=240^{\circ}\text{C}$, $d_{\text{PE}}/d_{\text{PA6(1)}}=1,5$ (système incompatible avec des rapports très faibles de viscosité et d'élasticité).

Les micrographies MEB correspondant à cette configuration instable sont données dans la [Figure 105](#). La non cohésion générée à l'interface polymère/polymère est très nette pour ce système incompatible et d'autant plus avec la présence des instabilités interfaciales.

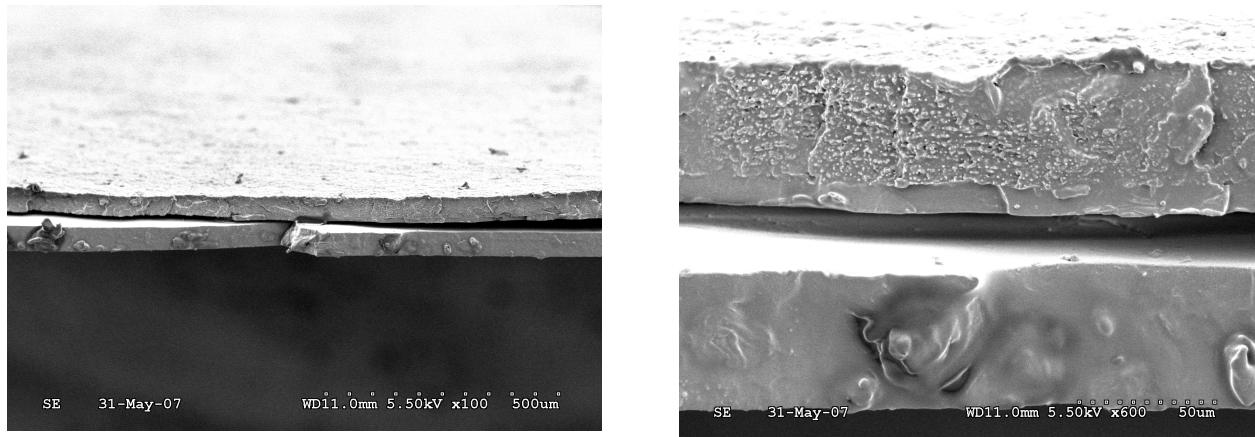


Figure 105: Bicouche à base de PA6 (1)/PE non réactif et instable après coextrusion

Une comparaison entre les films bicouche PA6 (1)/PE et PA6 (1)/PE-GMA a été par la suite explorée. Dans ces configurations, le film obtenu est toujours instable quelque soit le paramètre du procédé (rapport de viscosité (obtenu via la température), l'entrefer, le temps de contact dans le système bloc/filière...).

En outre, une surépaisseur a été observée sur les extrémités des films bicouches montrant ainsi que la fluidité du PA6 (1) contribue au phénomène d'enrobage.

Par ailleurs, nous avons remarqué également que la diminution de l'épaisseur du PA6 (1) fait abaisser légèrement le degré des instabilités et surtout pour le couple PE-GMA/PA6 (1). Le principe de la couche mince se trouve ainsi respecté dans ce cas de figure. Néanmoins, ces films restent toujours instables voir avec des défauts qu'on peut qualifier de chaotiques (Lamnawar & Maazouz (2007)).

La structure PE-GMA/PA6 (2) présente quant à elle un degré de stabilité beaucoup plus prononcé à une température de 240°C. Quelque soit le rapport de débit cette configuration est très stable, d'autant plus quand on augmente le temps de contact dans le système bloc de coextrusion/filière à plus de 150s. La Figure 105 présente une photo d'un échantillon bicouche « stable » recueilli en sortie de filière portemanteau pour un rapport de débit égale à 1 (approximativement $Q_{PA6(2)} = Q_{(PE-GMA)} = 2 \text{ kg/h}$).

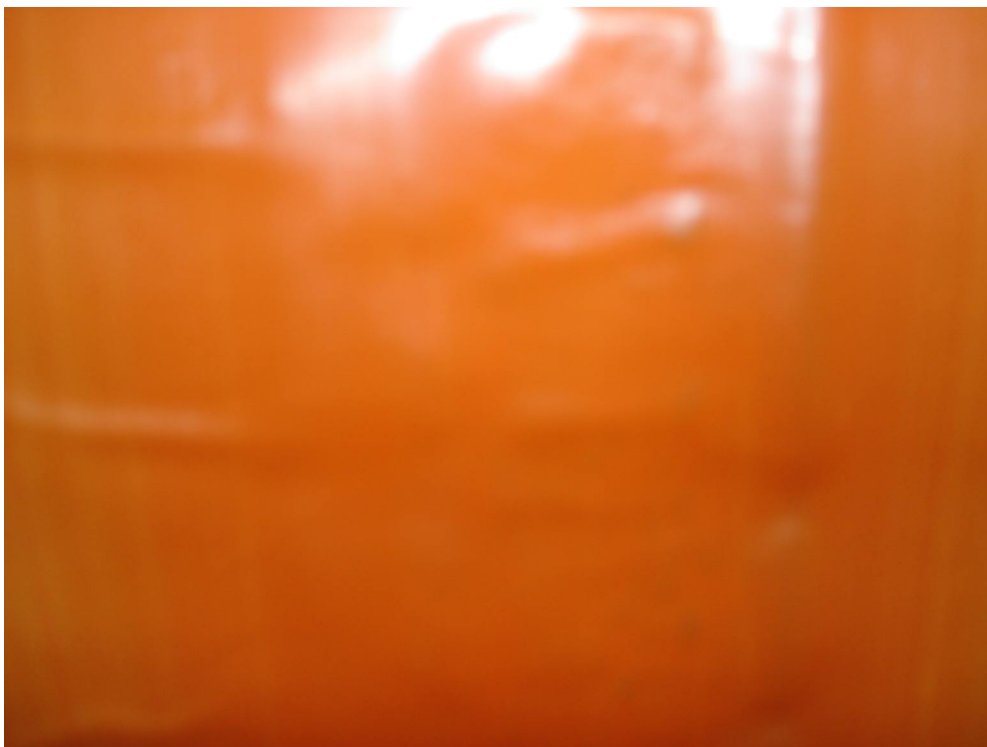


Figure 105 : photo d'un échantillon biouche « stable » recueilli en sortie de filière portemanteau pour un rapport de débit égale à 1 (approximativement $Q_{PA6(2)} = Q_{(PE-GMA)} = 2 \text{ kg/h}$)

Par ailleurs, la réaction chimique aux interfaces pour un temps de contact très court comme celui de la coextrusion a été mise en évidence par RMN pour deux films bicouches à base de PE-GMA/PA6 (2) stables pour un temps de contact d'ordre 150 s. Les analyses des films ont montré clairement la présence d'un pic à 75 ppm correspondant à la réaction principale à l'interface PE/PA6 (2) et PE-GMA/PA6 (2). En effet, malgré le temps court de contact dans le procédé, la réaction de compatibilisation a été possible à haute température et à haut cisaillement comme nous l'avons montré dans la partie C. Ce phénomène nécessite beaucoup d'investigation en fonction des différents paramètres mis en jeu dans le procédé.

De plus, des mélanges à base de 5 et 20% de PE-GMA ont été également coextrudés en bicouche avec le PA6 (2) dans l'optique de sonder l'influence du taux de compatibilisant dans la stabilité leur écoulement en bicouche. Nous avons constaté que le comportement final de ces systèmes est tout à fait intermédiaire entre celui d'un bicouche SNR PE/PA et celui du SR PE-GMA/PA6 (2). Par conséquent, l'augmentation du taux de compatibilisant ne fait qu'améliorer la qualité finale du film.

Il serait intéressant dans le futur d'optimiser le coût d'utilisation de PE-GMA en tant que couche liante particulièrement pour plusieurs couches. Alors, il suffit d'extruder un mélange (PE+x% PE-GMA) avec des propriétés d'interdiffusion et réaction contrôlées.

Par conséquent les instabilités à l'interface qui se manifestent dans le cas des systèmes non réactifs sont atténuées par la création d'un copolymère à l'interface. Le matériau apportant les fonctions réactives peut soit être ajouté à l'un des polymères (la voie de mélange PE +x% PE-GMA), soit être coextrudé. Dans le cas d'assemblages PE/PA6, le copolymère crée à l'interface pourrait être formé en ajoutant à la matrice PE quelques pourcents de PE-GMA, qui réagit avec l'extrémité $NH_2/COOH$ du PA6. Le temps de contact entre les différentes couches fixe alors le temps ouvert à la réaction de formation des copolymères pour la

création de l'interphase comme nous l'avons montré dans la partie (C). Il s'agit d'un paramètre clé de la création de l'interphase, puisqu'on a vu que ce phénomène dépend de façon importante des paramètres temps et température. On pourrait alors penser qu'augmenter le temps de contact en diminuant le débit peut permettre d'optimiser la création de cette interphase entre les différentes couches. Ainsi une température de 240°C et un temps de contact supérieur à 2 min suffisent d'apporter plus de stabilité dans le système multicouche réactif.

La Figure 106 récapitule les résultats expérimentaux sur les différentes configurations des bicouches où les petits rectangles vides et hachurés présentent respectivement le caractère stable et instable dans le bicouche.

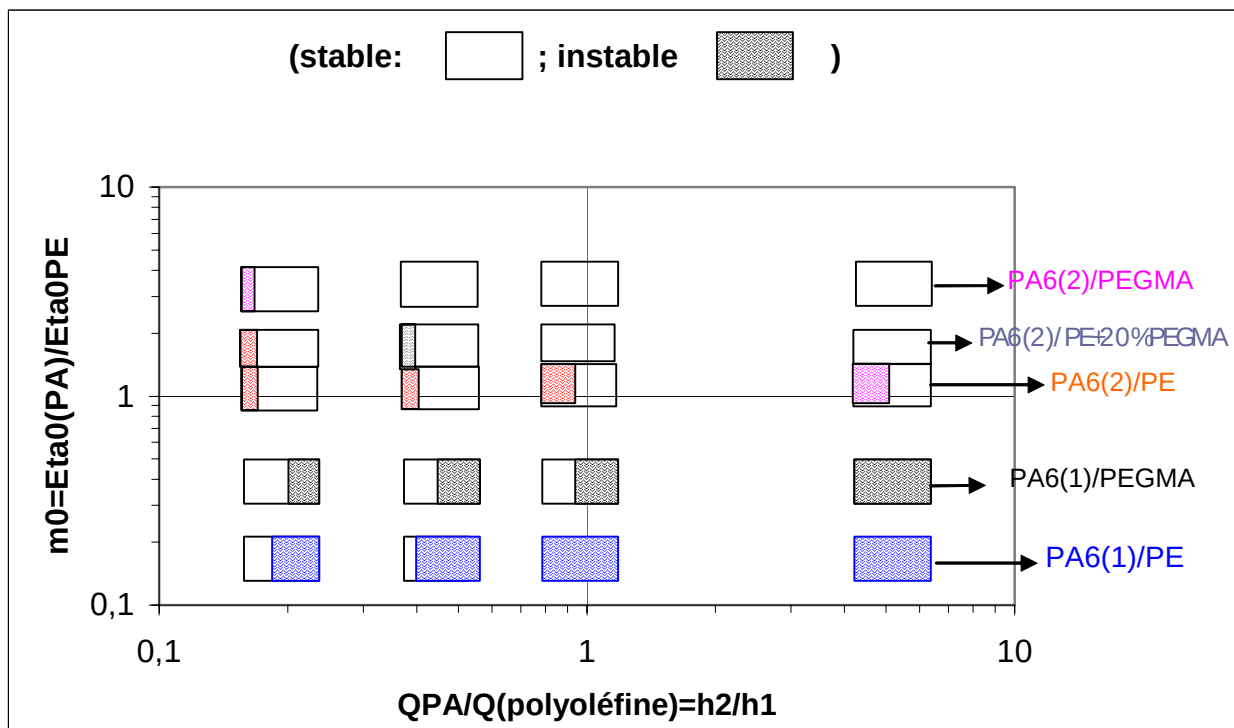


Figure 106 : Comparaison des stabilités/instabilités expérimentales observées selon le rapport des viscosités et celui des épaisseurs des couches dans le cas de systèmes bicouches étudiés à 240°C:

PA6(1)/PE; PA6(1)/PE-GMA; PA6(2)/PE; PA6(2)/PEGMA,
PA6(2)/PE+20% PE-GMA.

Par ailleurs, la tendance observée expérimentalement concernant l'influence de l'affinité physico-chimique à l'interface polymère/polymère sur la stabilité des écoulements bicouches est limitée à haute température. La carte de stabilité donnée dans la Figure 107 illustre ce phénomène où le phénomène de réticulation du PE-GMA se manifeste (Cf. partie (C)) et par conséquent la stabilité du système se retrouve altérée. Les phénomènes de réticulation apportent plus d'élasticité dans la couche du PE-GMA et par conséquent une différence beaucoup plus marquée entre les propriétés rhéologiques pourrait être mis en jeu. En plus, les fonctions GMA réticulées se trouvent figées et ne pourraient pas diffuser à l'interface pour réagir avec les fonctions antagonistes du PA.

La coextrusion d'un bicouche à (PE +20%PE-GMA)/PA6 (2) ne semble pas altérer la stabilité des films puisque le compatibilisant/liant se trouve en faible quantité dans la matrice polyéthylène.

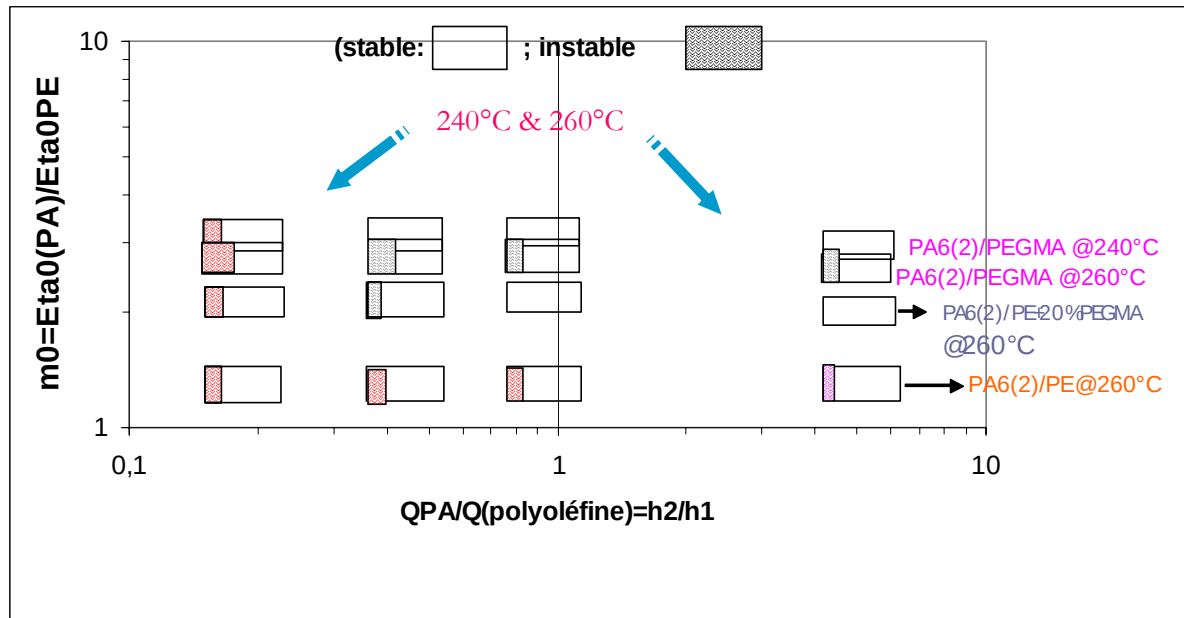


Figure 107: Comparaison des stabilités/instabilités expérimentales observées selon le rapport des viscosités et celui des épaisseurs des couches dans le cas de systèmes bicouches étudiés à 240°C et à 260°C: PA6 (2)/PE; PA6 (2)/PE-GMA ; PA6(2)/(PE+20%PE-GMA).

3.2. Simulation de l'écoulement multicouches au niveau de la filière par une étude asymptotique : Ecoulements laminaires de Fluides de White Metzner dans des configurations bicouches et tricouches (programme Declic « (Description des Ecoulements Laminaires et des Instabilités de Coextrusion ») et premières confrontations avec l'expérience

Démarche

Les travaux de l'équipe d'Agassant (R. Valette, P. Laure et J.-F. Agassant (2001, 2004) avec une approche présentant un couplage entre le procédé/ la théorie seront choisis pour confronter nos résultats expérimentaux avec les résultats théoriques obtenus grâce à ces études. Bien que ces études ne prennent pas en considération les effets interfaciaux dans les écoulements, il nous paraissait beaucoup plus réaliste de tenter cette comparaison pour voir comment nos résultats se positionnent par rapport à la littérature.

Pour des fluides newtoniens, les frontières stables/instables coïncident avec les configurations où le saut du taux de cisaillement est nul, c'est-à-dire les configurations où le profil de vitesse de l'écoulement de base change de convexité [Charu et Fabre (1994)] :

lorsqu'il est convexe, l'écoulement est asymptotiquement stable; dans le cas contraire il est instable. Si on prend en compte l'élasticité, ce critère n'est plus suffisant et il est nécessaire de faire une analyse de stabilité classique.

En collaboration avec le professeur Patrice Laure et à l'initiative de Rudy Valette que nous remercions, nous avons utilisé le programme DECLIC (Description des Ecoulements Laminaires et des Instabilités de Coextrusion) en intégrant les propriétés viscoélastiques de nos matériaux. Cela consiste à regarder la stabilité de l'écoulement de Poiseuille bicouche et tricouche, via une analyse de la stabilité linéaire aux grandes ondes (dite asymptotique), des fluides qui suivent une loi de White-Metzner considérée comme une loi de comportement réaliste. Cette approche fait certaines hypothèses dont les plus importantes sont les suivantes : l'écoulement de Poiseuille est calculé pour des parois planes et la température est uniforme dans chaque couche. On a choisi de voir si les perturbations interfaciales qui sont créées dans le bloc de répartition ou dans la filière portemanteau sont amplifiées ou réduites dans la partie finale de la filière qui a une épaisseur de 1 mm et une largeur de 360 mm.

De plus on s'est limité à regarder la stabilité asymptotique car cette approche est très peu coûteuse en temps de calcul et permet de tester une grande gamme de paramètres.

Il faut noter que les régions stables obtenues par cette approche ne sont pas nécessairement stables pour des nombres d'ondes modérés observés dans les expériences.

La [Figure 108](#) présente un exemple de résultats donnant à 240°C (a) le profil de vitesse et (b) le taux de déformation normalisé obtenu pour un couple PA6(1)/PE via DECLIC.

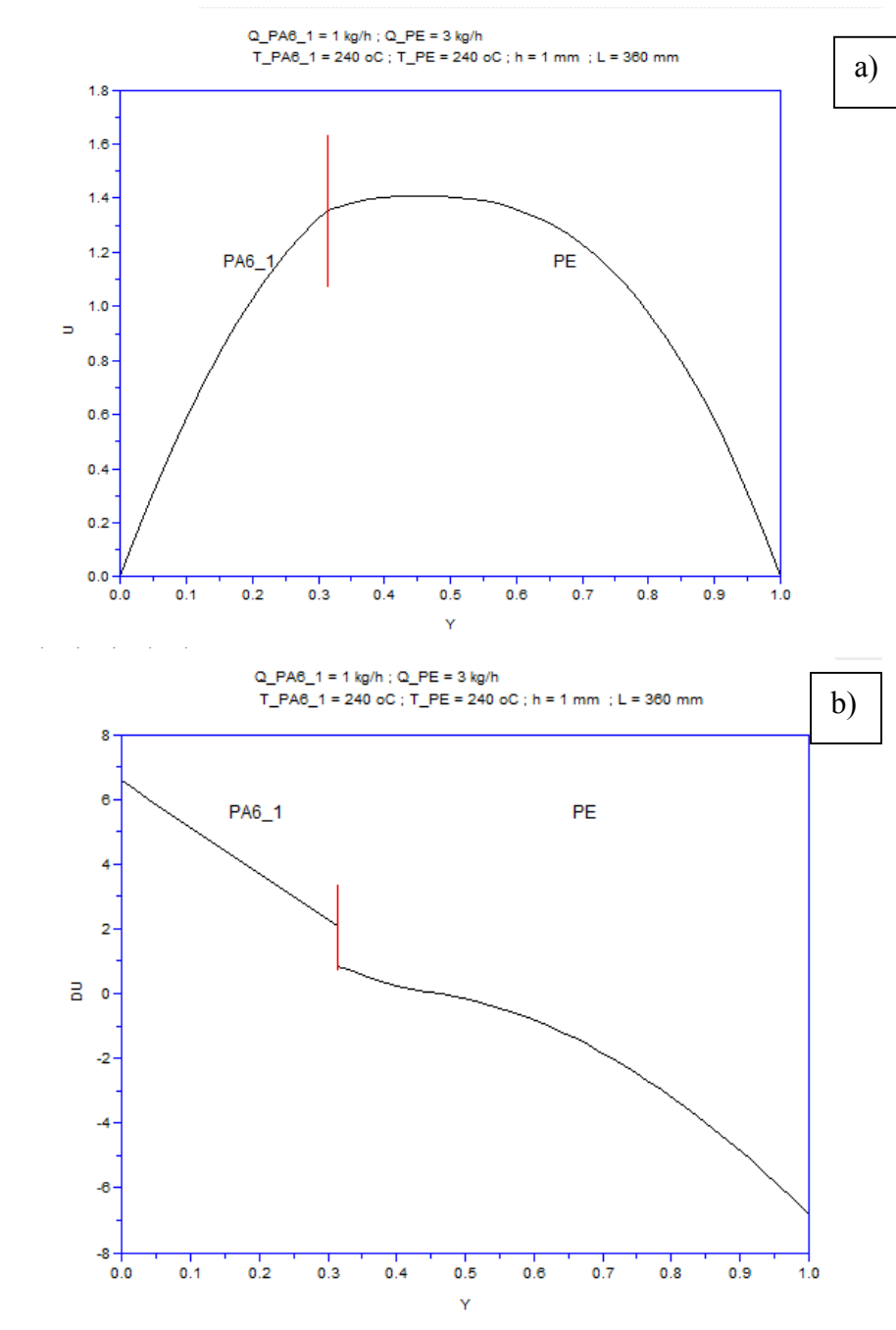


Figure 108 : Exemple de résultats donnant à 240°C (a) le profil de vitesse et (b) le taux de déformation normalisé. Le titre rappelle les paramètres du calcul.

Dès qu'il y a assez de points, des cartes de stabilités sont tracées dans le plan ($Q_{couche 1}$, $Q_{couche 2}$). Les zones stables et instables dans le plan sont labellisés respectivement par S et U.

Pour la clarté du message de cette thèse, nous présenterons dans ce qui suit que les cartes de stabilité avec une confrontation avec l'expérience aidant à mieux hiérarchiser la problématique. Le lecteur pourra se référer aux références (R. Valette, P. Laure et J.-F.

[Agassant \(2001, 2004\)](#)) pour plus de détails sur ces travaux que nous avons également décrits dans la partie A.

Nous avons hiérarchisé notre démarche de la manière suivante :

- 1) Confrontation de nos cartes de stabilité expérimentales avec les cartes théoriques sans prendre en considération l'interphase pour des structures bicouches et tricouches en utilisant les paramètres de la loi de comportement de White Metzner (évalués pour les différents matériaux dans la partie B)
- 2) Prise en compte de l'effet de l'interphase (au lieu de dire que nous avons deux couches, nous aurons trois couches symétriques avec une couche intermédiaire très fine). Ainsi, des modifications seront apportées au programme DECLIC pour prédire si la viscosité et l'élasticité de l'interphase pourraient atténuer ou non les instabilités interfaciales. Malheureusement cette partie n'est pas encore terminée et elle est en cours d'investigation en collaboration avec l'Institut non linéaire de Nice/CEMEF.

Remarque :

Nous présentons dans l'annexe quelques résultats relatifs à une première démarche de simulation par Polyflow© de l'écoulement multicouche des polymères sur une géométrie réelle. Pour la clarté du message de cette partie, le lecteur pourra se référer à l'annexe pour plus de détails. Néanmoins, l'objectif de cette partie d'étude est de :

- *mettre en évidence l'influence des paramètres du procédé sur la stratification au niveau du bloc de coextrusion et investiguer le rôle des propriétés rhéologiques des matériaux de l'étude dans l'apparition des défauts en coextrusion au niveau de la stratification.*
- *hiérarchiser la démarche de l'étude en découplant deux parties : une première au niveau du bloc et une deuxième au niveau de la filière. En effet, un tel système de coextrusion comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 2 impose deux parties pour l'écoulement multicouche . Une première de 15 cm de longueur qui correspond à la partie stratification et une deuxième au niveau de la filière. Les travaux de l'équipe de CEMEF ont montré que le moment où ces matériaux se rejoignent est le point clé pour prédire l'apparition des défauts.*

Par conséquent, une première tentative d'évaluation de ces profils d'écoulement de nos matériaux avec une loi de comportement de Yasuda Carreau a été élaboré afin de prédire si on avait un comportement stable ou non dans la première partie de l'écoulement qui est le bloc de coextrusion avant de passer à l'étude au niveau de la filière.

Ainsi, une zone de perturbation autour du point de rencontre des deux fluides a été observée d'une part sur tous les résultats. Elle caractérise une accélération de l'écoulement dans les zones voisines. Cela est rarement pris en compte dans l'évaluation des instabilités dans la littérature.

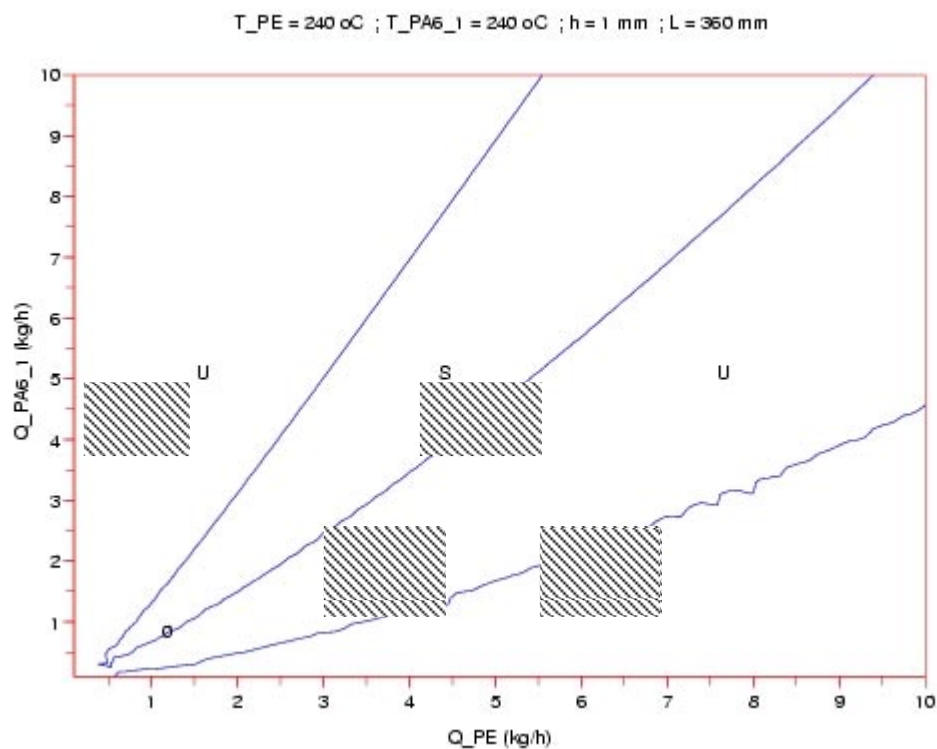
D'autre part, les résultats obtenus dans cette étude ont montré qu'un écoulement stable peut être obtenu dans le cas d'un couple de polymères (Newtonien/Rhéofluidifiant) comme celui du PA6(1)/(PE ou PE-GMA) où le rapport de viscosité est très élevé. Dorénavant, un profil non stable pourrait être cette fois-ci mis en à profit pour un couple (Rhéofluidifiant /Rhéofluidifiant) comme celui du PA6(2)/PE où le polyamide est minoritaire dans l'écoulement. Ces résultats sont en phase avec ceux obtenus par [Pinarbasi & Liakopoulos en \(1995\)](#) qui ont démontré que pour une configuration avec un fluide newtonien et un fluide Rhéofluidifiant, une configuration beaucoup plus stable est obtenue.

Afin de confirmer ou infirmer ces résultats, nous proposons d'étendre cette étude aux fluides viscoélastiques de type White Metzner. Ceci permet d'une part de voir l'influence des paramètres viscoélastiques non pris en considération et d'autre part de confronter ces résultats avec les cartes de stabilité expérimentales. Néanmoins, cette dernière solution ne sera pas efficace pour la raison suivante :

les cartes de stabilités expérimentales que nous allons élaborer sont basées sur les observations des films à la sortie de la filière. Donc nous avons un couplage entre les phénomènes qui se passent au niveau de la filière et en amont dans le bloc de coextrusion. Ainsi, il sera beaucoup plus judicieux par exemple de visualiser l'écoulement des sandwiches au niveau du bloc et filière vu le caractère convectif des instabilités.

3.2.1. Etude des configurations bicouches

les Figures 109 (a et b) montrent les courbes de stabilité théoriques obtenues au moyen du programme DECLIC et utilisant la loi de White Metzner à 240°C pour les deux couples PE/PA6 (1) et PE-GMA/PA6 (1). Une comparaison avec l'expérience est également entreprise :



a)

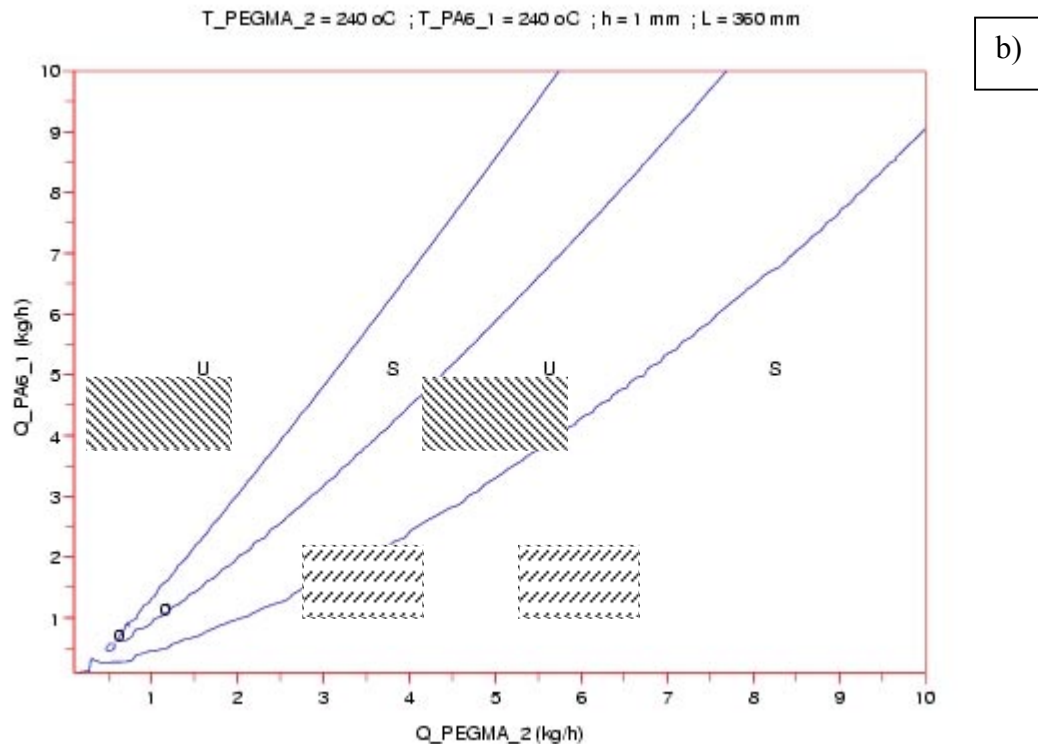


Figure 109 : Comparaison des cartes de stabilités de l'étude asymptotique à 240°C aux résultats expérimentaux en filière porte-monteau pour l'écoulement bicouche (a) PA6 (1)/PE et (b) PA6 (1)/PE-GMA avec (film très instable ; film instable)

La première impression que nous avons eue suite à l'analyse de ces résultats, et contrairement à ce qu'on peut s'attendre de l'expérience, est que l'étude théorique fait apparaître des zones de stabilité des bicouches. Ainsi, un écoulement minoritaire en PA6 (1) et riche en PE ou PE-GMA sera stable comme le prédit la théorie. Ceci est beaucoup plus remarqué pour le couple PE-GMA/PA6. La confrontation de ces expériences avec la théorie reste satisfaisante malgré que nous n'avons obtenu expérimentalement que des films instables.

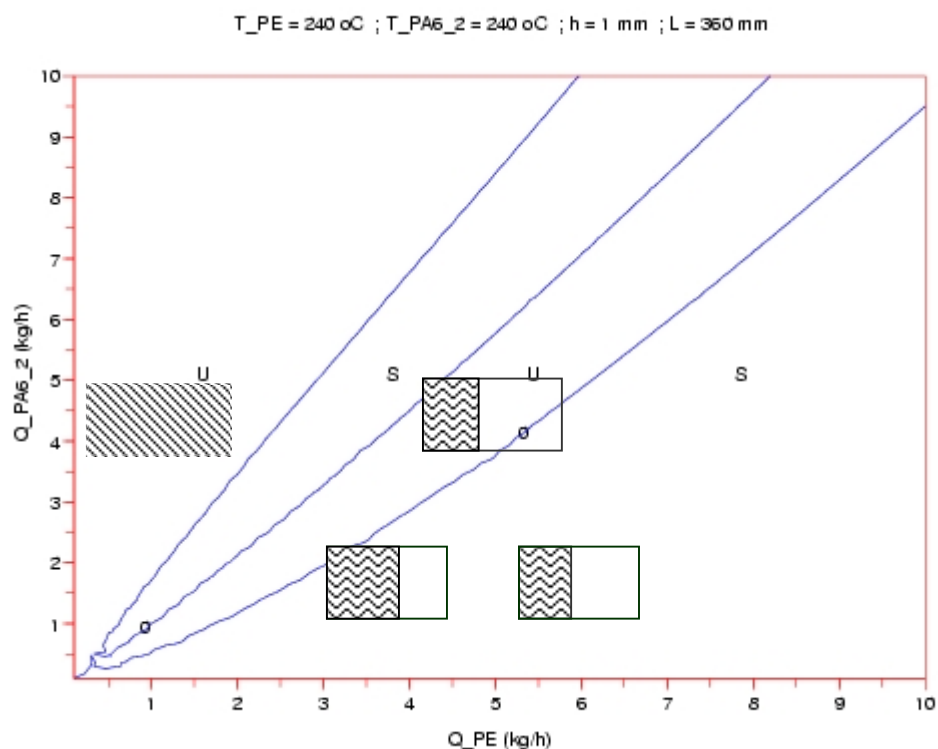
Ainsi et comme nous l'avons amplement décrit dans la partie A de ce manuscrit, un écoulement asymptotiquement stable doit correspondre à un produit exempt de défaut, du moins dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Toutefois, un écoulement asymptotiquement instable peut, lui aussi, correspondre à un échantillon correct si le taux d'amplification du défaut est suffisamment faible ou (et) si la longueur de la filière n'est pas importante.

Quant aux couples à base de PE/PA6 (2) et PE-GMA/PA6 (2) qui présentent un rapport de viscosité et d'élasticité proche de 1, nous avons obtenu expérimentalement des films stables contrairement à leur homologue à base de PA6 (1).

Pour les systèmes PA6 (2)/PE qui présentent un rapport de viscosité proche de 1, l'augmentation de l'épaisseur du PA6 ne fait que détériorer la qualité finale du film. En effet, ce sont les propriétés viscoélastiques qui gouvernent les instabilités. Cette expérience montre

clairement qu'une bicouche riche en PA 6 (2), qui constitue la phase la moins élastique, est instable.

Les Figures 110 (a et b) montrent les courbes de stabilité obtenues pour la loi de White Metzner à 240°C pour les deux couples PE/PA6 (2) et PE-GMA/PA6 (2). Nous remarquons que pour le premier couple une concordance existe entre les résultats expérimentaux et ceux donnés par les cartes théoriques. Cela dit, des films peu instables obtenus expérimentalement ont été qualifiés par la théorie instable dans les zones stables. Toutefois, la théorie prédit une zone de stabilité beaucoup plus importante pour le couple PE-GMA/PA6 (2). Néanmoins, nous avons obtenu expérimentalement que des films stables et le film ($Q_{PA}/Q_{PE-GMA}=5$) est également situé par exemple dans les zones instables de la courbe théorique (figure 110 (b)).



a)

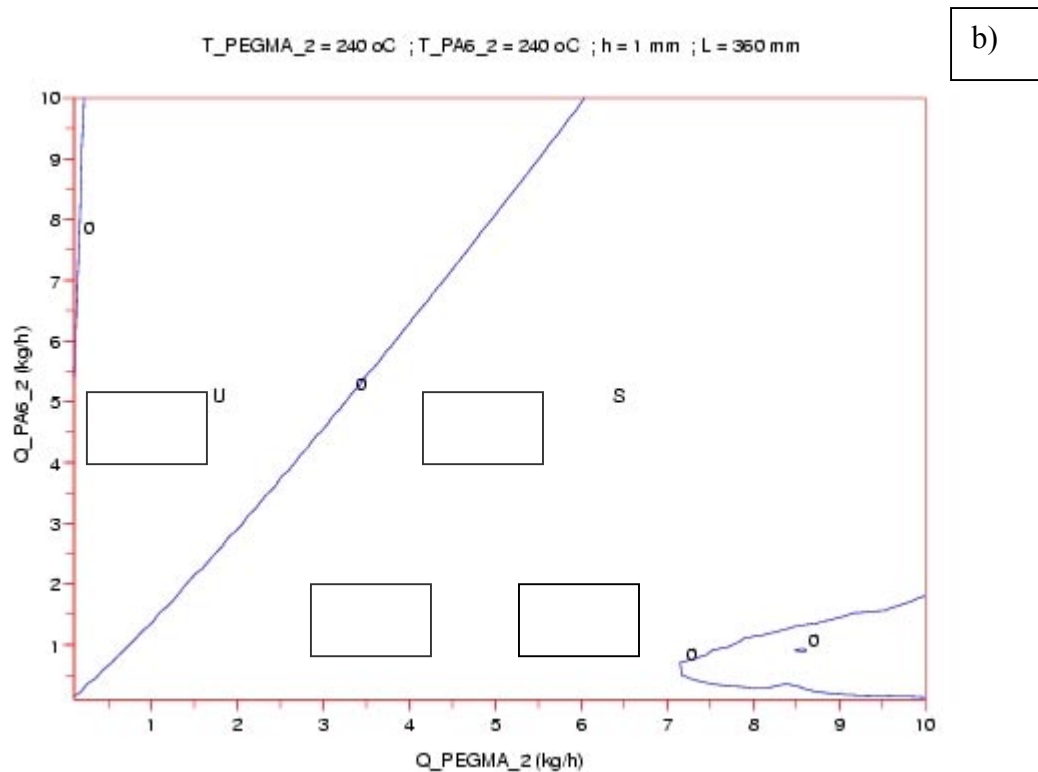
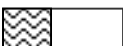


Figure 110: Comparaison des cartes de stabilités de l'étude asymptotique à 240°C aux résultats expérimentaux en filière portemanteau pour l'écoulement bicouche (a) PA6 (2)/PE et (b) PA6 (2)/ PE-

GMA avec (film très stable  ; film légèrement instable  ; film très instable )

3.2.2 Etude des configurations tricouches

Dans une démarche similaire à celle des bicouches, nous avons élaboré des structures tricouches à configurations symétrique et asymétrique (Cf. paragraphe 2.2). Le rôle respectif des quatre variables suivantes a été examiné : viscosité des couches périphériques, rapport d'épaisseur, débit total et l'entrefer. Les structures tricouches à base de PE/PA(1)/PE restent toujours instables. Les paramètres procédé (débit de la couche interne, température...) n'ont pas d'influence sur ce phénomène. Les prédictions de l'étude asymptotique à 240°C ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux surtout au niveau de la zone de stabilité prédite théoriquement (Figure 111). Un phénomène d'enrobage initié par le PA6 (1) a été également observé expérimentalement indépendamment des conditions expérimentales imposées. Quant aux films tricouches symétriques à base de PE-GMA/PA6 (1)/PE-GMA, ils ne présentent aucune stabilité contrairement aux prédictions théoriques qui suggèrent une zone de stabilité, à un grand débit de la couche interne d'ordre de 3 kg/h, en augmentant le débit des couches périphériques de PE-GMA (Figure 112).

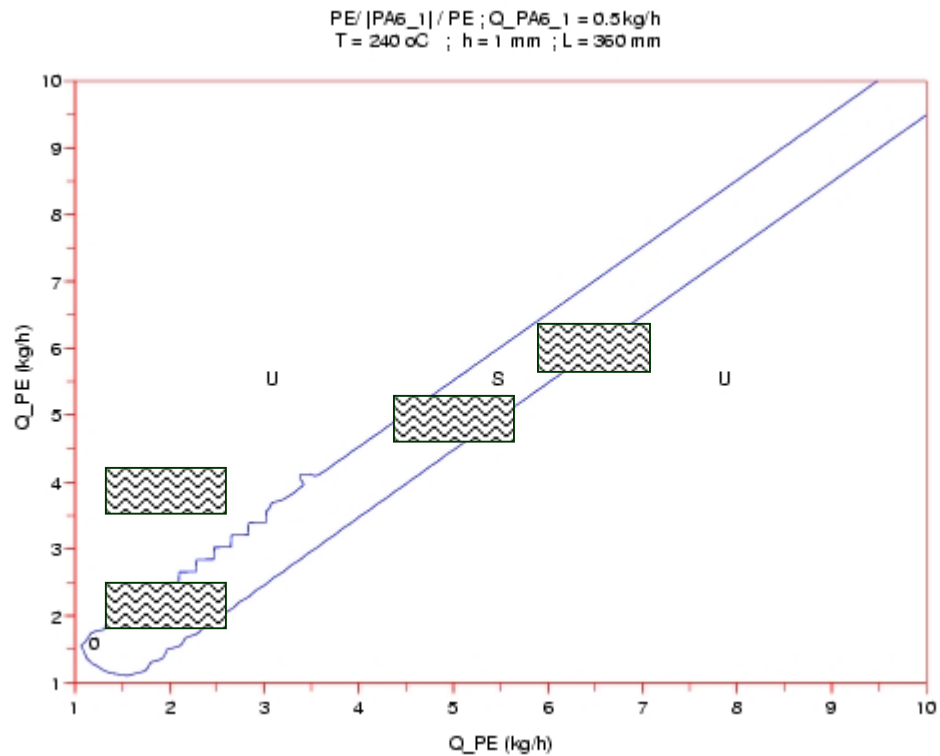


Figure 111 : Comparaison des cartes de stabilités de l'étude asymptotique à 240°C aux résultats expérimentaux en filière portemanteau pour l'écoulement tricouche PE/PA6 (1)/PE. Le PA6 (1) est fixé à un débit très faible de $0,5 \text{ kg/h}$ afin de respecter la règle de la couche mince. (Film très stable

 ; film très instable )

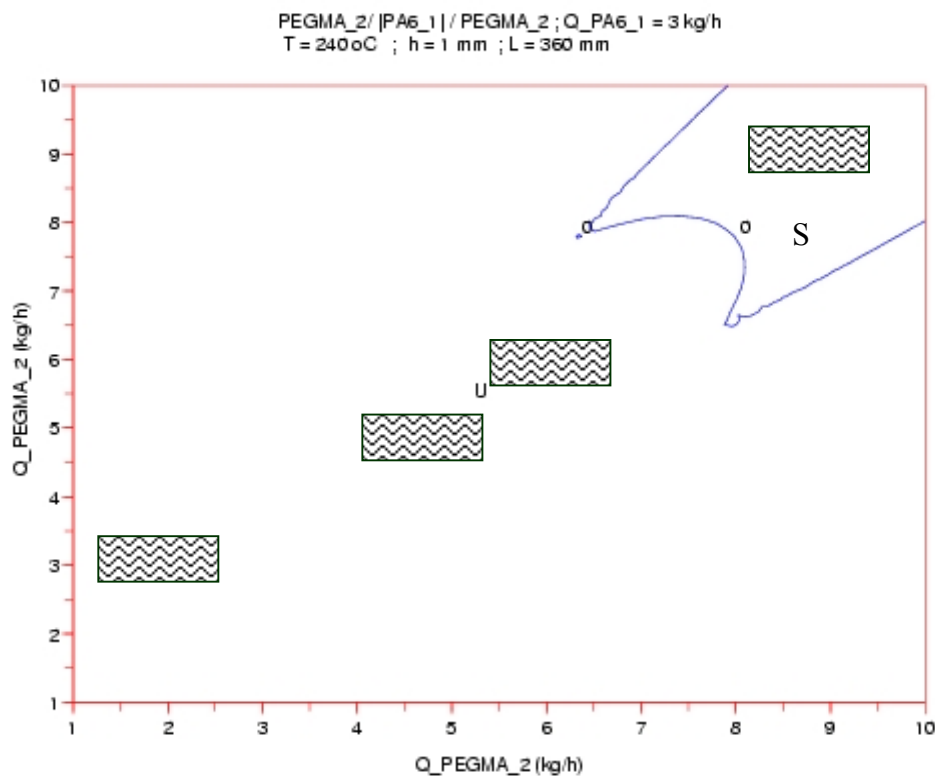


Figure 112: Comparaison des cartes de stabilités de l'étude asymptotique à 240°C aux résultats expérimentaux en filière portemanteau pour l'écoulement tricouche PE-GMA/PA6 (1)/PE-GMA. Le PA6 (1) est fixé à un débit beaucoup plus grand à 3 kg/h .
 (Film très stable  ; très instable )

Par ailleurs, les structures tricouche symétriques avec une couche interne à base de PA6 (2) permettent d'obtenir des films stables. Nous avons constaté que la diminution de l'épaisseur de la couche de polyamide, dans le système PE/PA6 (2)/PE, et le débit total de matière atténuent ces instabilités. En plus, l'expérience montre que pour obtenir des films stables avec une épaisseur totale de 1 mm , il est nécessaire de diminuer le taux de polyamide dans la composition finale. Cependant, les résultats théoriques obtenus via l'étude asymptotique, malgré la prédiction de la présence d'une zone de stabilité restreinte pour des débits équivalents des couches périphériques de polyéthylène, ne corréleront pas toutes les observations expérimentales (Figure 113).

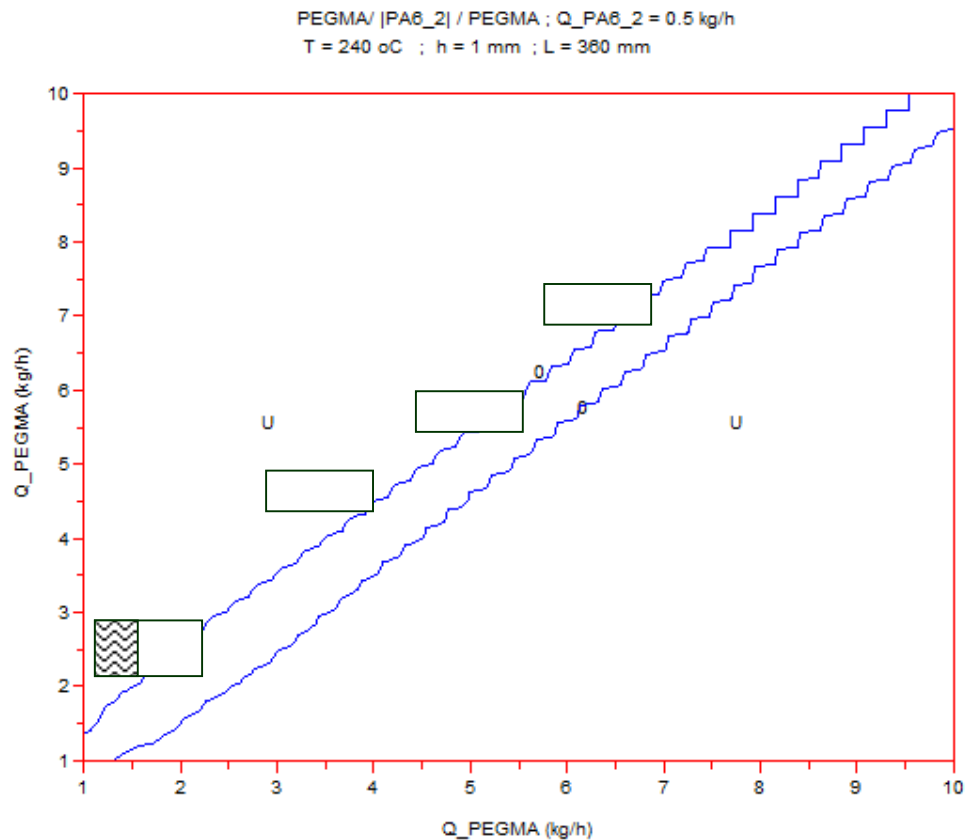
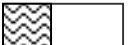


Figure 113: Comparaison des cartes de stabilités de l'étude asymptotique à 240°C aux résultats expérimentaux en filière portemanteau pour l'écoulement tricouche PE-GMA/PA6 (2)/PE-GMA. Le PA6 (2) est fixé à un débit de 0,5 kg/h.

(Film très stable  ; très instable  ; film légèrement instable )

Par ailleurs, la [Figure 114](#) présente des photos des films tricouches recueillis à la sortie de la filière de :

- 1) un film tricouche asymétrique PE/PA6 (2)/(PE 20% de PEGMA) coextrudé à 230°C
- 2) un film tricouche asymétrique PE/PA6 (2)/(PE 20% de PEGMA) coextrudé à 240°C.

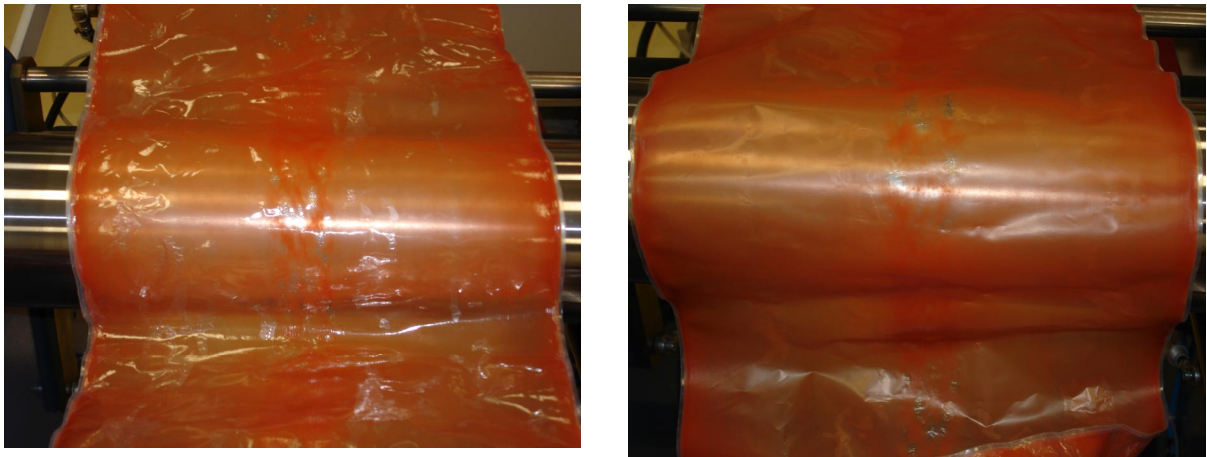


Figure 114: Photos illustrant la structure stable du système réactif tricouche (PE+20%PEGMA)/PA6(2)/PE: (a) interface (PE+20%PEGMA)/PA6(2)/PE à T=230°C; (b) interface (PE+20%PEGMA)/PA6(2)/PE à T=240°C.

A partir de ce résultat, il est clair que l'augmentation de la température de 230°C à 240°C pour des systèmes réactifs ne fait qu'améliorer la qualité finale du film multicouche. Ceci a bien été remarqué au niveau de l'interface (PE+20%PE-GMA)/PA6 (2) contrairement à celle du PE/PA6 (2) dans le paragraphe précédent.

Il est important de noter également que les films PE-GMA/PA6 (2)/PE-GMA extrudés à 240°C dans les mêmes conditions sont très stables. Le résultat obtenu est tout à fait similaire à celui concernant les bicouches réactifs.

La [Figure 115](#) présente une illustration de la bonne cohésion qu'on peut obtenir dans une structure tricouche PE-GMA/PA6 (2)/PE-GMA stable après 2 min de temps de contact dans le système bloc/filière. La couche interne du polyamide a été extrudée dans ce cas avec un débit de 0,5 Kg/h comparant à 2 kg/h pour le PE-GMA. Nous remarquons au passage qu'aucune ondulation n'a été observée pour ces structures.

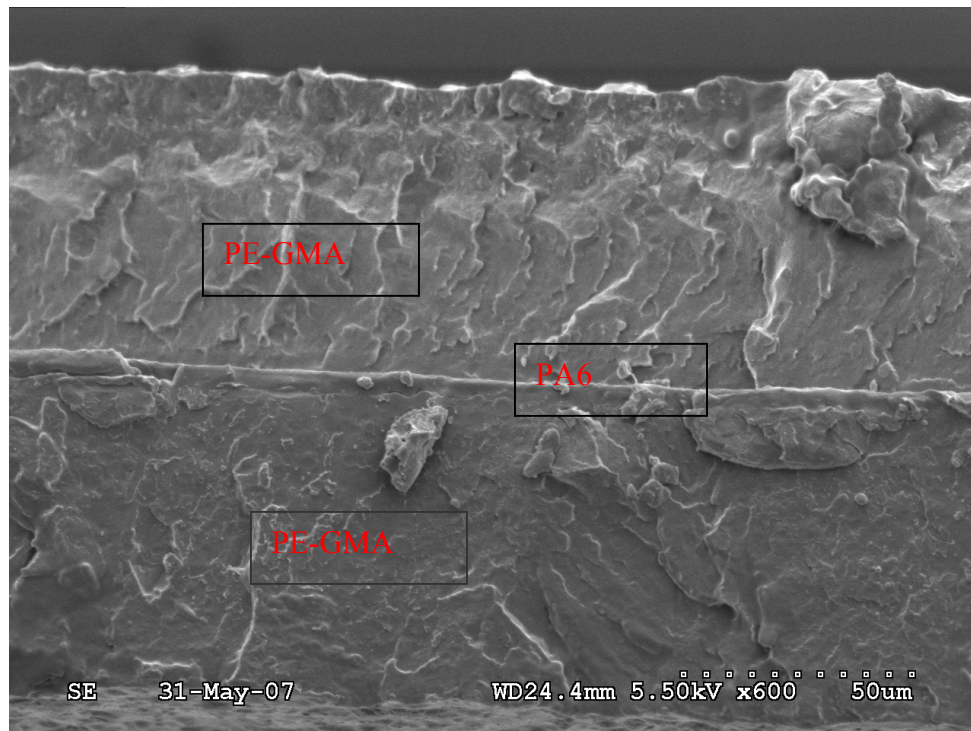


Figure 115 : Micrographie de 3 couches stables PE-GMA/PA6 (2)/PE-GMA après coextrusion

Cette stabilité est encore plus prononcée pour des temps de résidence importants ou lorsque la température est équivalente ou supérieure à la température de la réaction (rappelons toujours qu'il est important de maîtriser le mécanisme de réticulation à haute température et également les mécanismes de dégradation).

Par conséquent les problèmes d'instabilité de l'interface observée dans le cas des systèmes non réactifs tricouches peuvent être atténués à leur tour par la création d'un copolymère à l'interface. Le temps de contact entre les différentes couches fixe alors le temps ouvert aux phénomènes d'interdiffusion/réaction pour la création de l'interphase. Les groupes présents sur les fins de chaînes du polyamide seront facilement accessibles aux groupes époxydes du GMA favorisant par conséquent la miscibilité partielle entre les segments de PE contenant du GMA et le polyamide. Cette zone serait probablement, comme nous l'avons montré dans le dernier chapitre de la partie (C), beaucoup plus robuste avec le temps.

4. Conclusion de la partie D

Cette partie a été consacrée à la présentation des résultats expérimentaux sur la stabilité de l'interface entre deux polymères fondus fonctionnels où des phénomènes d'interdiffusion/réaction se manifestent. Deux grades de polyamides ont été ainsi utilisés pour permettre de varier les rapports de viscosités et d'élasticité par rapport aux polyéthylènes (PE, et PE-GMA)

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'émergence de défauts intrinsèques, obtenus en se plaçant si c'est possible dans les régimes d'écoulements en régime permanent (rhéométrie capillaire) qui donnent des défauts en extrusion simple des monocouches. Une tentative de corrélation entre les études des défauts d'extrusion monocouches et les instabilités en coextrusion a été effectuée. En réalisant ce parallèle entre extrusion et coextrusion, nous aurions pu voir émerger de nouveaux défauts. Cela n'a pas été le cas. Il est

clair que les valeurs critiques obtenus par rhéométrie capillaire ne peuvent pas être atteints sur notre machine. Nos extrudeuses, et en l'occurrence la plus grande (extrudeuse A), sont de faible puissance et ne nous ont pas permis d'atteindre de tels régimes. Ceci nous a permis de découpler leurs conditions de génération avec celles de l'apparition des instabilités interfaciales des multicouches.

Dans un second temps, l'influence de différents paramètres liés au procédé: (température, temps de contact dans le bloc de répartition, cisaillement, temps de séjour, débits et épaisseurs de chaque couche...) a été étudiée sur une machine semi industrielle de coextrusion des films. Des cartes de stabilité ont été établies en relation avec le rapport de viscosité, d'élasticité et d'épaisseur des différentes couches. L'étude expérimentale a été réalisée ainsi sur des écoulements à deux, trois ou cinq couches pour des configurations symétriques ou asymétriques. Pour les systèmes réactifs, les instabilités interfaciales sont atténuées, voire éliminées en fonction de l'interdiffusion et de la cinétique de réaction aux interfaces qui sont fonction à leur tour du temps de séjour et de la température dans le bloc de coextrusion et la filière. Toutefois, la stabilité des écoulements de ces couples réactifs se révèle très sensible aux changements structuraux et notamment les phénomènes de réticulation à hautes températures au niveau du PE-GMA. Ainsi, les instabilités réapparaissent dans ce cas d'une façon similaire aux non réactifs.

Ces résultats expérimentaux ont été confrontés par la suite dans un premier temps aux cartes de stabilités théoriques obtenues en se basant sur les travaux de l'équipe de CEMEF (thèse de Rudy Valette effectuée au CEMEF). Cela consiste à regarder la stabilité de l'écoulement de Poiseuille bicouche et tricouches, via une analyse de la stabilité linéaire aux grandes ondes (dite asymptotique), pour des fluides qui suivent une loi de White-Metzner qui est considéré comme une loi d'écoulement réaliste.

Enfin la présente étude montre qu'outre les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, la cinématique de l'écoulement et l'épaisseur de chaque couches), le taux de réaction ou de compatibilisation à l'interface polymère/polymère a un rôle majeur qu'il faut prendre en considération. Il est fonction à son tour de la température et le temps ouvert à la réaction dans le système bloc/filière. Ces paramètres semblent tout à fait accessibles à faire varier.

En outre, les phénomènes de diffusion/réaction sont un facteur très important pour la stabilité qui devrait être rajoutés aux paramètres classiques des études théoriques. Ces mécanismes anéantissent pendant l'écoulement l'effet de la différence de la viscosité, diminue la tension interfaciale et provoque une stabilité prononcée de l'interface. Les essais expérimentaux le prouvent. Il semble donc que l'instabilité déclenchée par la différence de viscosité (instabilité visqueuse) est stabilisée par les phénomènes d'interdiffusion/réaction qui sont alors le phénomène prépondérant à l'interface.

Les études théoriques menées sur des structures bicouches et tricouches semblent être satisfaisantes notamment dans le cas des configurations de matériaux incompatibles. D'une manière générale, les prédictions données par la théorie se retrouvent en déphasage par rapport aux résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes réactifs en bicouches ou en tricouche. Ainsi, l'affinité physico-chimique à l'interface polymère polymère qui est fonction

de la température, du temps de contact et le taux de fonctions réactives, demeure un paramètre clé à ne pas négliger dans les études instabilités interfaciales.

Dans le cas de fluides incompatibles avec des fonctions réactives, les phénomènes d'interdiffusion/réaction interfaciale en faveur de la création de l'interphase peuvent intervenir afin d'anéantir l'effet des instabilités interfaciales.

Un couplage entre les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, l'épaisseur de chaque couche) aux nouveaux paramètres relatifs à l'affinité physico-chimique à l'interface polymère polymère se manifestant physiquement par le rôle de l'interphase est nécessaire.

Nous soulignons enfin que notre démarche reste foncièrement qualitative, et au vu de la complexité des systèmes réels, n'a d'autre espoir, pour l'heure, que de dégager quelques paramètres fondamentaux et lignes directrices.

Perspectives :

Naturellement, le caractère pluridisciplinaire de cette étude nous pousse à fixer les objectifs suivants :

- L'affinité physico-chimique à l'interface est une fonction du temps de contact et de la température dans le système bloc/filière. Le caractère stable du multicouche dépend plus précisément de ces facteurs. Néanmoins, le temps ouvert à la réaction n'est pas que le temps passé au contact en amont de la filière. Ce qui se passe dans l'air-gap est aussi important. De façon plus générale comprendre l'influence de ces étapes sur la formation du copolymère à l'interface constituera l'un des objectifs de nos perspectives.
- Compléter les analyses théoriques de stabilité afin de prédire la croissance spatiale des défauts en calculant le taux d'amplification spatiale pour une perturbation pour des écoulements bicouches et tricouches afin de palier les limites de l'étude asymptotique.
- Augmenter le temps de contact implique la réduction du débit ce qui est économiquement peu intéressant. Nous essayerons d'investiguer d'autres pistes comme le taux de compatibilisant dans les mélanges (PE+x% PE-GMA) qui présente une stabilité meilleure à hautes températures contrairement au couple PE-GMA/PA6.
- Prise en compte de l'effet de l'interphase (au lieu de dire que nous avons deux couches, nous aurons trois couches symétriques avec une couche intermédiaire très fine). Ainsi, des modifications seront apportées au programme DECLIC pour prédire si la viscosité et l'élasticité de l'interphase pourraient atténuer ou non les instabilités interfaciales. Malheureusement cette partie n'est pas encore terminée et elle est en cours d'investigation en collaboration avec le professeur Patrice Laure de l'Institut non linéaire de Nice/CEMEF.
- Visualisation des écoulements stratifiés de nos systèmes sur un bloc et une filière transparente afin de sonder l'effet de l'interphase.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons étudié la stabilité du procédé industriel de coextrusion à base de polymères réactifs. Ce travail avait pour objectif de donner des éléments de réponses à cette problématique dans une démarche matériau/procédé en vue d'optimiser la co-extrusion des multicouches réactifs qui demeure assez complexe. Nous avons ainsi exploré l'apport de l'affinité physico-chimique (interdiffusion, réaction) à l'interface polymère polymère dans la stabilité des écoulements multicouches réactifs. Pour ce faire nous avons développé des méthodologies d'études sur la base de systèmes réactifs modèles permettant de quantifier l'interface/interphase (état d'avancement de la réaction chimique, d'interdiffusion des chaînes) et son influence directe sur la génération des instabilités interfaciales.

Au vu de la littérature, les études menées sur le problème de la stabilité de l'interface entre deux fluides en coextrusion montrent que peu de travaux expérimentaux sont disponibles, alors qu'un grand nombre d'investigations théoriques et numériques ont déjà été menées. Ces études permettent généralement de prédire si l'interface sera stable ou instable pour des conditions assez restrictives pour des fluides compatibles et incompatibles. Elles s'appuient toutes sur la théorie de la stabilité linéaire.

Pour les multicouches à base de polymères incompatibles où une réaction de greffage ou de réticulation se produit aux interfaces (assurant, en pratique, une affinité physico-chimique entre les polymères pour éviter le délaminage du produit final), peu de résultats ont été publiés. Il y existe une réelle nécessité de mettre en place une recherche relative au procédé de coextrusion, qui consiste à enrichir l'approche classique purement mécanique par des considérations rhéologiques relatives aux propriétés de l'interphase polymère/polymère suite aux phénomènes d'interdiffusion couplés à la réaction.

En effet, une approche matériau/procédé, permettant de définir une démarche allant de la bonne compréhension, de la modélisation des phénomènes se manifestant à l'interface polymère/polymère (interdiffusion/réaction) jusqu'à l'optimisation des propriétés finales après mise en oeuvre de ces matériaux multicouches réactifs, est nécessaire pour compléter ces travaux antérieurs présentés dans cet état de l'art.

Compte tenu de la complexité de cette tâche tant au point de vue expérimental que théorique, il était indispensable de hiérarchiser les différents mécanismes mis en jeu afin d'apporter une démarche novatrice dans l'approche des procédé multicouches réactifs. Le point de départ de cette étude a été la définition des systèmes modèles polymères.

Dans ce travail, nous avons illustré notre approche sur un système Polyéthylène greffé glycidyle méthacrylate (PE-GMA)/ Polyamide (PA6) comme système réactif (SR) et PE/PA6 comme non réactif (SNR). Deux grades de polyamides ont été utilisés pour permettre de varier les rapports de viscosités et d'élasticité par rapport aux polyéthylènes. Ces systèmes constituent les couples de base de nombreux polymères multicouches pour application barrière ou résistance aux solvants. Ces matériaux ont été finement caractérisés dans la partie B en mettant plus l'accent sur leurs propriétés structurales, physicochimiques et de stabilité thermiques qui présentent un grand intérêt pour prédire à la fois leur comportement rhéologique, leur processabilité et leurs propriétés finales.

Dans la partie C, nous avons montré qu'il est possible de suivre les mécanismes de diffusion/réaction aux interfaces polymère/polymère dans un système multicouche par rhéométrie dynamique. La compétition entre l'interdiffusion polymère/polymère et la réaction interfaciale dans une structure sandwich a été étudiée. L'outil rhéologique se révèle une sonde très fine pour explorer les propriétés aux interfaces des matériaux multicouches. L'influence de différents paramètres liés au procédé (température, temps de contact, cisaillement,...) sur le comportement rhéologique des matériaux a été démontré.

Cette étude rhéocinétique a été confortée par des analyses IRTF et RMN révélant les mécanismes physico-chimiques mis en jeu.

Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles décrivant le comportement rhéologique de systèmes multiphasiques. Ainsi, nous avons proposé l'utilisation d'une expression de l'évolution du module de conservation élastique en fonction du temps de contact. Les manifestations observées et les résultats obtenus ont été analysés en se basant sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu.

L'utilisation du modèle de Bousmina, Palierne et Utracki a montré que la réaction permet de diminuer les effets de glissement à l'interface confirmant éventuellement la génération d'une interphase.

La modélisation de l'interphase dans les matériaux multicouches par l'outil rhéologique et thermodynamique a été explorée par la suite.

A partir des résultats obtenus, il apparaissait clairement que les viscosités des systèmes multicouches augmentaient de manière significative avec l'augmentation de la contribution de l'interphase. Les résultats ont montré également que la variation du module dynamique du système multicouche reflète à la fois les effets liés à la diffusion et à la réaction chimique. En outre, la détermination expérimentale de la tension interfaciale a permis d'estimer l'épaisseur de l'interphase via des modèles thermodynamiques. Cette évaluation expérimentale a été confrontée à une étude théorique à partir d'un modèle que nous avons développé et qui prend en compte l'évolution de cette interphase en fonction du temps et les différents paramètres viscoélastiques. Ces résultats corroborent bien ceux obtenus théoriquement via les modèles thermodynamique. Les résultats expérimentaux étaient en bon accord avec les résultats théoriques. L'épaisseur de cette même interphase est reliée à son tour aux propriétés adhésives des systèmes multicouches.

Toutefois, il est important de noter que nous avons actuellement des analyses en cours faisant appel à la microscopie à force atomique (AFM) afin d'évaluer plus précisément l'épaisseur de l'interphase et confirmer éventuellement nos modélisations. Pour une faute de temps ces analyses ne figurent pas dans le manuscrit.

En plus, cette étude a démontré également la présence d'ondulations au niveau de l'interface notamment pour les systèmes réactifs. Une explication raisonnable pour justifier la présence d'une interface ondulée serait de dire que la formation du copolymère diminue la tension interfaciale jusqu'à la faire tendre à zéro et que les sollicitations pendant la réaction interfaciale pourraient conduire à une interface ondulée avec une interphase pouvant contenir plus de copolymère qu'une interface plane. Une autre possibilité pour expliquer ces phénomènes pourrait être avancée au moyen du rapport de viscosité.

Outre leur aspect fondamental, les résultats expérimentaux de cette étude ont été mis à profit de l'optimisation des conditions de mise en œuvre en relation avec les propriétés finales des systèmes multicouches.

Finalement, la dernière partie D a été consacrée à la présentation des résultats expérimentaux sur la stabilité de l'interface entre deux polymères fondus fonctionnels où des phénomènes d'interdiffusion/réaction se manifestent. Deux grades de polyamides ont été ainsi utilisés pour permettre de varier les rapports de viscosités et d'élasticité par rapport aux polyéthylènes (PE, et PE-GMA)

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'émergence de défauts intrinsèques, obtenus en se plaçant si c'est possible dans les régimes d'écoulements en régime permanent (rhéométrie capillaire) qui donnent des défauts en extrusion simple des monocouches. Une tentative de corrélation entre les études des défauts d'extrusion monocouches et les instabilités en coextrusion a été ensuite effectuée. En réalisant ce parallèle entre extrusion et coextrusion, nous aurions pu voir émerger de nouveaux défauts. Cela n'a pas été le cas. Il en est clair que les valeurs critiques obtenues par rhéométrie capillaire ne peuvent pas être atteintes sur notre machine. Nos extrudeuses, et en l'occurrence la plus grande (extrudeuse A), sont de faible puissance et ne nous ont pas permis d'atteindre de tels régimes. Ceci est rassurant afin de découpler leurs conditions de génération avec celles de l'apparition des instabilités interfaciales des multicouches.

Dans un second temps, l'influence de différents paramètres liés au procédé: (température, temps de contact dans le bloc de répartition, cisaillement, temps de séjour, débits et épaisseurs de chaque couche...) a été étudiée sur une machine semi industrielle de coextrusion des films. Des cartes de stabilité ont été établies en relation avec le rapport de viscosité, d'élasticité et d'épaisseur des différentes couches. L'étude expérimentale a été réalisée ainsi sur des écoulements à deux, trois ou cinq couches pour des configurations symétriques ou asymétriques. Pour les systèmes réactifs, les instabilités interfaciales sont atténuées, voire éliminées en fonction de l'interdiffusion et de la cinétique de réaction aux interfaces qui sont fonction à leur tour du temps de séjour et de la température dans le bloc de coextrusion et la filière. En revanche, les instabilités réapparaissent dans le cas des systèmes non réactifs.

Ces résultats expérimentaux ont été confrontés par la suite en premier temps aux cartes de stabilités théoriques obtenues en se basant sur les travaux de l'équipe de CEMEF (thèse de Rudy Valette effectuée au CEMEF/ l'INLN (Y. Demay et P. Laure)). Cela consiste à regarder la stabilité de l'écoulement de Poiseuille bicouche et tricouches, via une analyse de la stabilité linéaire aux grandes ondes (dite asymptotique), pour des fluides qui suivent une loi de White-Metzner qui est considéré comme une loi d'écoulement réaliste.

Enfin la présente étude montre qu'outre les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, la cinématique de l'écoulement et l'épaisseur de chaque couche), le taux de réaction ou de compatibilisation à l'interface polymère/polymère a un rôle majeur qu'il faut prendre en considération. Il est fonction à son tour de la température et le temps ouvert à la réaction dans le système bloc/filière. Ces paramètres semblent tout à fait accessibles à faire varier.

Les phénomènes de diffusion/réaction sont un facteur très important pour la stabilité qui devrait rajouter aux paramètres classiques des études théoriques. Ces mécanismes anéantissent pendant l'écoulement l'effet de la différence de la viscosité, diminuent la tension interfaciale et provoquent une stabilité prononcée de l'interface. Les essais

expérimentaux le prouvent. Il semble donc que l'instabilité déclenchée par la différence de viscosité (instabilité visqueuse) est stabilisée par les phénomènes d'interdiffusion/réaction qui sont alors le phénomène prépondérant à l'interface.

Les études théoriques menées sur des structures bicouches et tricouches semblent être satisfaisantes notamment pour l'étude des configurations entre des matériaux incompatibles. D'une manière générale, les prédictions données par la théorie ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes réactifs en bicouches ou en tricouches. Ainsi, l'affinité physico-chimique à l'interface polymère polymère qui est fonction de la température, du temps de contact et le taux de fonctions réactive, demeure un paramètre clé dont il faut tenir compte pour l'étude des instabilités interfaciales.

Nous soulignons enfin que notre démarche reste foncièrement qualitative, et au vu de la complexité des systèmes réels, n'a d'autre espoir, pour l'heure, que de dégager quelques paramètres fondamentaux et lignes directrices.

Ces résultats non intuitifs montrent toute la sensibilité de la stabilité des écoulements aux conditions de procédé et aux propriétés interfaciales. Les résultats ont donc mis en évidence l'influence de l'interphase et de l'affinité physico-chimique à l'interface sur les écoulements stratifiés des multicouches réactifs et fonctionnels. Un couplage entre les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, l'épaisseur de chaque couche) aux nouveaux paramètres relatifs à l'affinité physico-chimique à l'interface polymère polymère se manifestant physiquement par le rôle de l'interphase est nécessaire.

Perspectives :

Le présent travail a répondu à quelques questions relatives à la stabilité des écoulements polymères fonctionnels et réactifs. Naturellement, il nous incite à proposer quelques pistes de recherche dans une démarche pluridisciplinaire :

- La rhéo-optique pour visualiser la compétition diffusion/réaction aux interfaces pour mieux appréhender le phénomène et dégager ainsi les mécanismes physiques sous-jacents.
- Suivi in situ par infrarouge ATR des phénomènes d'interdiffusion/ réaction aux interfaces des polymères fonctionnels.
- Analyses des interfaces par des méthodes spectroscopiques :
 - Spectroscopie de photoélectrons ESCA (XPS) ; spectroscopie d'ions secondaire (ISS) ; Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) pour l'analyse du taux de réaction.
 - Continuer les analyses en cours faisant appel à la microscopie à force atomique (AFM) afin d'évaluer plus précisément l'épaisseur de l'interphase et confirmer éventuellement les présentes études que nous avons entrepris jusqu'à maintenant.
- Approfondir notre étude rhéologique sur l'influence des différents paramètres procédés pour une bonne optimisation des conditions de mise en œuvre et les propriétés finales des multicouches.
- Etude des propriétés mécaniques et rhéologiques à l'état solide des multicouches.

- Développement du modèle de Bousmina pour la prise en compte de ces phénomènes d'interdiffusion/réaction aux interfaces dans les systèmes asymétriques et polymoléculaires.
- Etendre l'étude sur des systèmes modèles à différents taux de polymolécularité, de fonctionnalité et avec différents rapports de viscosité via l'outil rhéologique.
- Extension des résultats obtenus sur les systèmes modèles de l'étude sur autres procédés type co-injection et rotomoulage.
- Mener une étude beaucoup plus approfondie pour investiguer le mécanisme réel des ondulations observée sur nos systèmes et voir éventuellement comment elles vont évoluer en fonction des paramètres procédés pour bien cerner son lien avec les phénomènes d'enrobage.
- l'affinité physico-chimique à l'interface est une fonction du temps de contact et de la température dans le système bloc/filière. Le caractère stable du multicouche dépend plus précisément de ces facteurs. Néanmoins, le temps ouvert à la réaction n'est pas que le temps passé au contact en amont de la filière. Ce qui se passe dans l'air-gap est aussi important. De façon plus générale comprendre l'influence de ces étapes sur la formation du copolymère à l'interface constituera l'un des objectifs de nos perspectives.
- Augmenter le temps de contact implique la réduction du débit ce qui est économiquement peu intéressant. Nous essayerons d'investiguer d'autres pistes comme le taux de compatibilisant dans les mélanges (PE+x%PE-GMA) qui présente une stabilité meilleure à hautes températures contrairement au couple PE-GMA/PA6.
- continuer les analyses théoriques de stabilité afin de prédire la croissance spatiale des défauts en calculant le taux d'amplification spatiale pour une perturbation pour des écoulements bicouches et tricouches afin de palier les limites de l'étude asymptotique.
- Prise en compte de l'effet de l'interphase (au lieu de dire que nous avons deux couches, nous aurons trois couches symétriques avec une couche intermédiaire très fine). Ainsi, des modifications seront apportées au programme DECLIC pour prédire si la viscosité et l'élasticité de l'interphase pourraient atténuer ou non les instabilités interfaciales. Malheureusement cette partie n'est pas encore terminée et elle est en cours d'investigation en collaboration avec le professeur Patrice Laure de l'Institut non linéaire de Nice/CEMEF
- Visualisation des écoulements stratifiés de nos systèmes sur un bloc et une filière transparente afin de sonder l'effet de l'interphase.

Ce travail a d'ores et déjà donné lieu à :

- i) Plusieurs publications acceptées dans des revues avec comité de lecture.
- ii) Participation à divers colloques nationaux et internationaux.
- iii) Etre rapporteur d'une publication soumise au Journal of Applied Polymer Sciences.

a) Publications dans des revues internationales avec comité de lecture :

Parues :

1) Khalid LAMNAWAR, Abderrahim MAAZOUZ, "Rheological study of multilayer functionalized polymers: Characterization of interdiffusion and reaction at polymer/polymer interface" *Rheologica Acta*, (2006) **45**: 411-424: Publication en ligne: <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-005-0062-2>

2) Khalid LAMNAWAR, Abderrahim MAAZOUZ, "Interfacial *Rheology of multilayer functionalized polymers*" *Mat. & techniques*, **94**, N 5, 305- (2006).

3) Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "Reactive functionalized multilayer polymers in coextrusion process, *Materials Sciences AIP Conf. Proc.* (907): 908-914 (2007)

4) Khalid LAMNAWAR, Abderrahim MAAZOUZ, "Rheology and morphology of multilayer reactive polymers: Effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena" *Rheologica Acta* (accepté 2007, In press: paper 244)

Soumises:

5) Hank De Bruyn, Khalid LAMNAWAR, Antony Bonnet and Abderrahim MAAZOUZ, "The irradiation grafting of functional monomers onto commercial PVDF and PVDF/HFP copolymer" *European Polymer Journal* (Soumis October 2007).

6) Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "Experimental and Theoretical analysis of interfacial instabilities in coextrusion process of multilayer functionalized polymers, *International Polymer Processing* (Soumis Novembre 2007)

7) Tasnim KOSSENTINI-KALLEL, Hikmet HOUICHI, Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "reactive blending of PE-GMA/ PA6 effect of composition and processing conditions, *Macromolecule Symposia* (soumis Juillet 2007)

8) LAMNAWAR, K., Vion-Loisel, F, Maazouz, A., Baldet, Ph., Grossetete, Th., **Rheological, morphological and heat seal properties of linear low density polyethylene and cyclo olefine copolymer (LLDPE/COC) blends**, *Journal of Applied Polymer Science* (soumis Août 2007)

b) Communications internationales avec acte (2004-2005-2006-2007)

[1] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "The rheological study of multilayer functionalized polymers: Characterization of interdiffusion and reaction at polymer/polymer interface" AERC 2005, 2nd annual European rheology conference, Grenoble. (Communication orale).

[2] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "Reactive Polymer interfaces: Viscoelastic properties of multilayer functionalized polymers" Joint meeting: 8 the European Symposium on polymer blends, Eurofillers 2005, May 9-12, Bruges Belgium.

[3] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "Rheological and morphological studies of multilayers reactive polymers: Effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena" AERC 2006, Crete (Grèce) (communication orale).

[4] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "The rheological study of multilayer functionalized polymers: Characterization of interdiffusion and reaction at polymer/polymer interface" 21st annual meeting of the polymer processing society, June 19-23, 2005, PPS 21 Leipzig-Germany. (Communication orale).

[5] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, *"Polymer-Polymer Interdiffusion and Reaction at the Interfaces in Multilayers Rotational Molding Process"* Blow and Rotational Molding & Thermoforming Symposium, 21st annual meeting of the polymer processing society, June 19-23, 2005, PPS 21 Leipzig-Germany .

[6] Khalid LAMNAWAR, Abderrahim MAAZOUZ, *"Rheological and morphological studies of multilayers reactive polymers: influence of mutual diffusion and reaction at the interfaces"* IIMM2005 Villeurbanne.

[7] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, *"Rheological and morphological studies of multilayers reactive polymers: Effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena"* 22st annual meeting of the polymer processing society, July 2-6, 2006, PPS 22 YAMAGATA Japan (Communication orale).

[8] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, Patrik Bourgin *"Rheological and morphological studies of multilayers reactive polymers: Effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena"* 7th JFSIMS nJapan – French Seminar on Intelligent Materials and Structures- June 22-23, Nice – France (Communication orale).

[9] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ *"Élaboration et Mise en Forme de Matériaux multicouches réactifs par procédé de coextrusion"* 8^{ème} Congrès Français de Mécanique (CFM 2007) 27 au 31 août 2007 Grenoble France (Communication orale).

[10] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, Experimental and Theoretical analysis of interfacial instabilities in coextrusion process of multilayer functionalized polymers, 23 annual meeting of the polymer processing society, PPS 23, Salvador, Brazil - May 27 - 31, 2007 (Communication orale).

[11] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, *"Reactive functionalized multilayer polymers in coextrusion process"*, 10th ESAFORM conference on material forming. Zaragoza, Spain, 18-20 April 2007 (Communication orale).

[12] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, Experimental and Theoretical investigations of interfacial instabilities in coextrusion process of reactive multilayer polymers, Annual European rheology conference, AERC 2007, 12-15 April Napoli, Italy (communication orale).

c) Communications internationales avec acte (avec invitation de l'auteur)

[13] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, *"Polymer-polymer interdiffusion and reaction"* Polymer processing society PPS 2005, August 14-17, America's regional meeting Canada (Communication orale).

[14] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, *"Polymer-polymer interdiffusion and reaction at the interfaces in multilayers polymers"* 3rd international conference of the African materials research society, Marrakech 7-10 December 2005. (Communication orale).

d) Communications nationales avec acte :

[15] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, *"Rotomoulage de matériaux multicouches de polymères fonctionnels: Aspects fondamentaux"* GFR 2005 Nice.

[16] Estelle PEROT, Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "*Optimisation et modélisation du procédé de rotomoulage de polymères monocouches et multicouches*", Forum de l'innovation : l'avancée matériaux, 8 décembre 2004, Chambéry (poster).

[17] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "*Rhéologie aux interfaces des matériaux multicouches* " Journées de rencontre LMM-INSA de LYON / EPFL (Lausanne Suisse), Juin 2005 Oyonnax France. (Communication orale).

[18] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ, "*Etude rhéologique des phénomènes d'interdiffusion et de réaction chimique aux interfaces dans les matériaux multicouches- application rotomoulage*" 1 congré Rotomoulage, Thermoformage et soufflage – Les avancés récentes en R&D -Tours- 1 & 2 Décembre 2005. (Communication orale).

[19] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ " *Élaboration et Mise en Forme de Matériaux multicouches réactifs par procédé de coextrusion*" MIDEST 2006 PARIS FRANCE (Communication orale).

[20] Khalid LAMNAWAR, A MAAZOUZ " *Rhéologie aux interfaces des matériaux multicouches : Application au procédé de coextrusion*" Pôle de compétences: Structure- Rhéologie des Polymères: Procédés et Simulation Organisée dans le cadre de l'UMR sur le site de l'INSA de Lyon -Décembre 2006



Annexes

ANNEXE A : REACTION AUX INTERFACES ET PROPRIETES ADHESIVES

Introduction

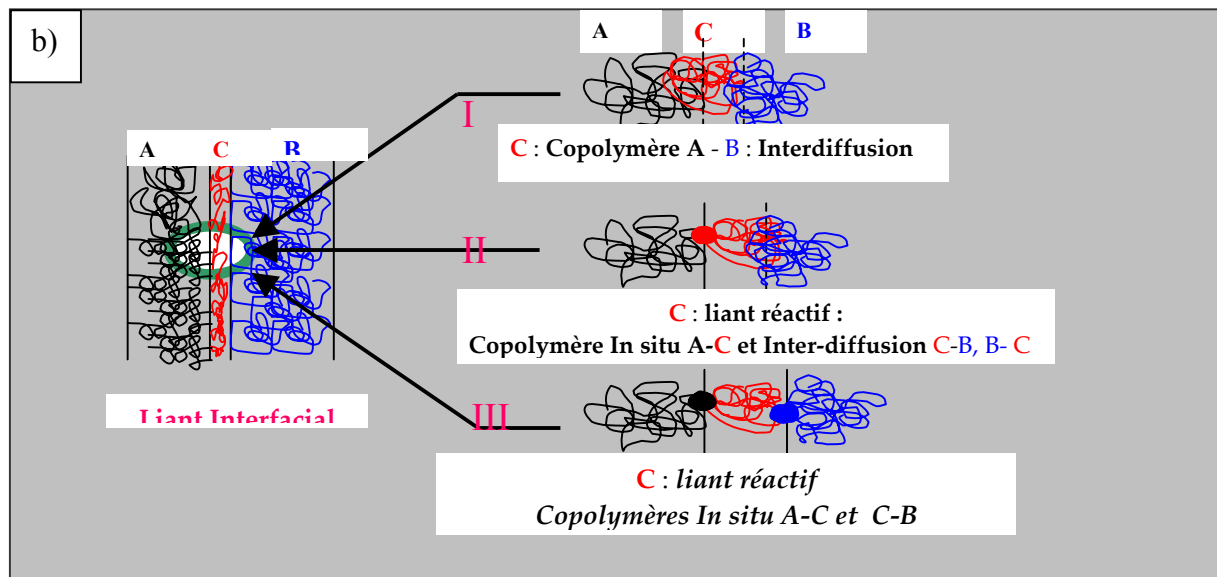
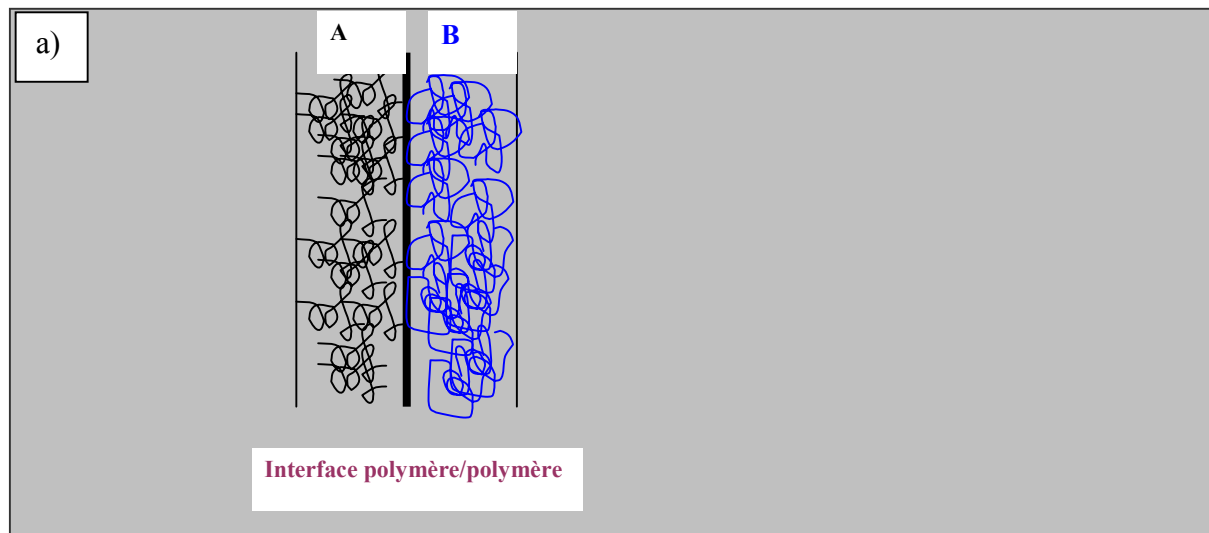
Il existe de nombreux ouvrages et revues sur la fracture et l'adhésion [Wool *et al.* 1994] des polymères. Notre ambition dans cette section est, face à la vastitude du sujet, tout à fait restreinte : nous cherchons à citer quelques uns des différents travaux développés sur la thématique des propriétés adhésives des matériaux multicouches.

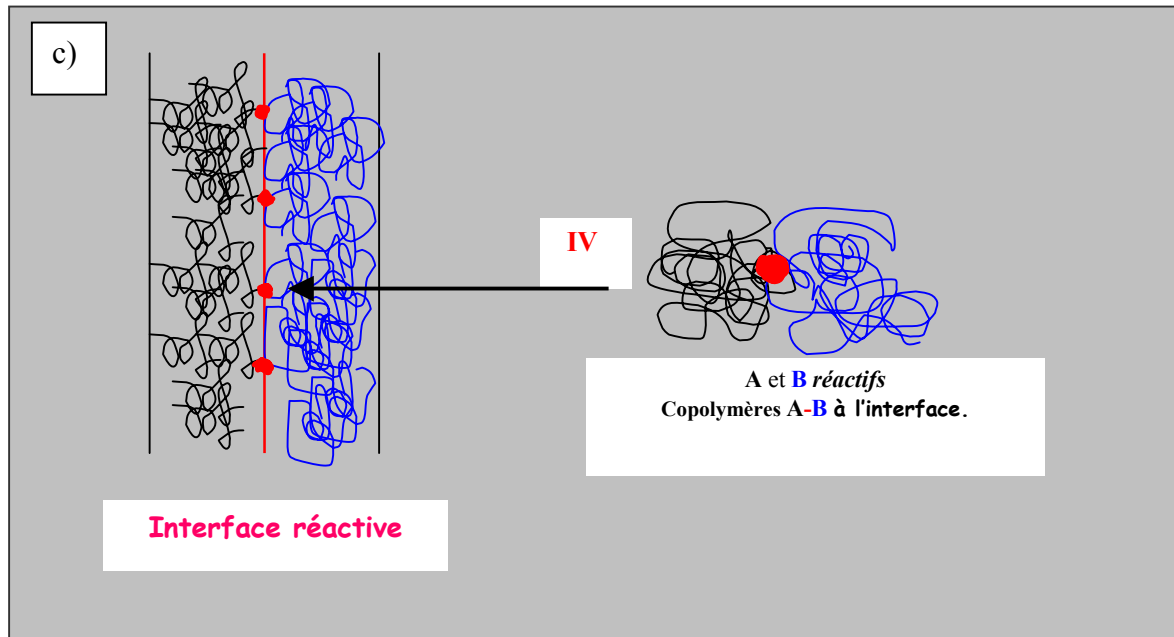
L'adhésion est d'autant plus difficile à obtenir que les couches utilisées pour des applications bien spécifiques présentent des propriétés physiques et chimiques bien déterminées. Pour améliorer les interactions entre ces matériaux de nature totalement différente, on introduit une couche supplémentaire qui joue le rôle de liant avec les deux autres couches. Une bonne adhésion aux interfaces est ainsi assurée.

Les liants peuvent être de natures différentes et leur rôle à l'interface) peut être décrit très qualitativement par les figures ci-dessous :

- Le liant est un copolymère séquencé A-B. La diffusion des segments A et B se fait par des processus de reptation dans leurs couches respectives. Elle conduit ainsi à l'adhésion des deux couches (cas II de la figure (b)). Cette adhésion dépend de la longueur des segments A et/ou B, ainsi que du temps de cycle caractéristique du procédé.
- Le liant est un polymère ayant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec les groupements fonctionnels des deux constituants (cas III de la figure (b)). Cela implique que les deux polymères A et B aient des fonctions réactives adéquates. L'adhésion est alors assurée par un liant réactif (C) à l'interface des deux polymères.

Dans notre étude actuelle, on utilise cette dernière approche en vue de nous aider à optimiser le temps de cycle. En effet, l'adhésion va être apportée par un copolymère A-B (cas IV de la Figure (c)) généré in situ à l'interface (M. Xanthos *et al.* [1991]). Cela implique que chaque polymère A et B comporte des fonctions réactives susceptibles de réagir à l'interface dans des intervalles de temps bien déterminés. C'est le cas de figure demandé pour diminuer le nombre des couches; par ailleurs, les études qui traitent de cette problématique dans ce type de procédé sont quasi inexistantes.





Différents types d'interfaces: (a) Interface géométrique

(b) interface avec liant : (I) C : Copolymère A - B : Interdiffusion ; (II) Copolymère in situ A-C et inter-diffusion C-B, B- C ; (III) C : liant réactif Copolymères in situ A-C et C-B

(c) Interface réactive : (IV) A et B Réactifs Copolymères A-B à l'interface.

De nombreux auteurs ont décrit les phénomènes d'adhésion dans des conditions statiques, ce qui correspond à une mise en contact des polymères sur des temps relativement longs. Ainsi, la plupart des travaux (Boucher et al [1996]) qui concernent la création d'une zone interfaciale entre deux polymères incompatibles prennent en compte deux matériaux semi-infinis. Les dimensions de l'interphase et de la zone de dissipation de l'énergie lors d'une sollicitation mécanique sont bien inférieures aux dimensions du système. Un couplage interfacial efficace permettra alors à une sollicitation mécanique de dissiper efficacement l'énergie dans le volume des deux matériaux. Pour avoir une bonne adhésion, il faut donc à la fois une interface solide (assurant un bon transfert des contraintes) et de bonnes propriétés volumiques. Les tests de pelage demeurent un moyen indispensable pour faire une telle étude. (D R Moore, J. G. Williams [2004]).

La cohésion des couches entre elles et les propriétés barrières de ces matériaux sont étroitement liées à l'existence des interphases créées et à leurs propriétés viscoélastiques, mécaniques et de perméation, ces deux dernières étant étroitement dépendantes de la morphologie générée lors du processus de mise en œuvre (élaboration et paramètres de procédés).

Etudes expérimentales de l'adhésion entre les couches coextrudées.

Le couple de polymères le plus étudié est celui du polypropylène et polyamide 6 (PA6). Ces matériaux sont semi-cristallins, incompatibles dont l'adhésion mutuelle peut être favorisée par l'utilisation de copolymères diblocs. La contribution du caractère cristallin pour

l'adhésion dans ce type d'assemblage a été amplement étudiée, par exemple, dans les travaux de [Bidaux *et al.* \[1998\]](#).

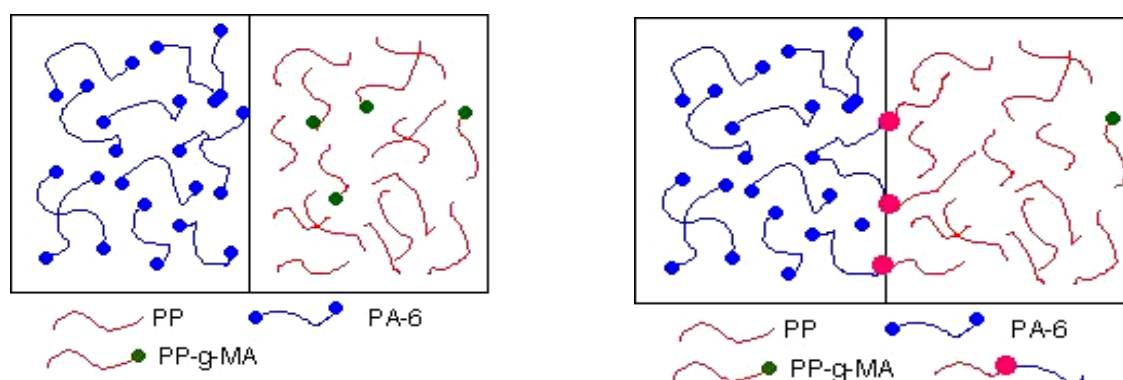
En effet, pour des temps fixes de recuit, l'énergie d'adhésion mesurée augmente au passage de la température de fusion du polypropylène et ce, jusqu'à ce que la température atteigne celle du polyamide 6 (PA6). [Boucher *et al.* \[1996\]](#) ont montré que pour des températures de recuit en dessous de la température de fusion du PA6, l'énergie d'adhésion E varie en fonction du carré de la densité de chaînes connectrices Σ et ce, indépendamment de la longueur du copolymère.

$E = K \Sigma^2$	Équation A1
------------------	-------------

En revanche, dès que la température de recuit est supérieure à la température de fusion du polyamide, l'énergie mesurée est plus grande dans le cas de copolymères diblocs suffisamment longs.

[Laurens *et al.* \[2002 et 2004\]](#) ont montré qu'en plus de la densité interfaciale, il faut aussi prendre en compte l'existence de relations d'épitaxie (l'épitaxie suppose la croissance d'un cristal à la surface d'un autre). La couche ajoutée par épitaxie est orientée dans le sens du substrat (lui servant de support). Néanmoins, la simple épitaxie entre les deux polymères PA/iPP, où les régions amorphes du premier polymère pontent les lamelles cristallines du second, ne permet pas à elle seule d'expliquer l'amélioration des propriétés d'adhésion observée. Ils envisagent également une co-cristallisation du copolymère avec la matrice. Certains copolymères réalisent des connections interlamellaires, soit par pontage directement des lamelles cristallines, soit indirectement par l'intermédiaire d'enchevêtrements dans la zone amorphe interlamellaire. Ceci permet de transmettre les contraintes à des distances plus importantes de l'interface.

Afin de renforcer l'adhésion interfaciale, il faut faire appel à la réaction de compatibilisation, qui consiste à substituer une fraction de PP par un PP greffé anhydride maléique (PP-g-AM) contenant des fonctions capables de réagir avec le groupe amine terminal du PA6 conduisant ainsi à la formation du copolymère greffé souhaité (PA6/PP/PP-g-AM).



Influence de la compatibilisation du PP sur l'adhésion interfaciale

En effet, lorsque les chaînes de polypropylène greffées anhydride maléique (PP-g-AM) sont mises en contact avec le PA6, les chaînes maléisées diffusent à l'interface et réagissent avec les groupes amines qui se trouvent aux extrémités des chaînes de PA6, de façon à former un copolymère diblock (PA6/PP/PP-g-AM) directement à l'interface. Le copolymère ainsi formé reste à l'interface pour des raisons thermodynamiques et agit comme une « agrafe » moléculaire.

Afin de comprendre comment transposer ces observations aux situations pratiques, par coextrusion, avec des durées de réaction très courtes et des températures nettement plus élevées que celles utilisées dans les assemblages formés au laboratoire, l'équipe de Léger a conduit récemment une étude de faisabilité d'assemblages constitués de films coextrudés (tri-films polyamide – polypropylène – polyamide) qu'ils ont caractérisé par des tests de clivage en coin et de pelage. La corrélation entre conditions de mise en oeuvre des films, adhésion et microstructure des copolymères formés à l'interface durant la coextrusion a constitué le travail très intéressant de la thèse de [H. Bondil \[2006\]](#) dans l'équipe de L. Léger.

[H Bondil et al. \[2006\]](#) ont étudié le renforcement de l'interface entre polymères semi-cristallins dans des systèmes multicouches industriel à base de polypropylène (PP) et le polyamide 6 (PA6). Les auteurs se sont limités au cas où l'interface est stabilisée par des copolymères diblocsformés dans le procédé. Pour ce faire, quelques pourcents de polypropylène greffé anhydride succinique, noté PPg, sont introduit dans le PP matrice. Les fonctions anhydride succinique réagissent alors avec l'extrémité amine du PA6 pour former le copolymère PP/PA6. Les paramètres susceptibles de jouer sur l'adhésion ont été ainsi étudié: quantité de copolymères présents à l'interface, cristallinité des matériaux, temps de contact, étirage de l'interface, température d'extrusion...

Ainsi, l'analyse par XPS des copolymères créée à l'interface montre que les conditions d'extrusion influence l'énergie d'adhésion mais de peu la densité de copolymère créée à l'interface. Cette densité est très faible quelque soit les conditions expérimentales et elle est toujours en dessous de celle de la saturation.

Effet des matériaux et conditions expérimentales sur l'adhésion interfaciale

Type d'agent compatibilisant

Les travaux de [Ozen et al. \[2005\]](#) montrent que pour stabiliser l'interface PP/PA6, il est possible d'utiliser:

- des PP greffés anhydride maléique, dont le rôle est de réagir avec l'extrémité du PA6 pour former un copolymère PP-co-PA6,
- des copolymères blocs poly(éthylène-b-oxyéthylène) PE-b-PEO mélangés au PP.

L'étude montre que le copolymère se place spontanément à la surface du polymère extrudé. [Ozen](#) a par ailleurs coextrudé un film bicouche de mélange (PP+PE-b-PEO) et de PA, et obtient un renforcement de l'interface qu'il attribue à la présence du copolymère. [Ozen](#) a montré ainsi que les deux types de comptabilisation, réactive et non réactive, sont efficaces pour former une interface stable.

Par contre, [Cole et Macosko \[2000 et 2002\]](#) ont décrit qu'il est plus efficace d'utiliser des copolymères formés *in situ* plutôt que préformés en raison du risque de formation de micelles. Ils ont réalisé une étude de la miscibilité du PP greffé anhydride maléique (PPgAM) avec le PP en fonction du taux de PP greffé (PPg) et ont constaté une perte de miscibilité pour des taux supérieurs à 2,7% de PPg. La conséquence est une séparation de phase lors de la cristallisation, ce qui se traduit par une diminution de la force de pelage.

Effet de la longueur des chaînes greffées, du taux de greffage, de la microstructure et de la nature du polymère polaire

[Kamykowski \[2000\]](#) a coextrudé des films cinq couches PP/(PP+PPg)/PA6/(PP+PPg) et étudié par pelage leur adhésion à l'interface (PP+PPg)/PA6. L'effet de la longueur de chaîne du PPg n'est notable que pour les films les plus fins (le temps ouvert à la réaction est alors le plus faible): les chaînes courtes qui peuvent migrer plus vite vers l'interface favorisent l'adhésion. L'auteur montre ensuite que la force de pelage augmente avec l'augmentation du taux de PPg. L'adhésion ne dépend pas de la longueur de chaîne du PA6 utilisé pour la couche centrale, sauf pour les films les plus fins: *elle est meilleure pour des PA6 courts parce que d'avantage de sites réactifs sont disponibles*. Par contre si le PA6 est remplacé par de l'EVOH, l'adhésion diminue. Ce résultat est attribué au fait que l'EVOH a moins de sites réactifs que le PA6.

Effet de la température, vitesse de ligne, température du rouleau thermostaté, orientation des chaînes

Il est généralement très délicat d'envisager l'amélioration de l'adhésion en modifiant les paramètres d'extrusion, étant donné les contraintes liées à la production industrielle de ces films, le refroidissement rapide des assemblages constituant le point le plus délicat. Il est toutefois utile d'avoir en tête l'effet qualitatif de modifications de certains de ces paramètres. Ainsi :

- La diffusion et la réaction chimique à l'interface sont favorisées par l'augmentation de la température.
- Une vitesse de ligne faible favorise l'adhésion. Augmenter la vitesse de ligne réduit le temps de contact et généralement l'adhésion.
- Une température de rouleau thermostaté élevée favorise l'adhésion.
- Une faible orientation des chaînes favorise l'adhésion. La littérature note que la force de pelage mesurée dans la direction d'orientation est souvent plus faible que dans la direction perpendiculaire.

Effet de l'épaisseur du film

[Kamykowski \[2000\]](#) a traité l'effet de la géométrie des couches sur l'adhésion aux interfaces de films coextrudés. Pour cela il a extrudé deux séries de films cinq couches de structure PP/(PP+PPg)/PA6/(PP+PPg)/PP:

- en modifiant la vitesse du rouleau froid de façon à modifier l'épaisseur finale des couches (50 à 250 μm),
- en modifiant les vitesses respectives des extrudeuses en maintenant le débit de sortie constant. Il a adapté la vitesse du rouleau pour que l'épaisseur du film reste constante et a ainsi modifié l'épaisseur relative des couches du film.

Tous les échantillons ont été testés en pelage. Les résultats montrent que:

- la force de pelage est très fortement dépendante de l'épaisseur du film,
- une épaisseur plus importante de la couche extérieure permet d'avoir une force de pelage plus élevée.

Effet du temps ouvert à la réaction

[Cole et Macosco \[2000\]](#) montrent que lors de la coextrusion du système (PP+PPg)/aPA, un renforcement significatif de l'interface PP/aPA est atteint pour des temps ouverts à la réaction de 45 secondes. Ils montrent aussi que l'adhésion diminue rapidement lorsque le temps ouvert à la réaction diminue. Les résultats obtenus par Bondil dans sa thèse en 2006 corroborent bien ceux de Cole et Macosko pour des systèmes (PP+PPg)/PA où tous les matériaux sont semi-cristallins.

Effet de la cinétique de formation des copolymères

[Botros \[1996\]](#) a étudié la cinétique de formation des copolymères PE-EVOH lors de la coextrusion de PE greffé anhydride maléique et de EVOH. Pour cela, il a utilisé la spectroscopie infrarouge en transmission. Les références sont des films extrudés de PEG et d'EVOH. Le système réactionnel est un mélange de poudres PEG et de EVOH que [Botros](#) place entre deux disques en NaCl qui sont chauffés. La spectroscopie infrarouge permet de suivre la disparition des bandes caractéristiques de l'EVOH et la formation du copolymère par croissance de la bande ester. Les interprétations de l'auteur sont confirmées par:

- la diminution des bandes caractéristiques de l'anhydride,

- la comparaison de la viscosité des mélanges PEg/EVOH et PE/EVOH : la viscosité est plus élevée lorsque le liant contient du PE greffé, ce dernier réagissant avec l'EVOH pour former des copolymères.

Botros [1996] a analysé également l'analyse de faciès de rupture des bras pelés. Au préalable de l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB), les surfaces sont marquées à l'iode: l'EVOH fixe sélectivement l'iode qui apparaît en foncé au MEB. L'auteur observe quelques résidus de PE sur la face EVOH et conclut à une rupture mixte: adhésive et cohésive. La rupture cohésive est définie comme étant une fissure qui se propage dans un seul matériau (loin d'une interface), et une rupture adhésive comme étant une fissure qui se propage à l'interface entre deux matériaux.

Conclusion

Nous retiendrons des études menées sur des échantillons réalisés par recuit longs (plus de 45 minutes) que l'adhésion entre polymères semi cristallins est subtile et encore la comprise malgré les travaux menés ces vingt dernières années.

A l'exception des travaux des équipes de Macosko et Léger, toutes les études menées sur les propriétés adhésives des matériaux multicouches ont été réalisées, sur des assemblages réalisés au laboratoire, par recuit des joints sous pression. Ce protocole impose des temps de recuits longs (au moins 45 min), et des cinétiques de refroidissement lentes (à cause de l'inertie thermique du moule maintenant l'assemblage pendant la pression sous recuit), contrairement aux conditions rencontrées en coextrusion (température, temps de contact court, *etc*). Toutefois, toutes ces études se penchent plus sur la relation adhésion et cristallinité. Elles sont limitées pour donner une vision beaucoup plus générale de la problématique avec un couplage entre les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, la cinématique de l'écoulement et l'épaisseur de chaque couche) avec le taux de réaction ou de compatibilisation à l'interface polymère/polymère.

Les études menées sur l'adhésion entre couches coextrudées montrent que celle-ci est favorisée lorsque l'interface entre polymères incompatibles est renforcée avec des copolymères formés *in situ*, que les blocs de copolymères sont longs, que le taux de greffage de la polyoléfine est élevé, que le nombre de sites réactifs du polymère polaire est élevé, et que la microstructure est régulière. Il semble aussi possible de modifier le temps ouvert à la réaction de formation des copolymères pour obtenir une meilleure adhésion, mais cette opération apparaît comme très délicate, pour le moins au vu des études existantes pour lesquelles l'adhésion est quantifiée via une mesure de force de pelage. Par ailleurs, les travaux de Cole et Macosko ainsi que ceux de Bondil, Léger *et al.* présentent une grande complémentarité concernant l'étude des propriétés adhésives des multicouches après coextrusion. Toutefois, aucune corrélation n'a été mise en évidence entre les instabilités interfaciales et les propriétés adhésives qu'on peut générer.

ANNEXE B : TECHNIQUE DE MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE PAR LA METHODE DE LA RETRACTION DE LA GOUTTELETTE DEFORMEE UTILSANT LA PLATINE DE CISAILLEMENT

La technique de la platine de cisaillement permet une détermination rapide de la tension interfaciale du mélange et donne en quelque sorte une valeur dynamique de par la technique de mesure. Cette méthode n'est cependant utilisable que pour des systèmes présentant un contraste suffisant entre les phases. Les propriétés rhéologiques interfaciales des matériaux utilisés ainsi que les résultats obtenus vont être présentés exhaustivement dans le chapitre suivant.

Platine de cisaillement

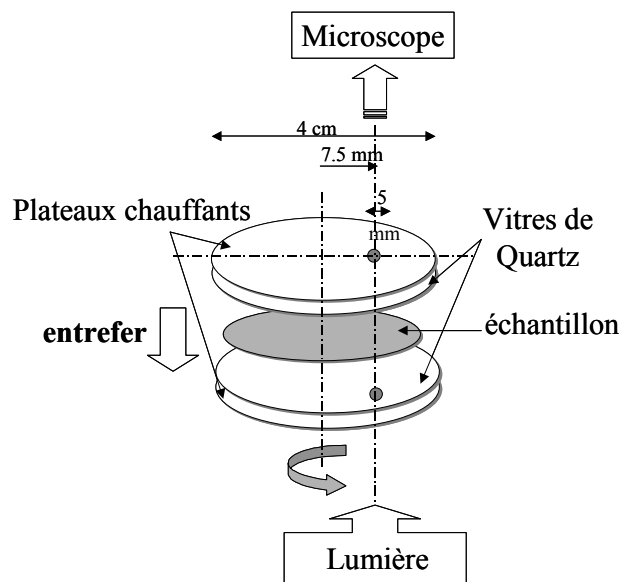


Schéma de fonctionnement de la platine de cisaillement LINKAM CSS 450.

Il s'agit d'une platine de cisaillement LINKAM CSS 450 couplée à un microscope optique à transmission. Dans le cadre de cette thèse, on se propose d'utiliser cet appareil pour évaluer la tension interfaciale de couples de polymères PE/PA6 et PEGMA/PA6. La figure 37 présente un schéma de la platine de cisaillement utilisée. Cet appareil est constitué de deux vitres de quartz entre lesquelles sera disposé l'échantillon. Des plateaux chauffants en aluminium sont accolés aux vitres et permettent ainsi d'atteindre une température maximale de 450°C. La vitesse de chauffe maximale est de 30°C/min et il en est de même pour la vitesse de refroidissement. Le refroidissement rapide de l'échantillon est rendu possible du fait d'un entrefer limité à 2.5 mm et d'un diamètre maximal de l'échantillon de 4 cm.

L'observation s'effectue à travers deux perçages réalisés dans les plateaux chauffants. Ces perçages d'un diamètre de 5 mm permettent de visualiser l'échantillon dans son épaisseur par transmission de la lumière. Le centre de la zone d'observation est situé à 7.5 mm du centre de la vitre. La valeur de la vitesse de cisaillement pouvant être commandée par le logiciel correspond à la valeur de la vitesse de cisaillement au centre de cette zone. Le cisaillement est appliqué par la rotation de la vitre inférieure, à l'aide d'un moteur micrométrique, alors que la vitre supérieure reste fixe. L'entrefer entre les vitres, correspondant en fait à l'épaisseur de l'échantillon, est également modifiable à l'aide d'un moteur micrométrique.

L'observation est réalisée grâce à un microscope ORTHOPLAN à transmission optique équipé d'objectifs "longues focales" x 20 et x 32. Ce microscope permet entre autre de travailler en lumière polarisée ce qui permet un meilleur suivi des phénomènes de cristallisation. La capture d'images s'effectue par le biais d'une caméra numérique connectée au logiciel d'acquisition LINKSYS. L'enregistrement de séquences d'images (galeries) et de clichés simples est possible, à noter que toutefois la zone d'observation est limitée à une zone de 460 x 520 μm . Enfin, des mesures de taille de particules peuvent être réalisées grâce au logiciel d'acquisition LINKSYS. Si la résolution du système permet de voir des particules de l'ordre du micromètre, la mesure de taille de particules n'a en revanche qu'une précision de 3 μm .

Mesure de la tension interfaciale

Méthodes de mesure

La connaissance de la tension interfaciale d'un couple de polymères est indispensable. Du point de vue théorique, il est possible pour la plupart des polymères de déterminer la tension interfaciale d'un mélange à partir de tables. Du point de vue expérimental, il existe de nombreuses techniques de détermination dont deux se distinguent : les méthodes à l'équilibre et les méthodes transitoires.

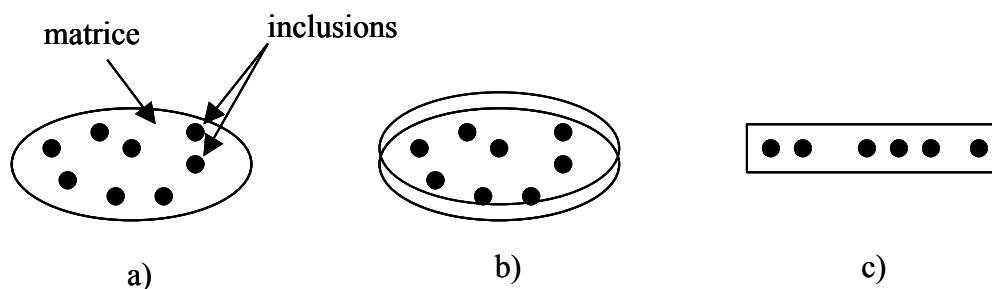
La méthode à l'équilibre la plus utilisée est celle de la goutte pendante. L'inconvénient de cette technique réside dans le temps nécessaire à la mesure. Dans certains cas, la température associée au temps de mesure peut conduire à la dégradation thermique d'un des constituants. Les méthodes transitoires sont plus rapides à mettre en œuvre. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer la rupture d'un filament, la rétraction de la gouttelette déformée, la fibre enrobée et enfin la rétraction du disque enrobé. Ces méthodes transitoires sont plus avantageuses, car elles donnent notamment accès à une valeur de la tension interfaciale plus proche de la réalité des mélanges. Ces différentes méthodes ont été décrites par Xing *et al.* Il existe une autre méthode quelque peu singulière qui consiste à effectuer une mesure rhéologique de cisaillement dynamique à faible amplitude. Le calcul de la tension interfaciale est basé sur le modèle d'émulsion de Palierne. Cette méthode est lourde à mettre en œuvre et la précision sur la mesure reste assez faible. De par le matériel à notre disposition, nous avons décidé de mesurer la tension interfaciale de nos mélanges par la méthode de la rétraction de la gouttelette déformée.

Mesure de la tension interfaciale par la méthode de la rétraction de la gouttelette déformée

Cette technique de mesure de la tension interfaciale est basée sur la théorie de Taylor et la méthode de calcul a été établie par [Luciani et al. \(1996\)](#). En utilisant la platine de cisaillement décrite ci-dessus, un saut en déformation est appliqué à une gouttelette de polymère fondu immergée dans une matrice polymère fondue. La relaxation de la gouttelette est alors enregistrée par la caméra optique jusqu'à ce que la gouttelette ellipsoïdale retrouve sa forme d'équilibre sphérique. Connaissant alors la viscosité des constituants du mélange, la tension interfaciale est déduite des variations dimensionnelles de la gouttelette en fonction du temps de relaxation. Pour des questions de reproductibilité, cette expérience est conduite sur plusieurs billes.

Préparation de l'échantillon

Les gouttelettes de polymère fondu sont obtenues à partir de poudre finement broyée et dispersée entre deux films circulaires de matrice. L'épaisseur de ces films est d'environ 500 μm à 1 mm. Le sandwich ainsi formé est ensuite chauffé au-dessus de la température de fusion (plastification) de la phase dispersée, la matrice devant être également fondue (plastifiée) à cette température. La préparation de nos échantillons pour la mesure de la tension interfaciale est décrite schématiquement sur la figure suivante.



Préparation de l'échantillon pour une mesure de tension interfaciale par la méthode de la rétraction de la gouttelette déformée. a) Dépôt de l'inclusion, b) assemblage du sandwich et c) fusion des polymères et enrobage de l'inclusion – coupe verticale de l'échantillon. Les étapes a) et b) sont réalisés à température ambiante et c) à plus haute température.

L'étape a) consiste simplement à déposer la phase dispersée sous forme de poudre de manière homogène sur toute la surface d'un disque de matrice. Dans l'étape b), un second disque de matrice vient recouvrir les inclusions. L'échantillon-sandwich est alors introduit dans la platine de cisaillement et porté à haute température afin que l'inclusion et la matrice soient fondus ou plastifiés.

L'entrefer de la platine est ensuite modifié de façon à ce que la vitre supérieure vienne en contact avec l'échantillon fondu. Cette approche est réalisée à très petite vitesse (typiquement 20 $\mu\text{m/s}$) afin de ne pas endommager le moteur de précision notamment lorsque l'échantillon présente une viscosité importante. Cette opération permet d'assurer une bonne cohésion entre l'échantillon et la vitre supérieure; cohésion indispensable à l'application ultérieure d'un cisaillement. D'autre part, en ajustant l'entrefer à une valeur inférieure à l'épaisseur

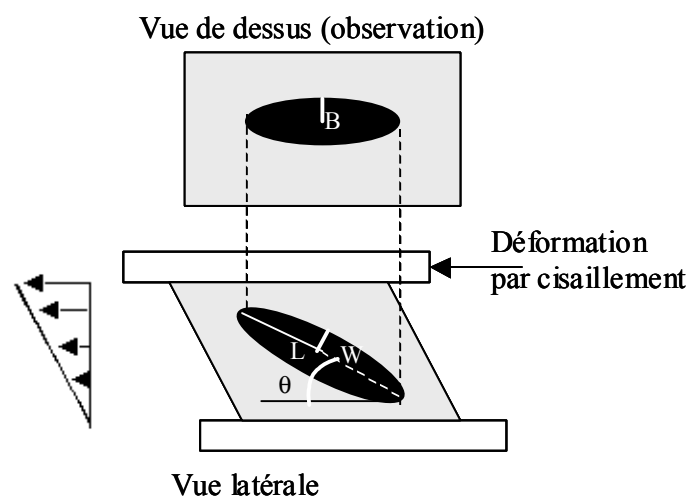
cumulée des deux disques de matrice, l'enrobage complet de la phase dispersée est assuré, comme illustré à l'étape c).

Pour obtenir des gouttelettes sphériques de polymères bien définies, les particules de poudre dispersées une fois fondues sont soumises à un traitement de cisaillement pendant quelques secondes. Ce cisaillement a pour but de générer de courts filaments de polymère. Lorsque l'écoulement est stoppé, les filaments peuvent se rompre en de multiples billes du fait des instabilités de Rayleigh, (phénomène présenté dans la partie bibliographique). Un tel traitement permet ainsi d'effectuer des mesures sur des inclusions parfaitement sphériques et dans le même temps, de réduire la taille des particules initiales de 200-300 μm à 50-100 μm (diamètres moyens). Cette étape est indispensable sachant que la zone d'observation est limitée.

Une fois que la phase dispersée est constituée de billes sphériques, nous sélectionnons une bille isolée de telle manière que le processus de relaxation ne soit pas perturbé par une bille voisine. Une succession de sauts de déformation est alors appliquée à cette gouttelette jusqu'à ce qu'elle se déforme en ellipse de révolution. Dès l'arrêt du cisaillement, la relaxation de la bille déformée est enregistrée par la caméra optique à intervalle de temps régulier (généralement entre 4 et 10 secondes). Des exemples de galeries seront présentés ultérieurement dans cette partie du document.

Appendice expérimental

Lorsqu'une gouttelette de polymère immergée dans un fluide visqueux est déformée sous l'action d'un écoulement de cisaillement, celle-ci va s'orienter du fait du gradient de vitesse présent dans l'entrefer.



Définition des dimensions de la gouttelette déformée selon les trois axes principaux et l'angle d'orientation θ .

La zone d'observation du microscope correspond à la vue de dessus dans la Figure 39. Par conséquent, si l'angle d'orientation de l'ellipse est important, l'erreur commise sur la détermination de l'axe majeur L de la gouttelette déformée peut être substantielle. En revanche, les axes mineurs B et W sont peu affectés par cette orientation. La dépendance de l'angle d'orientation avec la déformation appliquée a été démontrée par Taylor :

$$\theta = \frac{1}{2} \text{Arctan} \left(\frac{2}{\gamma} \right)$$

Équation B1

En conséquence, l'orientation maximale est obtenue pour les déformations les plus faibles. Pour des déformations importantes, la gouttelette s'oriente dans le sens de l'écoulement. Il est possible de s'affranchir de l'erreur commise sur la mesure de l'axe majeur L en calculant une valeur de L à partir de la mesure de l'axe mineur B.

En faisant l'hypothèse que l'ellipsoïde issue de la déformation de la gouttelette est symétrique, alors l'axe majeur peut être calculé par le biais de l'expression suivante :

$$L = 8R_0^3/B^2$$

Équation B2

En fait, cette correction ne s'avère pas nécessaire dans la plupart des cas, l'erreur de mesure de l'axe mineur B étant beaucoup plus importante que l'erreur sur la mesure de l'axe majeur du fait des faibles variations dimensionnelles de B comparées à celles de L. Enfin, l'expérience montre également que dans le cas de la mesure de la tension interfaciale, cette correction est inutile. Pour chaque mesure de la tension interfaciale de mélanges, nous avons comparé les résultats obtenus à partir des valeurs mesurées de l'axe majeur L (valeurs réelles) et les valeurs calculées de L à partir de la mesure de l'axe mineur B. Dans tous les cas, nous avons obtenu des valeurs quasi identiques du temps de relaxation τ_d et par conséquent des valeurs de la tension interfaciale. La prise en compte de l'orientation de la gouttelette déformée pour la détermination de la tension interfaciale d'un mélange n'est donc pas nécessaire.

Couples de polymères à étudier

Au cours de cette thèse, deux systèmes ont été étudiés : PA6/PE, PA6/PE-GMA. Le comportement rhéologique des différents constituants et de ces couples de polymères ainsi que les méthodes de calcul et les résultats expérimentaux concernant la mesure de la tension interfaciale sont présentés dans la partie C.



ANNEXE PARTIE D : SIMULATION DE L'ÉCOULEMENT MULTICOUCHES PAR POLYFLOW© :STRATIFICATION DANS LE BLOC DE COEXTRUSION (ETUDE EN AMONT DE LA FILIERE)

Démarche de la simulation et hypothèses:

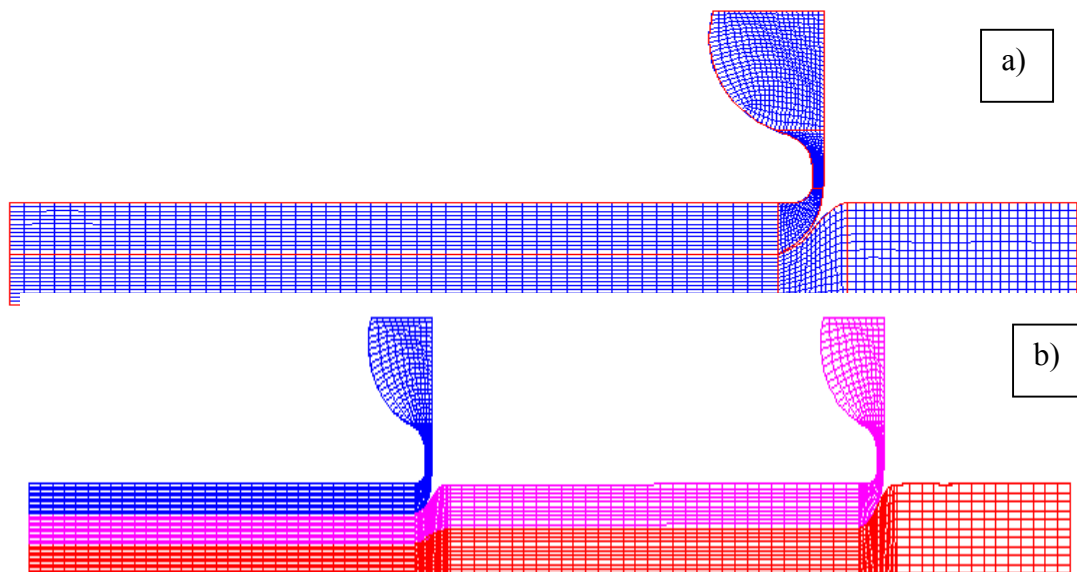
L'objectif de ce travail est de:

- mettre en évidence l'influence des paramètres du procédé sur la stratification au niveau du bloc de coextrusion et investiguer le rôle des propriétés rhéologiques des matériaux de l'étude dans l'apparition des défauts en coextrusion au niveau de la stratification.
- hiérarchiser la démarche de l'étude en découplant deux parties d'étude : une première au niveau du bloc et une deuxième au niveau de la filière. En effet, un tel système de coextrusion comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 2 de la partie C impose deux parties pour l'écoulement multicouche. Une première de 15 cm de longueur qui correspond à la partie stratification et une deuxième au niveau de la filière. Les travaux de l'équipe de CEMEF ont montré que le moment où ces matériaux se rejoignent est le point clé pour prédire l'apparition des défauts ou non en fonction en étudiant le profil d'écoulement.

Par conséquent, une première tentative d'évaluation de ces profils d'écoulement de nos matériaux avec une loi de comportement de Yasuda Carreau a été élaboré afin de prédire si on avait un comportement stable ou non dans la première partie de l'écoulement qui est le bloc de coextrusion avant de passer à l'étude au niveau de la filière.

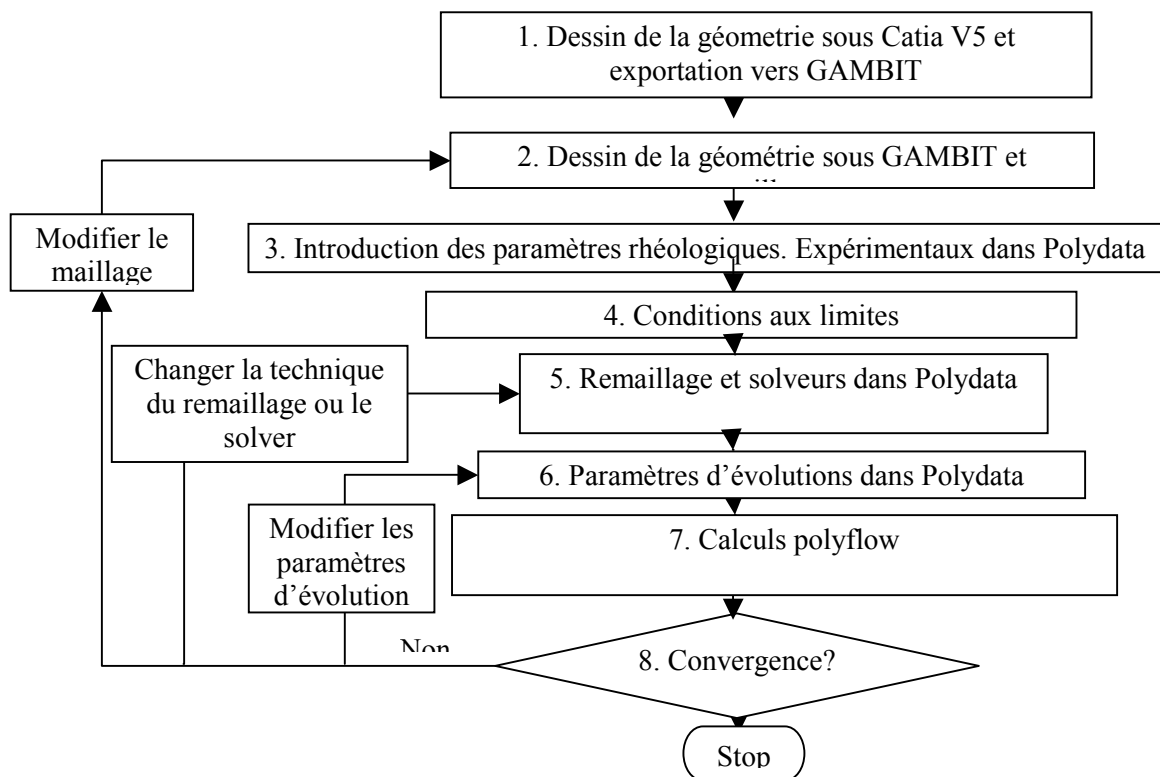
Ainsi, une zone de perturbation autour du point de rencontre des deux fluides a été observée d'une part sur tous les résultats. Elle caractérise une accélération de l'écoulement avec une apparition de turbulences dans les zones voisines. Cela est rarement pris en compte dans l'évaluation des instabilités dans la littérature.

La [figure ci-dessous](#) représente le maillage sous gambit du bloc de coextrusion que nous avons présenté dans le paragraphe 2 de la partie C. Pour des raisons évidentes de symétrie, nous avons effectué le calcul que sur la moitié du bloc. Il est à noter que l'on considère un écoulement plan de poiseuille bidimensionnel. Le maillage a été effectué sur Gambit© et les simulations ont été réalisées sur Polyflow©.



Exemple de maillage gambit de la partie bloc de coextrusion d'un écoulement 2D de (a) un trois couche symétrique et (b) 5 couche.

La synoptique de travail est bien détaillée ci-après :

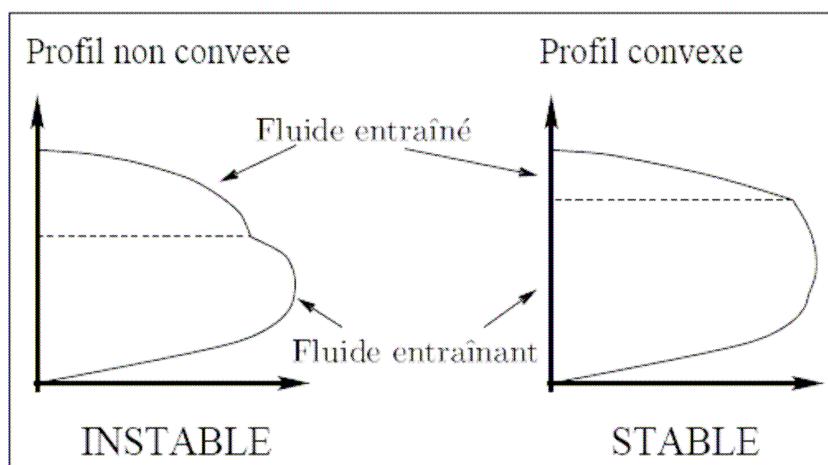


Synoptique de travail décrivant la démarche que nous avons adoptée pour la simulation d'un écoulement en 2D des bicouches dans le bloc de coextrusion

Pour la clarté de ce manuscrit, nous présenterons ci-dessous que quelques résultats relatifs aux écoulements bicouches comme décrit ci-dessous :

- 1) *Bicouche incompatible PA6(1)/PE (Newtonien/Rheofluidifiant)*
- 2) *Bicouche PA6(1)/PEGMA (Newtonien/ Rheofluidifiant)*
- 3) *Bicouche PA6(2)/PEGMA (Rheofluidifiant/ Rheofluidifiant)*
- 4) *Bicouche PA6(2)/PE (Rheofluidifiant/ Rheofluidifiant)*
- 5) *Bicouche incompatible PE/PEGMA (Rheofluidifiant/ Rheofluidifiant)*

Les frontières stables/instables coïncident avec les configurations où le saut de taux de cisaillement ([Figure suivante](#)) est nul, c'est-à-dire les configurations où le profil de vitesse de l'écoulement de base change de convexité. Lorsqu'il est convexe, l'écoulement est asymptotiquement stable. Dans le cas contraire il est instable. Ce critère est donc le même celui donné par Charu et Fabre (1994) pour des fluides newtoniens. La frontière au centre correspond au cas où les dérivées de vitesses dans les deux fluides sont nulles à l'interface et donc le maximum de vitesse est à l'interface ; Les deux autres frontières correspondent au cas où les viscosités à l'interface sont égales et il en est de même pour les dérivées des vitesses. Ces observations peuvent être généralisées pour dire l'écoulement est asymptotiquement stable si et seulement si le profil de vitesse de l'écoulement de base est convexe.



Critère de stabilité/convexité

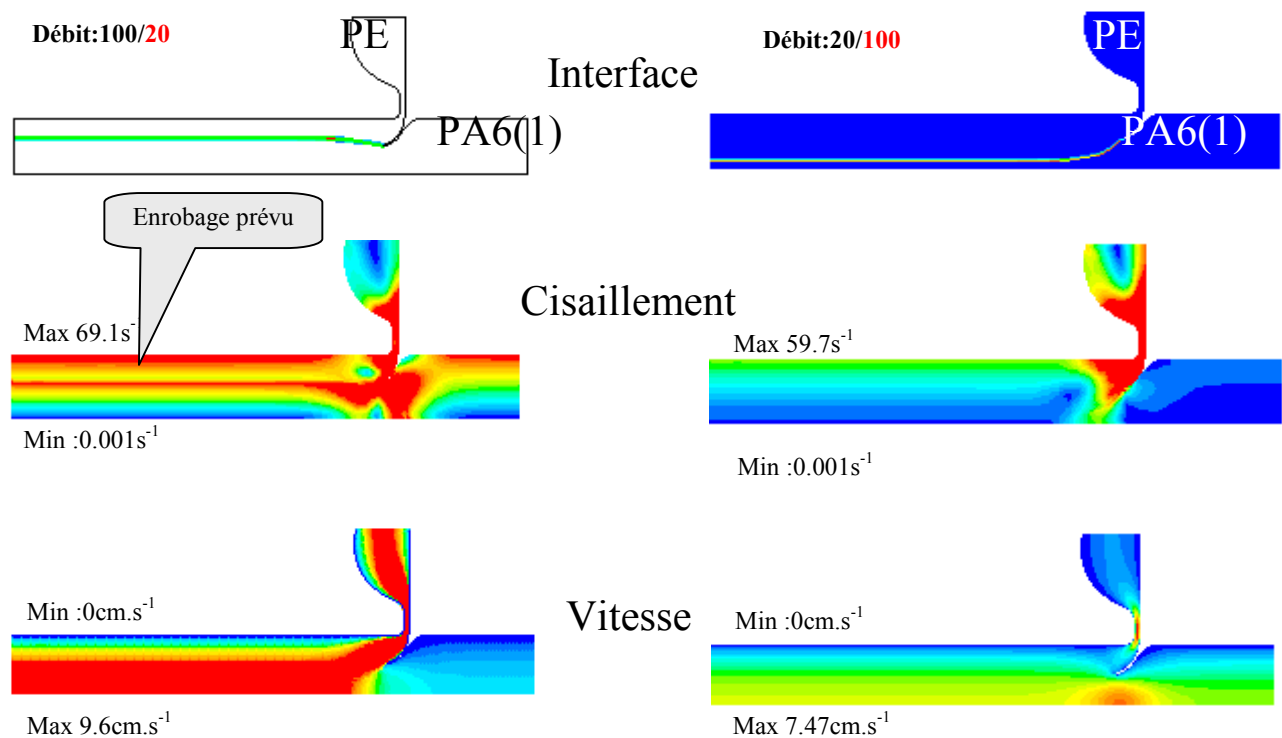
[Pinarbasi & Liakopoulos en 1995](#) ont envisagé l'étude des effets de la rhéofluidification et de l'existence de seuil d'écoulement, à partir de fluides inélastiques modélisés soit par un modèle de Bingham, soit par un modèle de Carreau-Yasuda. Leurs résultats sont valables pour des ondes quelconques. Ils montrent qu'en passant d'une configuration avec deux fluides newtoniens à une configuration avec un fluide newtonien et un fluide viscoplastique, on augmente la stabilité pour des ondes longues et intermédiaires. Pour deux fluides viscoplastiques à seuil, on déstabilise l'interface autant en augmentant la contrainte seuil que le coefficient exponentiel de variation de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement. En ce qui concerne la rhéofluidification, plus celle-ci est prononcée et plus l'interface sera instable. Ce point est en accord avec [Waters & Keeley \(1987\)](#).

Ecoulements bicouches de Fluides de Carreau

COMPARAISON DES PROFILS DE VITESSES D'ÉCOULEMENT ET POSITION DE L'INTERFACE DES SYSTEMES ETUDIES

Les figures 109 et 110 présentent un exemple de résultat obtenu pour le couple PA6 (1)/ PE. Les autres résultats relatifs aux autres couples sont présentés ci-après. Toutes les simulations sont données à une température de stratification 240°C. Elles permettent d'avoir la position de l'interface, le cisaillement et la vitesse d'écoulement dans le bloc de coextrusion. Trois valeurs de débits ont été retenus : 20 Cm³/min (1,2 kg/h), 50 Cm³/min (3 kg/h), et (6 kg/h). Nous avons obtenu les différents profils d'écoulement en faisant varier le rapport de débit.

PA6(1)/PE (Newtonien/Rhéofluidifiant)



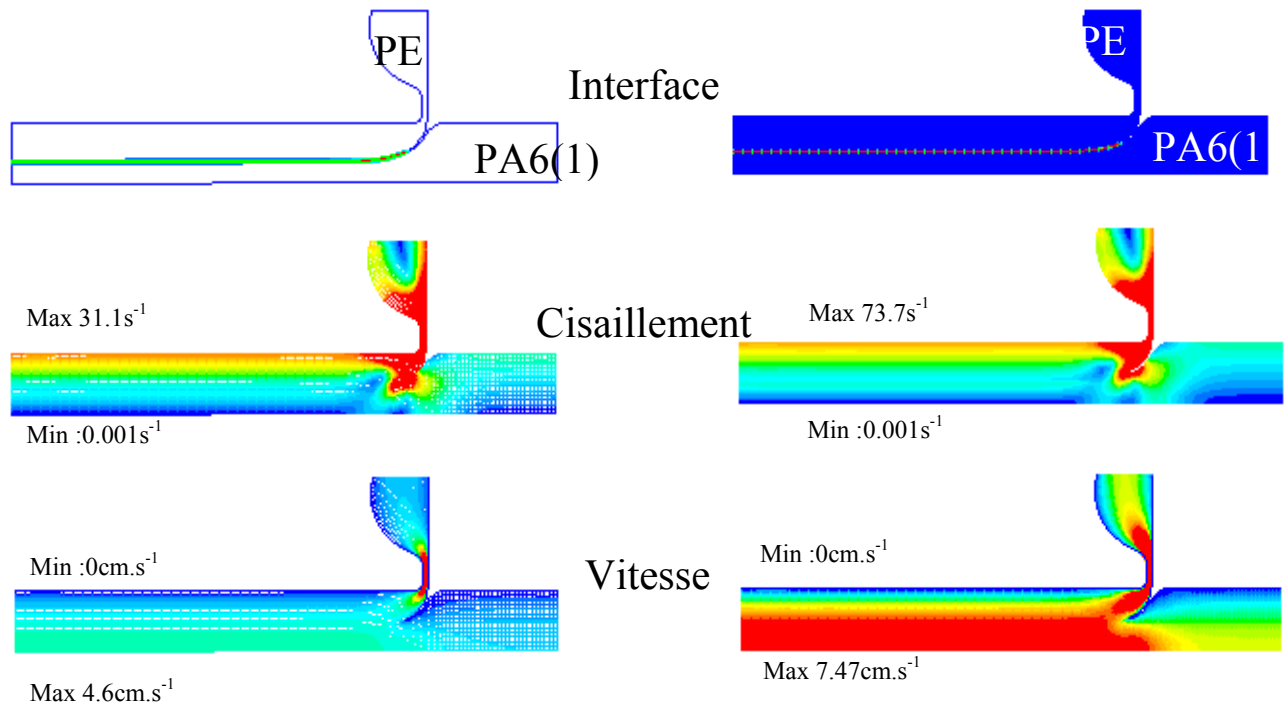
Exemple de résultats de simulation Polyfow à 240°C obtenus à pour le couple PA6 (1)/PE pour les rapports de débits $Q_{PA}/Q_{PE}=100/20=5$ (à gauche) et $Q_{PA}/Q_{PE}=20/100=1/5=0,2$ (à droite)

PA6(1)/PE (Newtonien/ Rhéofluidifiant)

Débit:20/20

Rapport de débit: 1

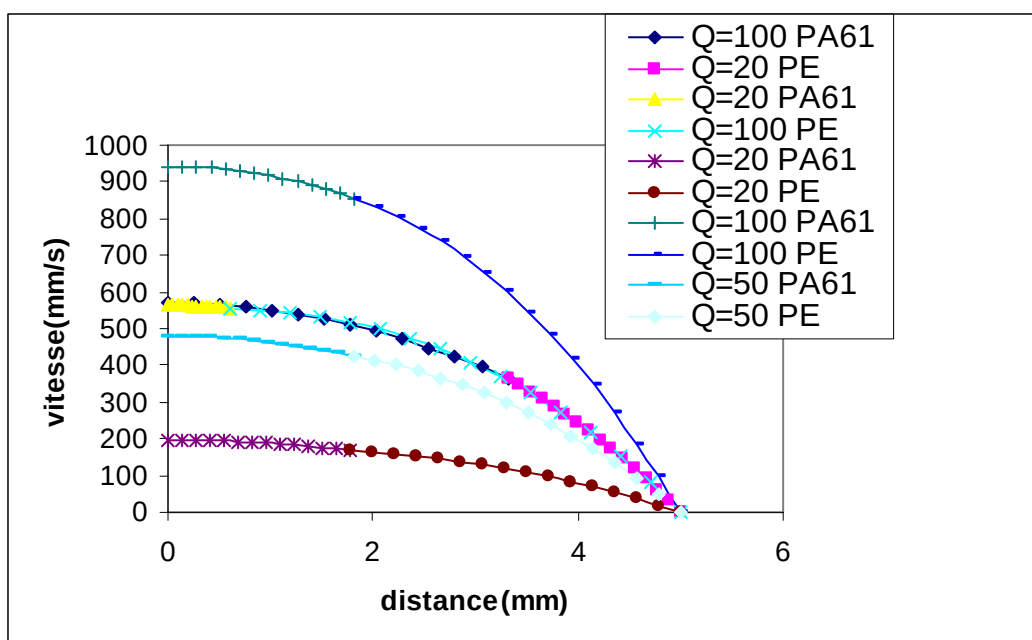
Débit:100/10



Exemple de résultats simulation Polyfow à 240°C obtenus pour le couple PA6 (1)/PE pour les rapports de débits $Q_{PA}/Q_{PE}=20/20=1$ (à gauche) et $Q_{PA}/Q_{PE}=100/100=1$ (à droite)

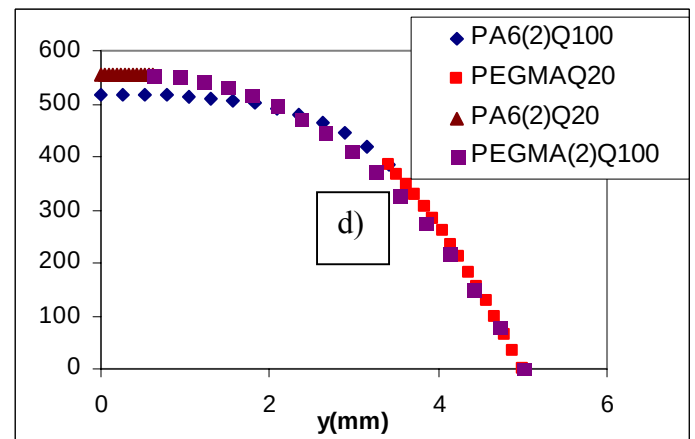
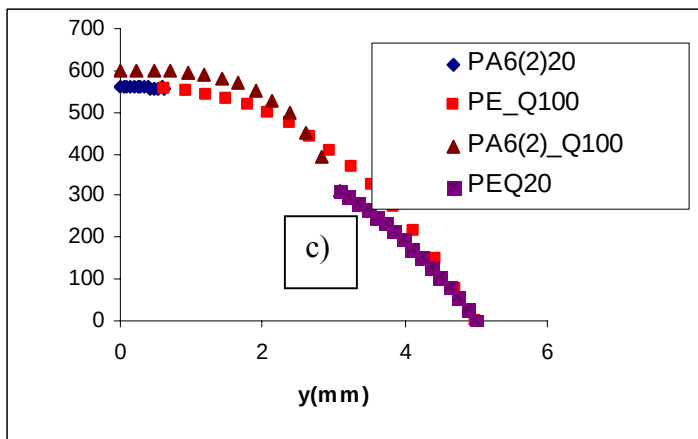
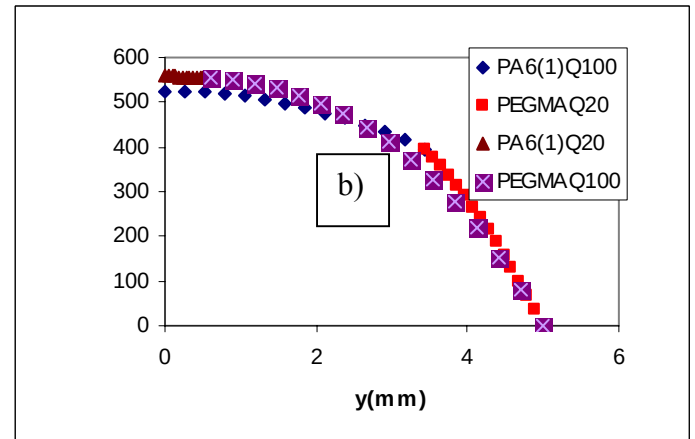
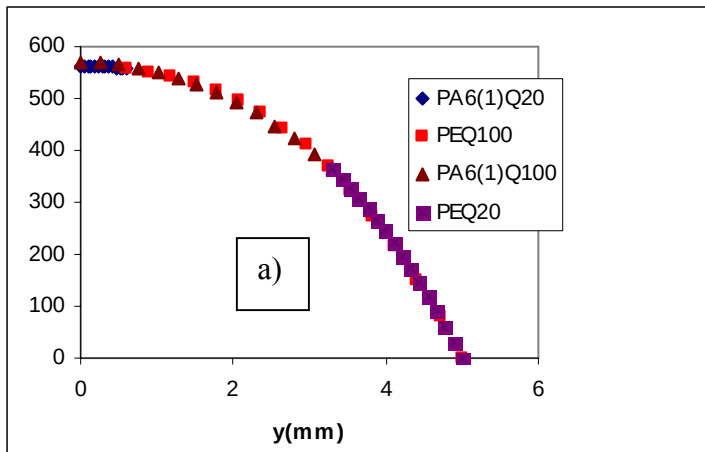
L'analyse de ces résultats montre que la position de l'interface varie d'une manière significative en fonction du débit. Ainsi le fluide le plus élastique (PE) a tendance à enrober le PA (principe de minimisation d'énergie). Le cisaillement à l'interface est important, on peut s'attendre à un phénomène d'encapsulation. On atteint un cisaillement maximal à l'interface (les valeurs indiquées sont données pour seulement avoir un ordre de grandeur). On note une zone de perturbation autour du point de rencontre des deux fluides, caractérisée par une accélération de l'écoulement et une apparition de turbulences dans les zones voisines. Cela est rarement pris en compte dans l'évaluation des instabilités dans la littérature.

Comme illustré dans la figure ci-dessous, les profils de vitesse de l'écoulement de base sont convexes quelque soit la valeur de débit des deux fluides. Sachant que ces matériaux présentent un grand rapport de viscosité, ce résultat nous apparaît un peu mitigé.



Exemple de résultats simulation Polyflow à 240°C obtenus représentant les profils d'écoulements pour du couple PA6 (1)/PE pour les différents débits

La [figure ci-dessous](#) présente une comparaison des profils d'écoulements des différents couples de polymères étudiés.



Comparaison des profils d'écoulements à 240°C des différents couples de polymères pour les rapports de débits $Q_{PA}/Q_{PE}=100/20=5$ et $Q_{PA}/Q_{PE}=20/100=1/5=0,2$:

(a) : PA6 (1)/PE ; (b) : PA6 (1)/PE-GMA

(c) PA6 (2)/PE ; (d) : PA6 (2)/PE-GMA

Les résultats obtenus pour les couples PA6(1)/PE et le PA6 (1)/PE-GMA présentent des profils d'écoulement convexes quel que soit le rapport des débits. Ceci implique par conséquent que l'écoulement dans le bloc de coextrusion est stable. Quant aux profils d'écoulement des couples polyoléfiniques (PE ou PE-GMA)/PA6 (2), une dépendance au rapport de débit notamment pour le couple PA6 (2)/PE est observée avec un écoulement instable. Cette tendance ne présente pas toujours la règle. Ainsi, pour des débits faibles de polyamide (20g/min), le profil de vitesse est convexe et donc on est dans une configuration stable. Pour un débit important de PA6 (2) (100g/min), le profil n'est pas convexe et donc il est instable. Cela veut dire que pour un écoulement stable, le polyamide devrait être minoritaire.

Nous pouvons conclure que sur la base des résultats obtenus dans cette étude, un écoulement stable peut être obtenu dans le cas d'un couple de polymère (Newtonien/Rhéofluidifiant) comme celui du PA6(1)/(PE ou PE-GMA) où le rapport de viscosité est très élevé. Dorénavant, un profil non stable pourrait être également mis à profit pour un couple (Rhéofluidifiant /Rhéofluidifiant) comme celui du PA6(2)/PE où le polyamide est minoritaire dans l'écoulement. Ces résultats sont en phase avec ceux obtenus

par Pinarbasi & Liakopoulos en 1995 qui ont démontré que pour une configuration avec un fluide newtonien et un fluide Rhéofluidifiant, une configuration beaucoup plus stable est obtenue.

Afin de confirmer ou infirmer ces résultats, nous proposons d'étendre cette étude aux fluides viscoélastiques de type White Metzner. Ceci permet d'une part de voir l'influence des paramètres viscoélastiques non pris en considération et d'autre part de confronter ces résultats avec les cartes de stabilité expérimentales. Néanmoins, cette dernière solution ne sera pas efficace pour la raison suivante :

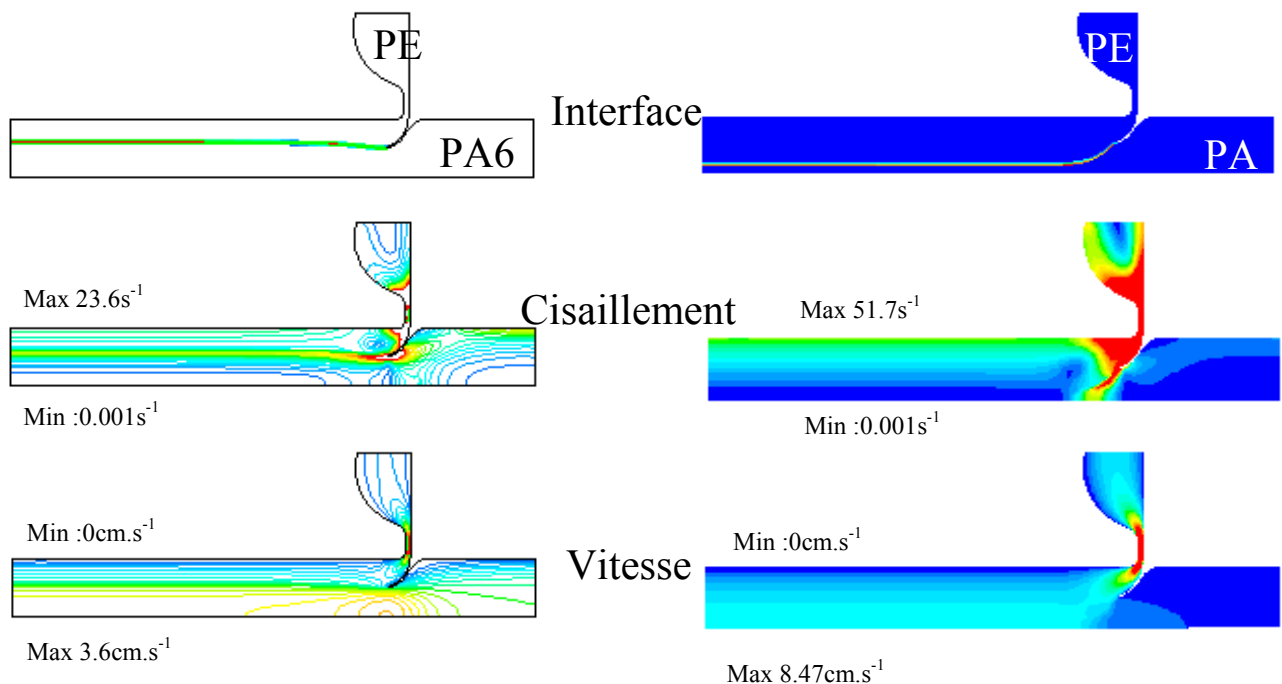
les cartes de stabilités expérimentales que nous allons élaborer sont basées sur les observations des films à la sortie de la filière. Donc nous avons un couplage entre les phénomènes qui se passent au niveau de la filière et en amont dans le bloc de coextrusion. Ainsi, il sera beaucoup plus judicieux par exemple de regarder la stabilité des sandwichs à la sortie du bloc avant d'entrer à la filière.

Autres résultats obtenus pour les autres couples :

PA6(2)/PE (Rhéofluidifiant / Rhéofluidifiant)

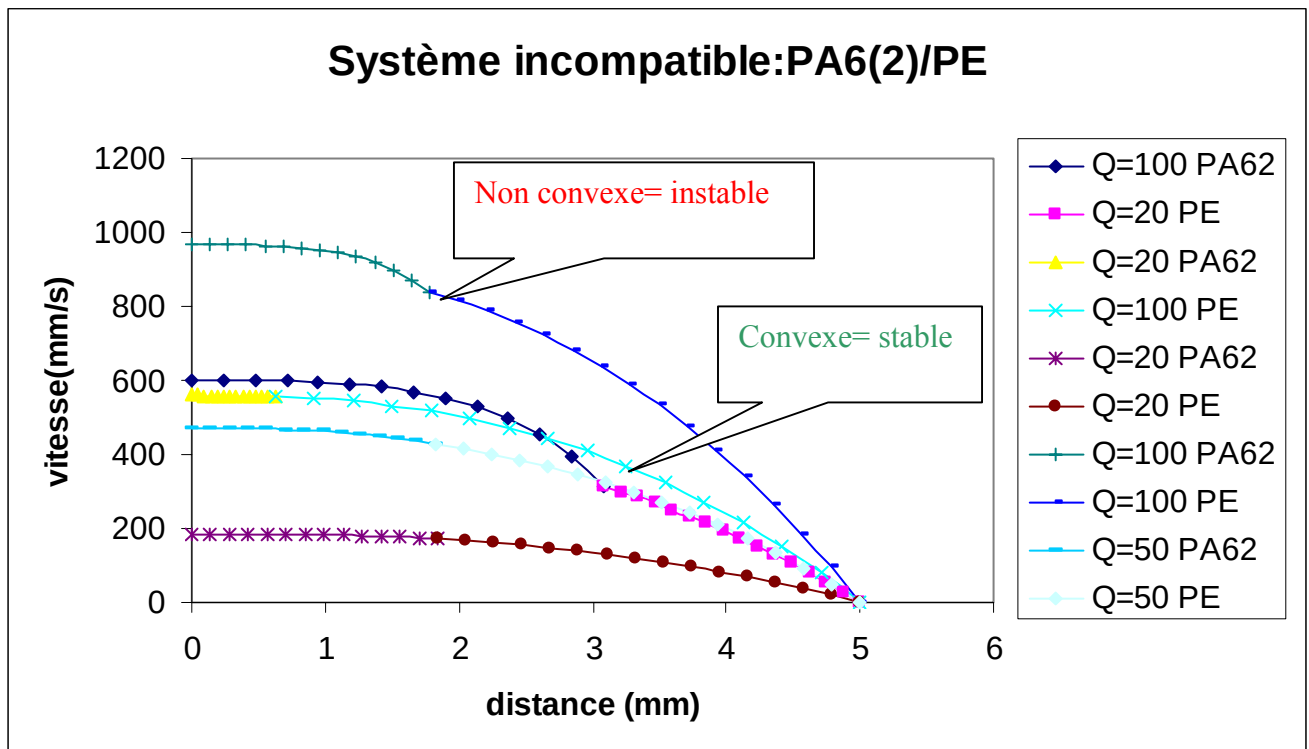
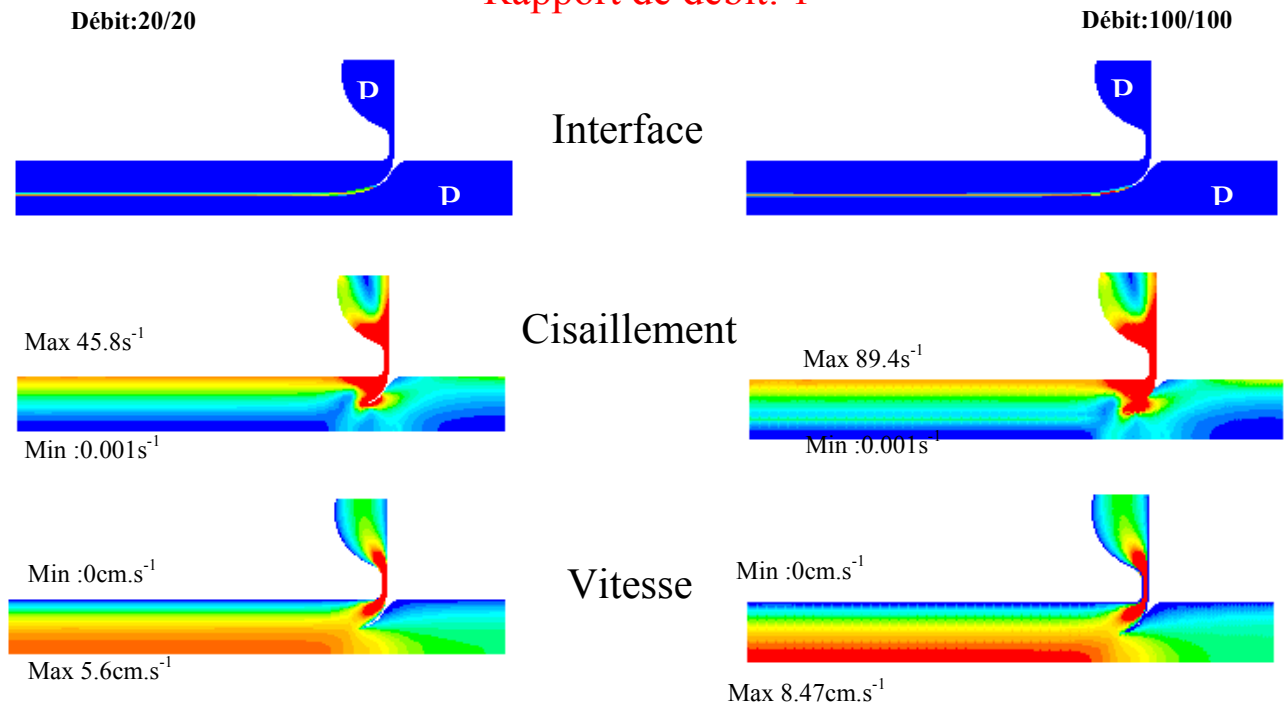
Débit:100/20

Débit:20/100

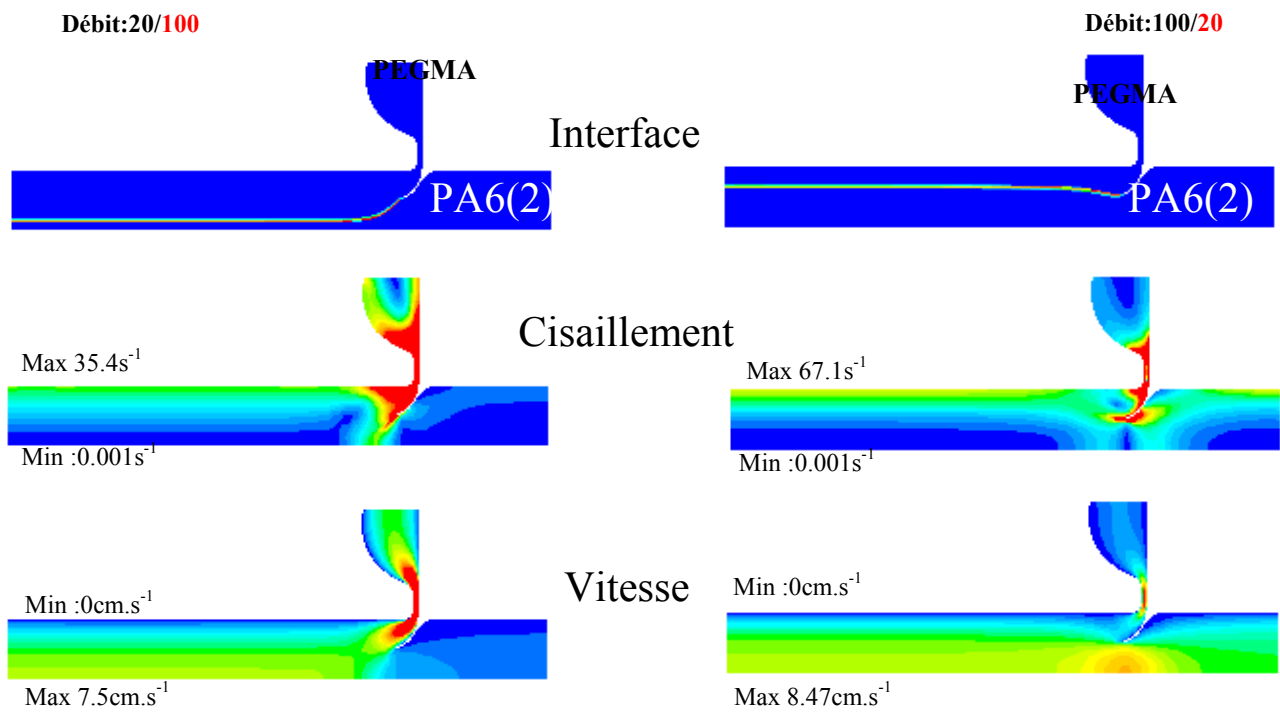


PA6(2)/PE (Rhéofluidifiant / Rhéofluidifiant)

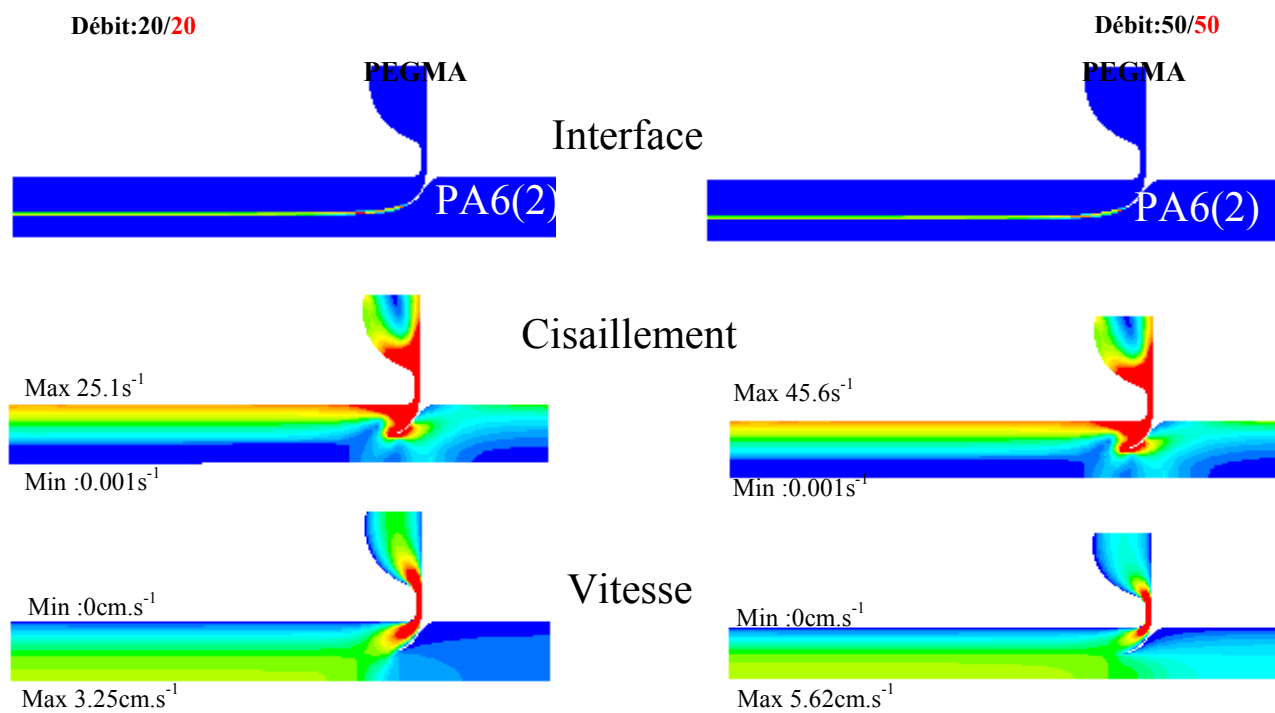
Rapport de débit: 1

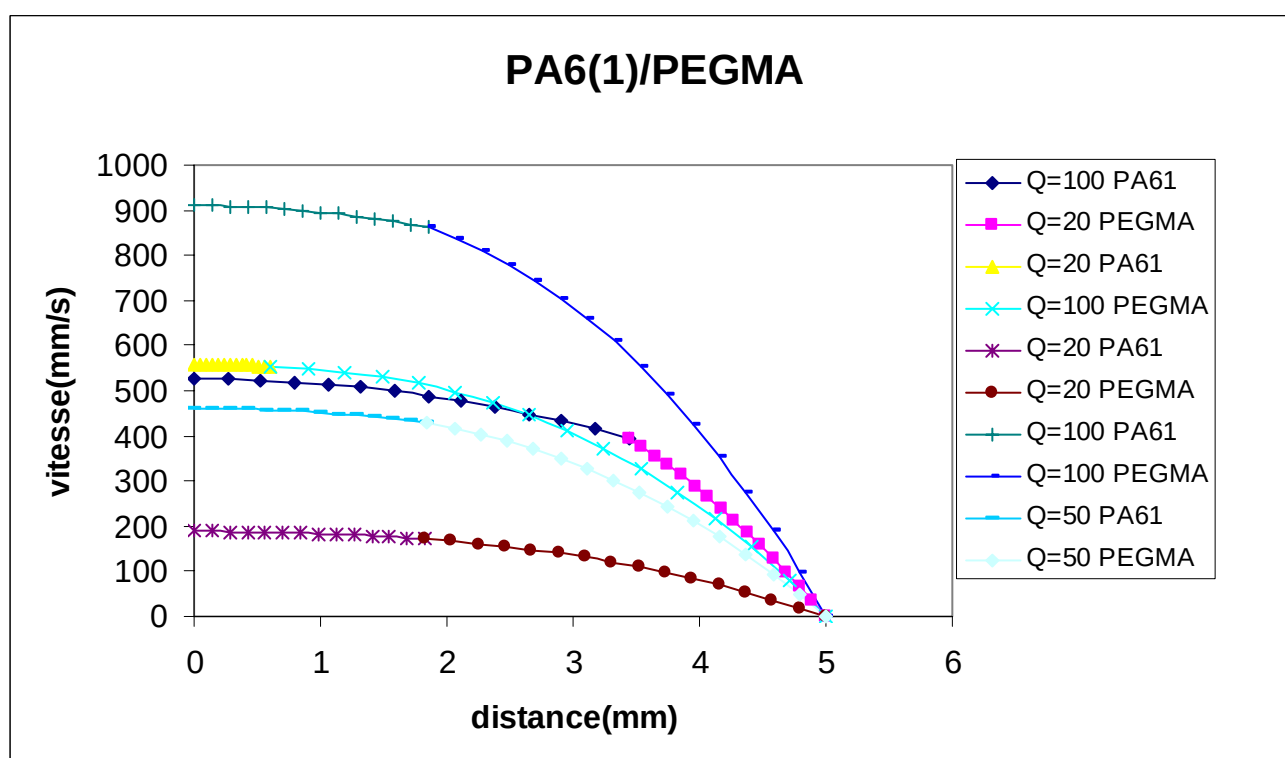
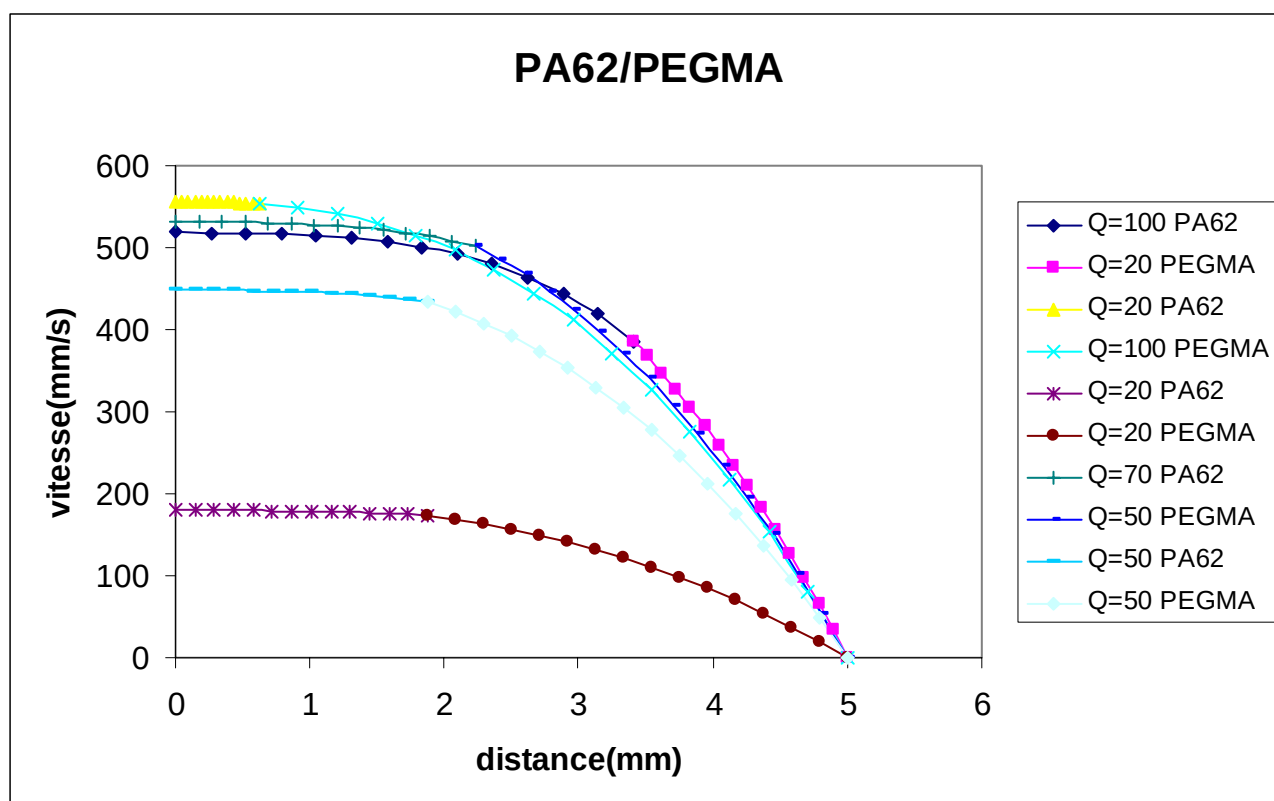


PA6(2)/PEGMA



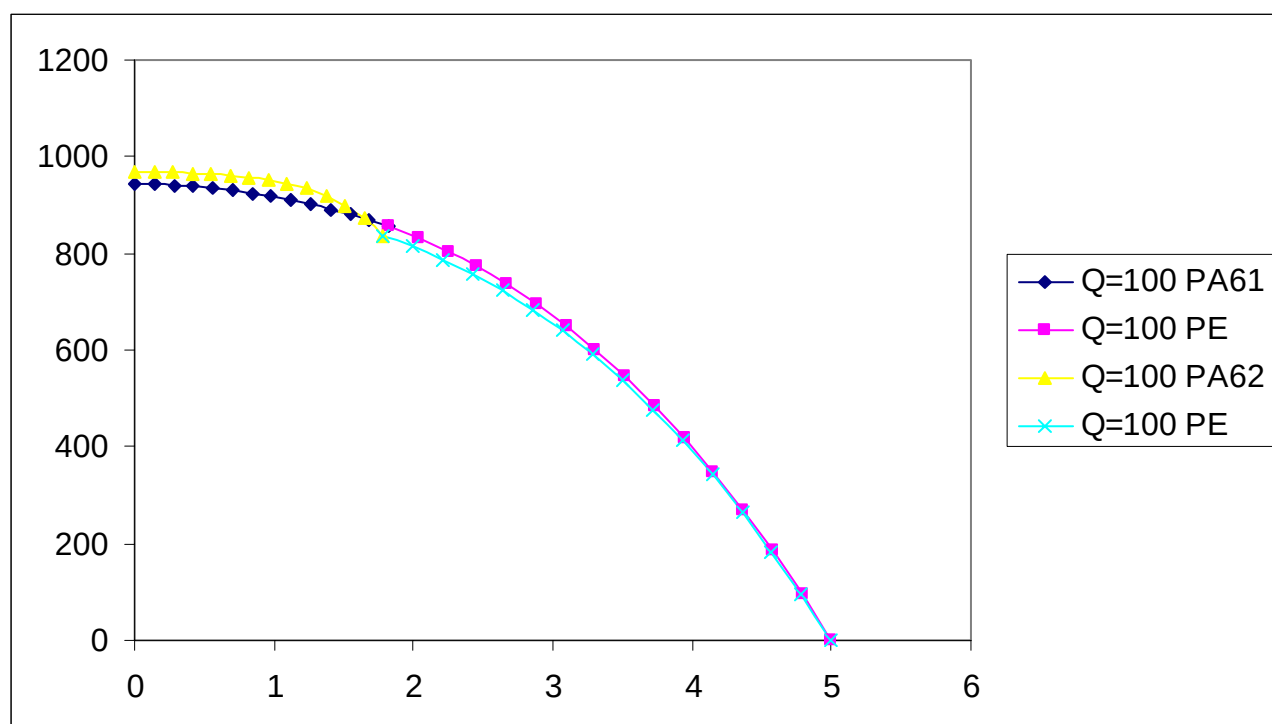
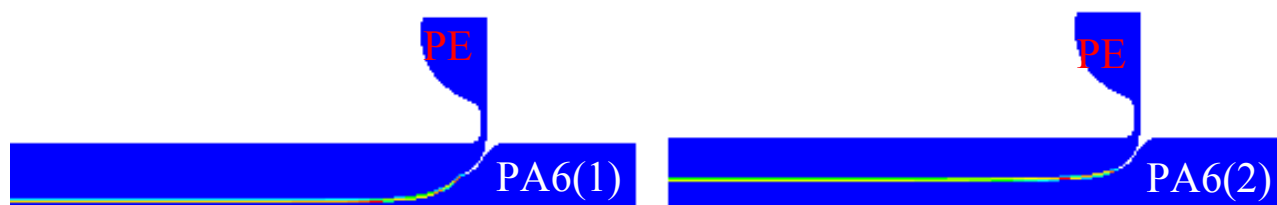
PA6(2)/PEGMA rapport de débit de 1





Comparaison: PA6(2)/PE et PA6(1)/PE à 240°C

Débit:20/100



Références bibliographiques

Références bibliographiques

ABDELLAH A, UTRACKI L.A (1996), interphase and compatibilization of polymer blends. *Polymer engineering and Science* 36 N 12: 1574-1585.

AGASSANT J.-F., AVENAS, P., SERGENT, J.-P., VERGNES, B., VINCENT, M. La mise en forme des matières plastiques. 3^{ème} édition, revue et augmentée. Paris : Technique et documentation, (1996).

ANTURKAR, N.R., PAPANASTASIOU, T.C., WILKES, J.O (1990). Stability of Multilayer Extrusion of Viscoelastic Liquids. *AIChE Journal*, 35(5), 710-724.

ANTURKAR, N.R., TASOS, C., PAPANASTASIOU, T.C., WILKES, J.O (1990). Linear stability of Multilayer plane Poiseuille flow. *Phys. Fluids A*, 2(4), 530-541.

ARADIAN A. A. Quelques problèmes de dynamiques d'interfaces molles. Thèse de doctorat physique des solides de l'université paris 6– 2001

BAKER M, SCOTT C., HU G.-H. Reactive Polymer Blending, Hanser Publishers, Munich. (2001).

BENOIT ERNST, JEAN FRANÇOIS KOING, MULLER R (2000). Rheological characterization of interfacial crosslinking in blends of reactive copolymers. *Macromol. Symp.* 158, 43-56.

BOTROS M. G., (1996). Investigation of adhesion and failure mechanism in tie layer adhesive/EVOH systems. *J. Plast. Film Sheet.* 12, 195.

BOUSMINA M, PALIERNE J.F, UTRACKI L.A (1999), Modeling of structured polyblend flow in a laminar shear field. *Polymer Engineering and Science* 39: 1049-1059.

BOUSMINA M, HUA QIU, GREMBLA M, KLEMBERG-SAPIEHA JE (1998), Diffusion at Polymer/polymer interfaces probed by rheological tools. *Macromolecules* 31, 8273-8280.

BOUCHER E., FOLKERS J. P.; HERVET H., LÉGER L., CRETON C (1996). Effects of the Formation of Copolymer on the Interfacial Adhesion between Semi-crystalline Polymers"- *Macromolecules* 29, 774-782.

BIDAUX J.-E., SMITH G. D., MANSON J.-A. E., PLUMMER C. J. G., HILBORN J. (1998). *Polymer* 39, 5939-5949.

BOUCHER E., FOLKERS J. P., CRETON C., HERVET H., LÉGER L. (1997). Enhanced Adhesion between Polypropylene and Polyamide 6 : Role of Interfacial Nucleation of the b-Crystalline Form of Polypropylene. *Macromolecules* 30, 2102-2109.

BOUCHER E., FOLKERS J. P., HERVET H., LEGER L., CRETON C (1996), *Macromolecules*-29, 774-782.

BONDIL H, Etude de l'adhésion aux interfaces Polypropylène/Polyamide 6: rôle des copolymères formés in situ en situation de recuits courts représentatifs des assemblages coextrudés, Thèse doctorat Paris 6 (2006).

BIRD RB, ARMSTRONG RC, HASSAGER O (1987). Dynamics of Polymeric Liquids, Vol.1: Fluid Mechanics; John Wiley & Sons.

BROCHARD F., DE GENNES P.-G. (1986). Polymer-Polymer Interdiffusion. *Europhys. Lett.*, 1, 221.

BROCHARD -WYART F. et DAILLANT J (1990). Drying of solids wetted by thin liquid films, *Can. J. Phys.*, 68, 1084.

CARREAU P.J., (1972). Rheological equations from molecular network theories. *Trans. Soc. Rheol.* 16, 99-127.

CASSAGNAU P., BERT M., VERNEY V., MICHEL A. (1992), A rheological method for the study of crosslinking of ethylene acetate and ethylene acrylic ester copolymer in a polypropylene matrix. *Polymer Engineering and Science* 32:15, 998-1003.

CHAIGNEAU R. Stabilité des écoulements multicouches. Étude expérimentale de la stabilité de l'interface entre deux fluides en coextrusion axisymétrique. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1995).

CHARRU F., FABRE, J (1994). Long waves at the interface between two viscous fluids. *Phys. Fluids*, 6, p. 1223-1235.

CHEN K.P (1991). Interfacial instability due to elastic stratification in concentric coextrusion of two viscoelastic fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mech.* 40, p. 155,

CHEN, K.P., JOSEPH, D.D. (1991). Long wave and lubrication theories for core-annular flow. *Phys. Fluids A3* (11). 2672-2679.

Chen K. P., Zhang Y. (1993), Stability of the interface in coextrusion flow of two viscoelastic fluids through a pipe, *J. Fluid Mech.*, 247, p. 489

COLE P.J., C.W. MACOSKO (2000). *Journal of Plastic Film & Sheeting* (16).

DEYRAIL Y, FULCHIRON R, CASSAGNAU P (2002) Morphology development in immiscible polymer blends during crystallization of the dispersed phase under shear flow. *Polymer* 43: 3311-3321.

DE GENNES PG (1971) Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics* 55:2, pp.572-579.

DE GENNES, P. G (1992). Mechanical properties of Polymer interfaces; edited by de Gennes, P.G., p 55.

DOBROTH T., L. ERWIN (1986): Causes of Edge Beads in Cast Films, *Polymer Engineering and Science* 26 (7), 462,

DOI M., EDWARDS S.F. Dynamics of concentrated polymer systems I; Brownian motion in equilibrium state (1978). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 74, 1789-1801.

DOI M., EDWARDS S.F. (1979). Dynamics of concentrated polymer systems IV; Rheological properties. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 75, p. 38-54.

EL KISSI N, PIAU J-M., CHAIGNEAU R. (2003). Stabilité Interfaciale en Coextrusion *Rhéologie*, 1-17.

FAN X, CHIXING Z, WEI Y, DEFENG W. (2005), Reaction kinetics study of asymmetric polymer-polymer interface. *Polymer* 46: 8410-8410.

FETTERS L.J., LOHSE T D J., RICHTER TA., WITTEN AND ZIRKELT A (1994). Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules* 27, (17).

FUCHS K., FRIEDRICH C., WEESE J (1996). Viscoelastic properties of narrow-distribution polymethyl methacrylates. *Macromolecules* 29, 5893-5901.

FREDRICKSON GH, SCOTT MILNER T (1996). Time-Dependent Reactive Coupling at Polymer-Polymer Interfaces. *Macromolecules* 29: 7386-7390.

FREDRICKSON. G. H. (1996). Diffusion-Controlled Reactions at Polymer-Polymer Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 76, 3440.

FLORY P.J. (1953), Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, NY.

GRAESSLEY, W.W. Molecular theories for entangled linear, branched and network polymer systems. *Adv. Polym. Sci.*, 47, 1982.

GOVEAS J.L.; FREDRICKSON, P.G (1998). *European physical Journal B* 2, 79-86.

GUÉGAN P, MACOSKO CW, ISHIZONE T, HIRAO A, Nakahama S (1994). Kinetics of chain coupling at melt interfaces. *Macromolecules* 27: 4993-4997.

HAN, C.D (1973). A study of bicomponent coextrusion of molten polymers. *J. Appli. Polym. Sci.*, 17, 1289-1303.

HAN C.D., SHETTY, R (1978). Studies on multilayer films II. Interfacial instability in flat film coextrusion. *Poly. Eng. Sci.*, 18 (3), 180.

HWANG Y.K, DONG H.L, JIN K. K (2006), Effect of oscillatory shear on the interfacial morphology of a reactive bilayer polymer system. *Polymer* 47: 5108-5116.

HWANG Y.K, HYE JEOONG KIM AND JIN KON KIM (2006), Effect of interfacial reaction and morphology on rheological properties of reaction bilayer. *Polymer Journal*, 38, 1165-1172.

HESLA, T. I., PRANCKH, F. R., PREZIOSI, L. Squire's theorem for two stratified fluids, *Phys. Fluids*, 29, p. 2808, 1986.

HELFAND, E., TAGAMI (1972) The theory of the interface between Immiscible Polymers. II. *J. Chem. Phys* 56: 3592-3601.

HUA QIU AND MOSTO BOUSMINA (2000) Determination of mutual diffusion coefficients at Nonsymmetric Polymer/Polymer interfaces from rheometrys. *Macromolecules* 33: 6588-6594.

HUA QIU, BOUSMINA M (1999) New technique allowing the quantification of diffusion at polymer/polymer interfaces using rheological analysis: Theoretical and experimental results. *J. Rheology* 43 (3): 551-568.

HUA QIU AND MOSTO BOUSMINA (2000) Determination of mutual diffusion coefficients at Nonsymmetric Polymer/Polymer interfaces from rheometrys. *Macromolecules* 33: 6588-6594.

HELFAND E. et TAGAMI Y., Theory of the Interface between Immiscible Polymers, II , *J. Chem. Phys.*, 56, 3592 (1972).

HINCH, E.J., HARRIS, O.J., RALLISON, J.M (1992). The instability mechanism for two elastic liquids being coextruded. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43, 311-324.

HOOPER A.P (1985). Long-wave instability at the interface between two viscous fluids thin layer effect. *Phys. Fluids*, 28, p. 1613.

HOOPER, A.P. The stability of two superposed viscous fluids in a channel (1989). *Phys. Fluids*, A1 (7), p. 1133.

HOOPER, A.P., BOYD, W.G.C (1983). Shear-flow instability at the interface between two viscous fluids. *J. Fluid Mech.*, 128, p. 507-528.

JOSEPH D., RENARDY M., RENARDY Y. Instability of the flow of two immiscible liquids with different viscosities in a pipe. *J. Fluid Mech.*, 141, p. 309-317, 1984.

JIN K.K, CHANG D. H (1991), Polymer-polymer interdiffusion during coextrusion. *Polymer Engineering and Science* 31 (4), 258-268.

JOHN FERRY D., Viscoelastic properties of polymers, Book Third Edition : Carreau, P.J., pp.77-79.

KALB F. Adhésion, microstructure et microdéformations à l'interface de polymères semi-cristallins. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie Paris VI- 1998.

KARAGIANNIS, A., MAVRIDIS, H., HRYMAK, A.N., VLACHOPOULOS J (1988), Interface determination in bicomponent extrusion, *Polym. Eng. Sci.*, 28 (15), pp. 982-988.

KARIM A, MANSOUR A, FELCHER G.P (1990), Short time relaxation at polymeric interfaces. *Physical review B* 42 (10): 6846-6849.

KAMYKOWSKI G.K., *Journal of Plastic film and sheeting*, 2000, 16, p.237

KELLY, R.E., GOUSSIS, D.A., LIN, S.P., HSU, F.K. (1989) The mechanism for surface wave instability in film flow down an inclined plane. *Phys. Fluids A*, 1(5),

KHAN, A.A., HAN, C.D (1976). On the interface deformation in the stratified two-phase flow of viscoelastic fluids. *Trans. Soc. Rheol.*, 20 (4), p. 595.

KHOMAMI, B. (1990a). Interfacial stability and deformation of two stratified power law fluids in plane Poiseuille flow. Part I. Stability analysis. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 36, p. 289-303,.

KHOMAMI, B. (1990b). Interfacial stability and deformation of two stratified power law fluids in plane Poiseuille flow. Part II. Interface deformation. *Journal of NonNewtonian Fluid Mechanics*, 37, p. 19-36,.

KIM, J.K., HAN, C.D (1991). Polymer-polymer interdiffusion during coextrusion. *Polym. Eng. Sci.*, 31(4),.

KIM HY, JEONG U AND JIN KON KIM (2003) Reaction kinetics and morphological changes of reactive polymer-polymer interface, *Macromolecules* 36: 1594-1602.

KURRER, H., Durchführung und Auswertung von Versuchen mit einem Coextrusions-Modellwerkzeug (1988). Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV),

KORIYAMA H, OYAMA HT, OUGIZAWA T, INOUE T, WEBER M, KOCH E. (1999),
Studies on the reactive polysulfone-polyamide in interfacial thickness and adhesion *Polymer* 40: 6381.

KURATA, M. Effect of molecular weight distribution on viscoelastic properties of :polymers II; Terminal relaxation and steady-state compliance (1984). *Macromolecules*, 17, 895-898,.

LAM Y.C. LAM, JIANG L., YUE C.Y., TAM K.C. TAM, AND LI L., Interfacial slip between polymer melts studied by confocal microscopy and rheological measurements, 2003, *journal of Rheology* 47 (3), 795-807.

LAURE P., LE MEUR H., DEMAY Y., SAUT J.-C., SCOTTO S, Linear stability multilayer plane Poiseuille flows of Oldroyd-B fluids. (1997), *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 1-23,.

LAMNAWAR K. MAAZOUZ A. (2006), Rheological study of multilayer functionalized polymers: Characterization of interdiffusion and reaction at polymer/polymer interface, *Rheol. Acta* 45: 411-424. Publication online: <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-005-0062-2>

LAMNAWAR K., MAAZOUZ A, (2007). Reactive functionalized multilayer polymers in coextrusion process, *Materials Sciences AIP Conf. Proc.* (907): 908-914

LAMNAWAR K., Abderrahim MAAZOUZ, Rheology at the interface. *Mat. & Techniques*, 94, 1-17 (2006).

LAMNAWAR K, MAAZOUZ A (2005) Rheological study of multilayer functionalized polymers: Characterization of interdiffusion and reaction at polymer/polymer interface. 21st Annual meeting of the polymer processing society. June 19-23, PPS 21 Leipzig-Germany.

LAMNAWAR K, MAAZOUZ A, Rheology and morphology of multilayer reactive polymers: Effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena. *Rheologica Acta*, paper 244 (accepté 2007).

LAMAISON S, ALLAL A, LEONARDI F, MARIN G. (2003). Modélisation de l'effet de la microstructure sur le comportement rhéologique des polymères fondus. *Rhéologie* 3, 1-6.

LAURENS C., OBER R., CRETON C., LÉGER L (2001). Role of the interfacial orientation in adhesion between semicrystalline polymers. *Macromolecules* 34, 2932-2936.

LEVITT L, MACOSKO CW ET AL. (1997) Extensional rheometry of polymer multilayers: a sensitive probe of interfaces. *J. Rheology* 41: 671.

LODGE P., AND MACOSKO C.W., (2000) Reaction kinetic of ends-functionalized chains at a polystyrene/poly(methyl methacrylate) interface, *Macromolecules* 33, 1191-1198.

LI. C.-H. (1969). Stability of two superposed elastic viscous liquids in plane Couette flow. *The physics of Fluids*, 12(3), p. 531-538.

Lin, C. C. (1979). A mathematical model for viscosity in capillary extrusion of two-component polyblends. *Polym. J.* 11, 185-192.

LUCIANI A, M. CHAMPAGNE F, AND UTRACKI LA (1996) Interfacial Tension in Polymer Blends, Part 1: Measurements. *Polymer Networks & Blends* 6: 51-62.

LUCIANI A, CHAMPAGNE MF AND UTRACKI L.A (1996) Interfacial Tension in Polymer Blends, Part 2: Theory. *Polymer Networks & Blends* 6: 41-50.

LYU SP, CERNOHOUS J.J, BATES FS, MACOSKO CW. (1999). *Macromolecules*, 32 : 106.

MACOSKO C.W, SAITO T. (2002), Interfacial crosslinking and diffusion via extensional rheometry. *Polym. Eng. Sci.* 42: 1-9.

MARTIN O, Etude de la coextrusion de systèmes biodégradables à base d'amidon de blé plastifié, URCA. Thèse de doctorat université de Reims (2001).

MACOSKO CW, JONES TD, SCHULZE JS, LODGE TP (2003) Effect of thermodynamic interactions on reactions at Polymer/Polymer interfaces *Macromolecules*. 36: 7212-7219.

MONTANARI T (1992). Mélanges élastomères thermoplastiques élaborés par vulcanisation dynamique.

Thèse de doctorat de l'Université de Louis Pasteur Strasbourg.

MULLER R, CIRMAN C, BOUQUEY M, TERRISSR J (1999) Rheological Study of the Interfacial Crosslinking Reaction in Reactive Polymer Blends. *Applied rheology* 9, 3 : 108-115.

MULLER R, BENOIT ERNST, JEAN FRANÇOIS KOING (2000). Rheological characterization of interfacial crosslinking in blends of reactive copolymers. *Macromol. Symp.* 158, 43-56.

MULLER R, BOUQUEY M, MAUGUIÈRE F, SCHLATTER G, SERRA C, TERRISSE J (2001). Rheology of reactive polymer blends: separation of mixing and reaction steps. *Applied Rheology* 11, 2, 141-152

MOORE DR., WILLIAMS JG (2004). A protocol for determination of the adhesive fracture toughness by peel testing of flexible laminates. Esis protocol.

MEUR LE, H. Existence, unicité et stabilité d'écoulements de fluides viscoélastiques avec interfaces. Thèse de doctorat Paris XI Orsay, 1994.

MEAD D., (1994). Numerical interconversion of linear viscoelastic material functions. *Journal of Rheology*. ; 38(6):1797

O'SHAUGHNESSY BEN, VAVYLONIS D (1999). Reactive Polymer Interfaces: How reaction Kinetics Depend on reactivity and density of chemical group. *Macromolecules* 32: 1785-1796.

OZEN I., ZOU Y., RUSTAL C., DIRNBERGER K., G.FIRTZ H-, C.D. Eisenbach (2005). *Polymer Preprints*, , 46, 1, 430.

O'SHAUGHNESSY B, VAVYLONIS D. (1999). Reactive Polymer Interfaces: How reaction Kinetics Depend on reactivity and density of chemical group. *Macromolecules* 32, 1785-1796.

O'SHAUGHNESSY B. et D. VAVYLONIS (2000). Interfacial reaction kinetics. *Eur. Phys. J. E*, 1, 159

O'SHAUGHNESSY B (1993). From Mean Field to Diffusion-Controlled Kinetics: ConcentrationInduced Transition in Reacting Polymer Solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 71, 3331.

O'SHAUGHNESSY B. & SAWHNEY U. (1996). Polymer Reaction Kinetics at Interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 3444 .

O 'SHAUGHNESSY B., VAVYLONIS D. (1999). Reactive Polymer Interfaces: How Reaction Kinetics Depend on Reactivity and Density of Chemical Groups. *Macromolecules*, 32, 1785.

ORR C.A, CERNOHOUS J.J, GUEGAN P, HIRAO A, JEON H.K, MACOSKO CW (2001). Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers. *Polymer* 42: 8171-8178.

PATLAZHAN S., SCHLATTER G., SERRA C., BOUQUEY M., MULLER R (2006), Shear-induced fractal morphology of immiscible reactive polymer blends. *Polymer* 47, 6099-6106.

PERRIN P AND PRUD'HOMME R.E (1994) Saxs measurements of interfacial thickness in amorphous polymer blends containing a diblock copolymer. *Macromolecules*, 27: 1852-1860.

PINARBASI A., LIAKOPOULOS A. (1995). Stability of two-layer Poiseuille flow of Carreau-Yasuda and Bingham-like fluids. *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, , Vol. 57, p. 227

PREZIOSI, L. CHEN, K. P., JOSEPH, D. D. (1989). Lubricated pipelining : stability of core-annular flow. *J. Fluid Mech. Vol. 201*, p. 323.

QIAN WEI, DONATELLA CHIONNA, MARIONO PRACELLA (2005) Reactive Compatibilization of PA6/LDPE Blends with Glycidyl Methacrylate Functionalized Polyolefins. *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 777-786.

ROUSE PEJ., (1953). A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *Journal of Chemical Physics*. 21 (7), 1272-1280.

ROUSSET, F., BOURGIN, P., PALADE L.-I, Plane poiseuille flow of Two compatible polymers : Influence of the interphase of the flow stability (2005), *Transaction of ASME, Journal of Fluids Engineering*, sous presse,

ROUSSET, F., BOURGIN, P., PALADE L.-I (2005), Improvement of the properties of Multilayer coextruded films by control of the interphase Characteristics, *Journal of Advanced Science*, 17 (1&2).

RIEMANN RE (1997) Interpretation of a new interface-governed relaxation process in compatibilised blends. *Macromolecules* 30: 5476.

RENARDY, Y. JOSEPH, D. D. (1985) Couette flow of two fluids between concentric cylinders. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 150, p. 381

SCOTTO, S. Étude de stabilité des écoulements multicouches de fluides non newtoniens. Thèse de Doctorat, Université de Nice - Sophia Antipolis, 1998.

SCOTTO, S. LAURE PATRICE (1999). Longwave stability of three layer plane Poiseuille flow an inner thin layer: Application to the coextrusion of polymers. *CRAS série II b*, 325, 201-206.

SCOTTO, S. LAURE PATRICE (1999). Linear stability of three layer Poiseuille flow for Oldroyd-B fluids . *J. Non-Nrwo-tonien Fluids Mechanics*, 83, 71-92..

SU Y. Y., KHOMAMI B (1992). Interfacial stability of multilayer viscoelastic fluids in slit and converging channel die geometries. *J. Rheol.*, 36, 2, p. 357

SU, Y. Y., KHOMAMI, B., Purely elastic interfacial instabilities in superposed flow of polymeric liquids. *Rheol. Acta*, 1992, 31, p. 413

TODD DJ, SCHULZE JS., MACOSKO CW AND LODGE TP. (2003). Effect of Thermodynamic Interactions on Reactions at Polymer/Polymer Interfaces. *Macromolecules* 36: 7212-7219.

SCHRENK, W.J, BRADLEY, N.L, ALFREY, T.J.R, MAACK H. (1978). Interfacial flow instability in multilayer coextrusion. *Poly. Eng. Sci.*, 18(8), p. 620,

SMITH, M.K. (1971). The axisymetric long-waves instability of a concentric two-phase pipe flow. *J.Phys.Fluids*, Vol. 14 (2), p.357.

SMITH, M.K. (1989). The mechanism for the long-wave instability in thin liquid films. *J. Fluid Mech.*, 217, p. 469-485,.

SU, Y.-Y., KHOMAMI, B. Purely elastic interfacial instabilities in superposed flow of polymeric liquids, *Rheol. Acta*, **31**, p. 413-420, 1992.

THOMAS S GROENINCKX G (1999), Reactive compatibilisation of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by the addition of compatibiliser precursor. *Polymer* 40: 5799-5819.

VALETTE, R. Étude de la stabilité de l'écoulement de Poiseuille de fluides viscoélastiques. Application au procédé de coextrusion des polymères. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2001.

- VALETTE R., LAURE P., DEMAY Y., AGASSANT J.-F (2003). Investigations of the interfacial instabilities in the coextrusion flow of PE and PS. *International Polymer Processing XVIII*. 171-178.
- VALETTE, R., LAURE, P., DEMAY, Y., AGASSANT, J.-F (2004). Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 121, 41-53.
- VALENZA A, SPARADO G, ACIERNO D (2000). Dynamical rheological characterization of polyamide/modified laminates. *Colloid Polymer Science* 278: 986-992.
- WATERS, N.D., KEELEY, A.M (1987). The stability of two stratified non-Newtonian liquids in Couette flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 24, p. 161-181.
- WHITE, J.L., UFFORD, R.C., DHAROD, K.R., PRICE, R.L. Experimental and theoretical study of the extrusion of two-phase molten polymer systems. *J. Appl. Poly. Sci.*, 16, p. 1313, 1972.
- WILSON, G.M., KHOMAMI B (1992). An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part I. Incompatible polymer systems. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 45, p. 355-384.
- WILSON, G.M., KHOMAMI B (1993a). An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part II. Elastic and nonlinear defects in compatible polymer systems. *J. Rheol.*, 37(2), p. 315-339.
- WILSON, G.M., KHOMAMI B (1993b). An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part III. Compatible polymer systems. *J. Rheol.*, 37(2), 341-354.
- WOOL P.R. (1995) *Polymer Interface*, Hansers Publishers, Munich Vienna New York, page 383, *Structure Development at Semi crystalline Interfaces*.
- WILSON H.J, RALLISON J.M. (1997) Short wave instability of co-extruded elastic liquids with matched viscosities. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 72, p. 237-251.
- WU, S. *Polymer interface and adhesion*, Dekker, New York, (1982).
- WU, S., CHUANG, H.-K., HAN, C.D (1986). Diffuse interface between polymers structure and kinetics. *J. Polym. Sci.*, 24, p. 143-159.
- YERUSHALMI, J., KATZ, S., SHINNAR, R. (1970). The stability of steady shear flows of some viscoelastic fluids. *Chemical Engineering Science*, 25, p. 1891-1902.
- YIANTSIOS, S.G., HIGGINS, B.G (1987). Analysis of superposed fluids by the finite element method: linear stability and flow development. *Int. J. Numer. Methods Fluids*, 7, p. 247-261.

YIANTSIOS, S.G., HIGGINS PG. (1988). Linear stability of plane Poiseuille flow of two superposed fluids. *Phys. Fluids*, 31(11), 3225-3238.

YUKIOKA, S. AND T. INOUE (1993), Ellipsometric Studies on Immiscible Polymer-Polymer Interfaces, *Polymer* 34: 1256–1259.

YIH, C.-S (1967). Instability due to viscosity stratification. *J. Fluid Mech.*, 27(2), p. 337-~52.

XIAOBO Y, YANG W, BINYAO L, YANCHUN H. (2005), Studies on interfacial reaction kinetics and properties at a reactive compatibilization interface. *Polymer* 46: 3337-3342.

ZATLOUKAL M., MARTYN M.T., Coates P.D., Vlcek J (2005). *SPE ANTEC*, 51, 91-95.

ZATLOUKAL M., Differential Viscoelastic (2003). Constitutive Equations in Steady Shear and Extensional Flows, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mech.* 113, 209-227.

ZHAO, R. (2001), Multilayer coextrusion reveals interfacial dynamics in polymer blending Ph.D. thesis, University of Minnesota.

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : **LAMNAWAR**

DATE de SOUTENANCE : **24 Septembre 2007**

Prénom : **khalid**

TITRE : Rhéologie aux interfaces des matériaux polymères multicouches et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion

NATURE : **Doctorat**

Numéro d'ordre :

Ecole doctorale : **Matériaux de Lyon**

Spécialité : **Matériaux polymères et composites**

Cote B.I.U. - Lyon : /

et

bis

CLASSE :

RESUME : Les objets multicouches mis en œuvre par les procédés de co-extrusion sont extrêmement importants pour des applications dans des domaines aussi variés que stratégiques tels que l'optique, les supports photosensibles, le biomédical et l'agroalimentaire. Pendant la transformation, le contraste important des propriétés rhéologiques entre les couches peut engendrer des instabilités interfaciales. Durant ces dernières années, des centaines de publications ont été dédiées à ces défauts. Cependant, pour les multicouches à base de polymères incompatibles où une réaction de greffage ou de réticulation se produit aux interfaces (assurant en pratique une affinité physico-chimique entre les polymères pour éviter le délaminage du produit final), peu de résultats ont été publiés. Nous avons engagé depuis trois ans dans notre laboratoire une recherche relative au procédé de co-extrusion qui consiste à enrichir l'approche classique purement mécanique par des considérations rhéologiques relatives aux propriétés de l'interphase. Dans ce travail, nous illustrons notre approche sur un système Polyéthylène greffé glycidyle méthacrylate (PE-GMA)/ Polyamide (PA6) comme système réactif (SR) et PE/PA6 comme non réactif (SNR). Deux grades de polyamides ont été utilisés pour permettre de varier les rapports de viscosités et d'élasticité par rapport aux polyéthylènes.

Dans un premier temps, le comportement rhéologique à l'état fondu des multicouches a été étudié par spectrométrie mécanique dynamique et rhéologie capillaire. La compétition entre l'interdiffusion polymère/polymère et la réaction interfaciale a été évaluée. L'outil rhéologique se révélait ainsi une sonde très fine pour explorer les propriétés aux interfaces des matériaux multicouches. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles décrivant le comportement rhéologique des systèmes multiphasiques. Les manifestations observées et les résultats trouvés ont été analysés en se basant sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu. En outre, la détermination expérimentale de la tension interfaciale a permis d'estimer l'épaisseur de l'interphase via des modèles thermodynamiques. Cette évaluation expérimentale a été confrontée à une étude théorique à partir d'un modèle que nous avons récemment développé et qui prend en compte l'évolution de cette interphase en fonction du temps et les différents paramètres viscoélastiques. L'épaisseur de cette même interphase est reliée à son tour aux propriétés adhésives des systèmes multicouches.

Dans un second temps, l'influence de différents paramètres liés au procédé: (température, temps de contact dans le bloc de répartition, cisaillement, temps de séjour, aire interfaciale, débits et épaisseurs de chaque couche...) a été étudiée sur une machine semi industrielle de coextrusion des films. Des cartes de stabilité ont été établies en relation avec le rapport de viscosité, d'élasticité et d'épaisseur des différentes couches. L'étude expérimentale a été réalisée ainsi sur des écoulements à deux, trois ou cinq couches pour des configurations symétriques ou asymétriques. Pour les systèmes réactifs, les instabilités interfaciales sont atténuées, voire éliminées en fonction de l'interdiffusion et de la cinétique de réaction aux interfaces qui sont fonction à leur tour du temps de séjour et de la température dans le bloc de coextrusion et la filière. En revanche, les instabilités réapparaissent dans le cas des systèmes non réactifs. Enfin la présente étude montre qu'outre les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, la cinématique de l'écoulement (cisaillement - elongation) et l'épaisseur de chaque couche), le taux de réaction ou de compatibilisation à l'interface polymère/polymère a un rôle majeur qu'il faut prendre en considération.

Mots-clés : Rhéologie – Instabilités interfaciales- Coextrusion- Interdiffusion- réaction interfaciale – Multicouches – Interphase – Modélisation.

Laboratoire (s) de recherches : Ingénierie Matériaux Polymères/UMR#5223-INSA de Lyon

Directeur de thèse: Abderrahim Maazouz

Composition du jury : *Rapporteurs :* J.F. Agassant , R. Muller

Examineurs : P. Bourgin, M. Bousmina, C. Carrot

Directeur de thèse : A Maazouz