

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE THERMIQUE DE LA BULLE ET EFFET DES
PARAMÈTRES TECHNOLOGIQUES ET STRUCTURAUX
SUR LES PROPRIÉTÉS DES FILMS SOUFLÉS

SALAH YMMEL
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

JUIN 2004



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-97992-X

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-97992-X

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

**ÉTUDE THERMIQUE DE LA BULLE ET EFFET DES PARAMÈTRES
TECHNOLOGIQUES ET STRUCTURAUX SUR LES PROPRIÉTÉS DES
FILMS SOUFLÉS**

présenté par : YMMEL Salah

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. DUBOIS Charles, Ph.D, président

M. LAFLEUR Pierre G., Ph.D, membre et directeur de recherche

M. AJJI Abdellah, Ph.D, membre

REMERCIEMENTS

En premier lieu, j'aimerais remercier vivement mon directeur de recherche, M. Pierre G. Lafleur, pour m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche. Ses conseils et suggestions ont été d'un apport certain dans l'aboutissement de ce projet.

Je voudrais remercier Yunli Fung et Éric Gamache pour leur aide et leur contribution active.

Mes remerciements vont également à MM. Jacques Beausoleil et Robert Delisle pour leur soutien technique efficace et continu.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. Abdellah Ajji, pour m'avoir permis d'accéder aux laboratoires de l'Institut des Matériaux Industriels.

Je remercie tous mes collègues du groupe qui m'ont fourni aide et encouragements sans oublier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de ce projet.

Enfin, je remercie mon épouse pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension.

RÉSUMÉ

L'extrusion soufflage est le plus important procédé utilisé pour la fabrication de films minces de polymères, biaxialement orientés. Les films ont généralement une épaisseur allant de 10 à 200 μ m et sont principalement utilisés dans l'emballage et la plasticulture. Le polyéthylène, tout type confondu, détient la plus grande part du marché.

Dans l'extrusion soufflage, le refroidissement du polymère fondu, en produit solide, est considéré comme l'une des parties essentielles du procédé. Il joue un rôle clé sur la capacité de production et dans le transfert de la chaleur vers l'air ambiant. L'air de refroidissement gouverne, dans une large mesure, la vitesse de cristallisation et fige l'orientation des macromolécules. Ceci aura des conséquences sur la morphologie finale du film obtenu et donc sur les performances mécaniques et optiques du produit fini.

Ce travail est consacré à l'étude de la thermique de la bulle, d'une part, et à l'effet des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés optiques et mécaniques des films de PE (LDPE-1), d'autre part. Il est complété par une étude comparative basée sur l'effet de la structure moléculaire ainsi que de la composition de mélange de deux polyéthylènes (LDPE-1 avec LmPE appelé Mélange -1 et LDPE-2 avec BmPE dit Mélange-2).

L'évacuation de la chaleur de la bulle, dépend aussi bien du taux de refroidissement que de la géométrie de la bulle. La température calculée, par un modèle, en utilisant les données expérimentales recueillies, approche celle obtenue par la mesure mais l'écart persiste. L'élévation du coefficient de transfert thermique

par convection conduit à un rapprochement des valeurs théoriques et expérimentales. Une corrélation entre le coefficient de transfert thermique et la vitesse maximum réduite de refroidissement a été obtenue. Elle est indépendante de l'intensité de refroidissement. Elle a pour expression : $h_e = 29,5 \cdot (w_{red})^{1,5}$ avec un coefficient de corrélation de 0,81.

L'orientation moléculaire caractérisée par la biréfringence augmente avec le taux d'étirage (TUR) alors qu'elle diminue quand la ligne de figeage (FLH) ou le taux de gonflage (BUR) augmente. Un polyéthylène ayant une distribution des poids moléculaire (MDW) plus étroite présenterait une biréfringence plus faible. Une déviation positive de la biréfringence est obtenue dans le cas du Mélange-2 (mélange de LDPE-2 et de BmPE) .

La turbidité (haze) varie peu avec la FLH et BUR mais diminue, d'une manière significative, avec l'augmentation de TUR. La turbidité diminue avec la diminution de la largeur de la distribution moléculaire (MDW).

Le Mélange-1 montre une déviation négative en fonction du pourcentage en poids de LmPE, ce qui a pour effet d'améliorer la clarté des films par rapport aux films des polymères purs. Le Mélange-2 présente une loi d'additivité, ceci indique une miscibilité entre les deux polymères (entre LDPE-2 et BmPE).

Le taux de refroidissement n'a pas d'effet sur les propriétés en traction (résistance mécanique, déformation à la rupture et le module de Young). La résistance mécanique augmente légèrement, dans la direction MD, avec le TUR et le BUR. Elle varie selon le type de PE de manière suivante : $\sigma_r(\text{LDPE-2})_{MD} > \sigma_r(\text{LDPE-1})_{MD} > \sigma_r(\text{BmPE})_{MD}$.

La résistance mécanique et le module de Young, dans le sens MD, montrent une déviation positive en fonction du pourcentage de LmPE pour le cas du Mélange-1. Le mélange de LmPE et de LDPE-1 améliorerait la résistance mécanique.

La contrainte et la déformation à la rupture ainsi que le module de Young, dans les deux directions TD et MD, varient presque linéairement en fonction du pourcentage en BmPE dans le Mélange-2. Ce qui, de toute évidence, donne une confirmation de la miscibilité des deux polymères.

La résistance à l'impact des films augmente avec l'augmentation de FLH et du BUR mais elle diminue avec le TUR. Le BmPE montre une résistance remarquable à l'impact.

Les deux mélanges montrent une déviation négative en fonction de la composition. Cependant, elle est beaucoup plus faible dans la cas du Mélange-2.

L'augmentation du FLH entraîne une diminution de la résistance au déchirement dans la direction MD, alors que TUR et le BUR l'augmentent.

La résistance au déchirement des films issus des deux mélanges a été améliorée en toute proportion, dans le sens TD.

ABSTRACT

Film blowing extrusion is one of the most popular forming processes of the fabrication of the biaxial oriented thermoplastic films. The air cooling of the bubble in molten state to solid product is one of the essential parts of the film blowing process. The air flow around the film bubble plays an important role in heat transfer and consequently governs the crystallization process and freezes the chain orientation and so the final film performances. However, the change of the air cooling flow rate can cause the various bubble instabilities leading to the perturbation of the continuous production and to deteriorate the quality of the film. The main objective of this work is to study the transfer of heat from the bubble and evaluate the effects of process conditions on mechanical (tear resistance, dart impact) and optical properties (haze) of the end product. The effect of molecular structure and blend composition (blending between LDPE-1 and LmPE called Blend-1 and between LDPE-2 and BmPE is Blend-2) is also studied.

Heat lost from the bubble depends on the cooling rate and bubble shape. Temperature profile calculated from the model, using the experimental data obtained, agrees with that obtained experimentally. A rise of the heat transfer coefficient leads a good agreement between the theoretical and the experimental temperature profile data. To optimize the temperature calculation, a correlation between heat transfer coefficient and air cooling velocity is obtained using reduced velocity and has the following expression: $h_e = 29,5 \cdot (w_{red})^{1,5}$, with a correlation coefficient $R^2=0.81$.

Molecular orientation described by the birefringence increases with increasing take up ratio (TUR) and decreases with an increase in frost line height (FLH) or blow up ratio (BUR). Narrow molecular weight distribution (MWD) leads to weaker birefringence. Blend-2 shows a positive deviation of birefringence as function of BmPE composition.

No effect has been observed on the haze when FLH and BUR was changed, but it increases significantly with TUR. Narrow MWD decreases the haze. Negative deviation of haze is observed as a function of the composition of LmPE in the Blend-1. For the Blend-2, an additive behavior is observed as a function of composition of the blend.

Cooling rate has no effect on ultimate tensile properties. However, increase of both TUR and BUR improve the tensile strength slightly in MD direction. The MD tensile strength varies on molecular structure in the following order: $\sigma_r(\text{LDPE-2})_{\text{MD}} > \sigma_r(\text{LDPE-1})_{\text{MD}} > \sigma_r(\text{BmPE})_{\text{MD}}$. Blending LmPE with LDPE-1 leads to an increase of MD tensile strength while an additive behavior is observed for the Blend-2.

Dart impact strength increases with increase in both FLH and BUR but decreases with TUR. BmPE films shows remarkable dart impact strength compared to others. Negative deviation of dart impact is observed for both the blends (blend-1 and -2) however in the case of Blend-2, the deviation is weak.

The increase in FLH involves a diminution in tear strength, in MD direction, whereas both TUR and BUR increase it. The TD tear strength was improved in both blends for all compositions.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES FIGURES	xv
ABRÉVIATIONS	xix
SYMBOLES.....	xx
CHAPITRE 1. INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	4
2.1. Modélisation de la cinématique et la dynamique de la bulle	4
2.2. Le transfert de chaleur dans le procédé d'extrusion soufflage.....	9
2.3. Aérodynamique du refroidissement dans le procédé de soufflage	12
2.4. Relation procédé-structure-propriétés des films gonflés	16
2.4.1 Effet de la structure moléculaire sur la mise en forme	16
2.4.2. Structure et morphologie des films de PE gonflés.....	19
2.5 Propriétés physiques et mécaniques des films gonflés	22
2.5.1. Propriétés optiques.....	23
2.5.1.1. Anisotropie optique et biréfringence	23
2.5.1.2. La turbidité (Haze).....	24
2.5.2. Les propriétés mécaniques.....	26
2.5.2.1. Les propriétés mécaniques en tension (tensile properties)	26

2.5.2.2. Résistance à l'impact d'une masse tombante (Dart Drop Impact Strength).....	29
2.5.2.3. Résistance au déchirement (Tear resistance)	30
2.5.3. Étude des propriétés de films issus d'un mélange de Polyéthylènes.....	31
2.6. Objectifs de l'étude	33
CHAPITRE 3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE	35
3.1. Matériaux	35
3.1.1. Caractéristiques physiques et moléculaires des résines	35
3.1.2. Comportement rhéologique des résines étudiées	35
3.2. Fabrication de films par extrusion soufflage.....	37
3.3. Préparation des mélanges de polyéthylènes	37
3.4 Méthodes d'analyse.....	38
3.4.1. Détermination du profil de température.....	38
3.4.2. Mesure de la température à l'intérieur (au centre) de la bulle.....	38
3.4.3. Mesure de la vitesse de l'air de refroidissement.....	39
3.4.4. Mesure du rayon de la bulle	40
3.4.5. Mesure de l'épaisseur de la bulle.....	40
3.4.6. Mesure de la vitesse d'écoulement.....	41
3.5. Méthode d'estimation de la température de la bulle	42
3.5.1. Procédure de calcul de la température moyenne du film	45
3.6. Caractérisation des films solide	46
3.6.1. Mesure de la biréfringence off line.....	46
3.6.1.1. Principe.....	46
3.6.1.2. Dispositif de mesure	47

3.6.1.3. Méthode de mesure	48
3.6.2. La mesure de la turbidité (haze).....	48
3.6.3. La mesure de la résistance à l'impact.....	48
3.6.4. La mesure de la résistance au déchirement.....	49
3.6.5. Mesure des propriétés mécaniques en tension	50
CHAPITRE 4 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	51
4.1. Transfert thermique de la bulle.....	51
4.1.1. Détermination des profils de la vitesse de refroidissement.....	51
4.1.1.1. Effet du FLH sur la vitesse maximum et le coefficient de transfert..	53
4.1.1.2. Effet du BUR sur la vitesse maximum du courant d'air.....	55
4.1.1.3. Effet de TUR sur la vitesse maximum et sur le coefficient de transfert.....	57
4.1.2. Calcul de la température moyenne de la bulle	59
4.1.3. Étude de la sensibilité de la température au coefficient de transfert h_c	61
4.1.4. Détermination d'une corrélation analytique entre la vitesse maximum et le coefficient de transferts de chaleur.....	61
4.2. Etude de l'orientation des films solides	66
4.3. Étude de la turbidité des films de polyéthylènes (haze study)	71
4.4. Propriétés mécaniques ultimes	75
4.4.1. Les propriétés mécaniques en traction.....	75
4.4.2. Résistance à l'impact.....	90
4.4.3. Résistance au déchirement.....	94
CHAPITRE 5. CONCLUSION	100
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	106

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1. Caractéristiques physiques des résines utilisées	35
Tableau 4.1. Valeurs de la biréfringence et de la turbidité (%) pour des taux de gonflage (BUR) différents, des films de PEBD-1	68
Tableau 4.2. Valeurs de la biréfringence et de la turbidité (%), pour différents types de Polyéthylènes	69
Tableau 4.3. Valeurs des caractéristiques mécaniques ultimes des films LDPE-1, pour deux taux de gonflage différents (BUR).....	84
Tableau 4.4. Valeurs des caractéristiques mécaniques ultimes, pour différents PE..	84
Tableau 4.5. Valeurs de la résistance à l'impact pour les trois PE.....	92
Tableau 4.6. Valeurs de la résistance au déchirement, à différents BUR.....	97
Tableau 4.7. Valeurs de la résistance au déchirement pour les différents PE.....	98

LISTE DES FIGURES

Figure.1.1 Procédé de soufflage de gaine	4
Figure 2.1 Diagramme des facteurs dans le procédé d'extrusion gonflage	6
Figure 2.2 Modèle de cristallisation obtenue sous contrainte «Row structure» de Keller et Machin. (a) pour un niveau de contraintes élevé, (b) pour un faible niveau de contraintes.....	21
Figure 3.1 Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence, à 200°C.....	36
Figure 3.2 Anémomètre Laser Doppler	42
Figure 3.3 Représentation schématique de la bulle	44
Figure3.4 Dispositif de mesure de la biréfringence on-line ou off line.....	47
Figure 4.1 Profil de vitesse de l'air de refroidissement en fonction de la distance radiale, à TUR=40, BUR=1.5 : a) FLH=180mm, b) FLH=210mm et c) FLH=250mm	52
Figure 4.2 Variation de la vitesse maximum de refroidissement en fonction de la position axiale, à différents FLH. BUR=1.5 et TUR=40.....	54
Figure. 4.3 Variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la distance axiale, à différentes FLH.....	54
Figure.4.4 Variation de la vitesse maximum de refroidissement en fonction de la distance axiale, pour différents BUR. TUR=40 et FLH=210mm	56
Figure 4.5. Variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la distance axiale, à différentes BUR, TUR=40 et FLH-210mm	56
Figure 4.6 Variation de la vitesse maximum de refroidissement en fonction de la distance axiale, pour deux TUR différents.....	58

Figure 4.7 Variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la distance axiale, à différentes TUR, BUR=1.5 et FLH=180mm.....	58
Figure 4.8 Profils de températures obtenus par mesure, par infra rouge, et par calcul à l'aide du modèle (TUR=40, BUR=1.5), à différents FLH	60
Figure 4.9 Comparaison des températures mesurée, calculée et corrigée (TUR=40, BUR=1.5) : a) FLH=180mm, b) FLH=210mm et c) FLH=250mm.....	62
Figure.10 Variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la vitesse maximum de l'air de refroidissement, à différents FLH (TUR=40, BUR=1,5).....	64
Figure.11 Courbe de variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la vitesse réduite de l'air de refroidissement.....	65
Figure 4.12 Effet du refroidissement sur la biréfringence des films de LDPE-1 (TUR=40, BUR=1.5).....	67
Figure 4.13 Effet du taux d'étirage sur la biréfringence des films de LDPE-1 (FLH=180mm, BUR=1.5)	67
Figure 4.14 Variation de la biréfringence en fonction de la composition de LmPE dans le mélange-1 (TUR=40, BUR=1.5 et FLH=180mm)	70
Figure 4.15 Variation de la biréfringence en fonction de la composition de BmPE dans le mélange-2 (TUR=20, BUR=1.5 et FLH=180mm).....	70
Figure 4.16 Effet du taux de refroidissement (FLH) sur la turbidité des films de LDPE-1 (TUR=40, BUR=1.5)	72
Figure 4.17 Effet du taux d'étirage sur la turbidité des films de LDPE-1, (BUR=1.5 et FLH=180mm)	72
Figure 4.18 Variation de la turbidité en fonction de la composition du mélange-1, (TUR=40, BUR=1.5 et FLH=180mm)	74
Figure 4.19 Variation de la turbidité en fonction de la composition du mélange-2, (TUR=40, BUR=1.5 et FLH=180mm)	74
Figure 4.20a Courbe de traction charge-allongement de films de LDPE-1 (TUR=20, BUR=1.5 et FLH=180mm)	77
Figure 4.20b Courbe de traction charge –allongement, des films de LDPE-2 (TUR=20, BUR=1.5 et FLH=180mm)	77

Figure 4.20c Courbe de traction charge- allongement pour les films de LmPE (TUR=20, BUR=1.5 et FLH=180mm)	78
Figure 4.20d Courbe de traction charge-allongement, pour les films BmPE (TUR=20, BUR=1.5 et FLH=180mm)	78
Figure 4.20e Courbe de traction charge-allongement pour des films issus d'un mélange 50/50 de LDPE-1 et LmPE (TUR=20, BUR=1.5 et FLH=180mm).....	79
Figure 4.20f Courbe de traction charge-allongement de films issus du mélange 50/50 de BmPE et LDPE-2 (TUR=20, BUR=1.5 et FLH=180mm)	79
Figure 4.21 Effet de FLH sur les propriétés mécaniques en traction, des films de LDPE-1. (TUR=40, BUR=1.5). a) contrainte à la rupture, b) déformation à la rupture et c) Module de Young	81
Figure 4.22 Effet du taux d'étirage (TUR) sur les propriétés mécaniques en traction en fonction du des films de LDPE-1. (FLH=180 mm, BUR=1.5). a) contrainte à la rupture, b) déformation à la rupture et c) module de Young	83
Figure 4.23 Variation des propriétés mécaniques en tension en fonction de la composition du mélange-1. a) contrainte à la rupture, b) déformation à la rupture et c) module de Young.....	86
Figure 4.24 Variation des propriétés mécaniques en tension en fonction de la composition de BmPE dans le mélange-2. a) contrainte à la rupture, b) déformation à la rupture et c) module de Young	89
Figure 4.25 Effet du FLH sur la résistance à l'impact de films de LDPE-1. (TUR=40 et BUR=1.5)	91
Figure 4.26 Effet du TUR sur la résistance à l'impact de films de LDPE-1. (FLH=180mm et BUR=1.5).....	91
Figure 4.27 Variation de la résistance à l'impact en fonction de la composition de LmPE dans le mélange-1	93
Figure 4.28 Variation de la résistance à l'impact en fonction de la composition de BmPE dans le mélange-2	93
Figure 4.29 Effet du FLH sur la résistance déchirement des films de LDPE-1 (TUR=40 et BUR=1.5)	95

Figure 4.30 Effet du TUR sur la résistance au déchirement de films de LDPE-1 (FLH=180mm et BUR=1.5).....	95
Figure 4.31 Effet de la composition de LmPE sur la résistance au déchirement de films du mélange-1, (FLH=180mm TUR= 40 et BUR=1.5)	99
Figure 4.32 Effet du la composition de BmPE sur la résistance au déchirement de films du mélange-2. (FLH=180mm, TUR=20 et BUR=1.5)	99

ABRÉVIATIONS

BmPE	Polyéthylène branché polymérisé en présence d'un catalyseur au métallocène (Branched metallocene Polyethylene)
BUR	Taux de gonflage (Blow up ratio)
CPE	Polyéthylène polymérisé en présence du catalyseur à base de chrome (Chrome catalysed polyethylene)
FLH	Hauteur de la ligne de figeage (Frost line height)
HDPE	Polyéthylène haute densité (High density Polyethylene)
LCB	Ramifications à chaînes longues (long chain branching)
LDPE	Polyéthylène basse densité (Low density polyethylene)
LLDPE	Polyéthylène basse densité linéaire (linear low density polyethylene)
LmPE	Polyéthylène linéaire polymérisé en présence d'un catalyseur au métallocène (Linear metallocene polyethylene)
MD	Direction longitudinale (machine direction)
MWD	Distribution des masses moléculaires (Molecular weight distribution)
M_w	Masse moléculaire en poids (Molecular weight)
PE	Polyéthylène
TUR	Taux d'étirage (take up ratio)
SCB	ramifications à chaînes courtes (short chain branching)
TD	Direction transversale (transverse direction)
ZN-PE	Polyéthylène polymérisé en présence du catalyseur de Ziegler Natta (Z. Natta catalysed Polyethylene)

SYMBOLES

a, b, c	axes de la maille élémentaire
C_p	Chaleur spécifique (J/kg)
E	Module de Young (MPa)
ΔH_m	Enthalpie de fusion (J/kg)
Δn	Biréfringence
H_0	Épaisseur de l'entrefer de la filière (m)
$H(z)$	Épaisseur du film (de la bulle) (m)
h	Coefficient de transfert par convection (J/s.m ² .°C)
k	Conductivité (J/m. °C)
κ_B	Constante de Boltzmann
L_c	Largeur du plateau de cristallisation (m)
Q	Débit volumique (m ³ /s)
Q_m	Débit massique (kg/s)
R	Rayon de la bulle (m)
T	Température (°C)
v_z	Vitesse du fluide (de la bulle) (m/s)
w_z	vitesse de l'air de refroidissement (m/s)
z	Axe z
$\frac{dT}{dz}$	Gradient de température selon l'axe z

Symboles grecs

α	constante
β	constante
δ	déphasage optique (d)
ε	émissivité du polymère
ε_r	déformation à la rupture (%)
η	viscosité (Pa.s)
θ	angle d'inflation de la bulle (d)
λ	longueur d'onde (m)
ρ	densité du polymère (kg/m ³)
χ	Taux de cristallinité (%)
σ	Contrainte de traction (MPa)
σ_r	Contrainte à la rupture de traction (MPa)
τ	Contrainte de cisaillement (MPa)

CHAPITRE 1. INTRODUCTION

Le procédé d'extrusion soufflage est le plus important procédé utilisé pour la fabrication de films minces de polymères. La première application du procédé pour un polymère synthétique remonte à 1935 dans l'extrusion gonflage du polystyrène, destiné à l'isolation de câbles coaxiaux (Schoor et al., 1975). La première unité de production de films de polyéthylène gonflé a probablement vu le jour en 1939 aux États-Unis (Wagner, 1978). Aujourd'hui, le procédé est largement utilisé pour la fabrication de films minces biaxialement orientés, avec une épaisseur allant de 10 à 200 μm , utilisés principalement dans l'emballage et la plasticulture. Les polyoléfines et plus particulièrement les polyéthylènes détiennent la plus grande part du marché de l'emballage.

Dans le procédé d'extrusion gonflage (voir figure 1.1), le polymère, généralement une polyoléfine, passe à travers différentes zones de l'extrudeuse (alimentation, plastification et pompage). Arrivé à la tête de l'extrudeuse, le polymère fondu est forcé à travers une filière annulaire. Le polymère fondu sortant de la filière sous forme de tube (de gaine) est étiré vers le haut par un système d'étirage. De l'air est introduit par un trou percé au centre de la filière et permet de gonfler simultanément la gaine sous forme d'une bulle. Un anneau de refroidissement, placé juste au dessus de la filière, envoie un jet d'air turbulent afin de refroidir rapidement la bulle chaude encore fluide et la solidifier à une certaine hauteur de sortie de filière appelée hauteur de la ligne de figeage (FLH). A cette hauteur, l'étirage du film est supposé prendre fin car les changements de rayon de la bulle sont mineurs. La bulle devient ensuite essentiellement

de forme cylindrique. Au delà de la ligne de figeage, aucune déformation significative n'est observée. La bulle, ainsi gonflée et solidifiée, est aplatie en deux feuilles entre deux cylindres pinceurs. Les cylindres pinceurs sont entraînés par un moteur à vitesses variables générant une tension (force) axiale désirée pour tirer la bulle vers le haut. La pression de l'air à l'intérieur de la bulle est contrôlée par ajustement de l'air de gonflage. L'installation d'une unité d'extrusion soufflage peut opérer, le plus souvent, vers le haut et, très rarement, horizontalement ou vers le bas.

Les films minces obtenus sont biaxialement étirés. L'étirage dans la direction de la machine (MD) est provoqué par la force appliquée par les cylindres pinceurs. Le taux d'étirage dans la direction machine (TUR) est contrôlé par la vitesse des rouleaux pinceurs (V) et celle de sortie de filière du polymère fondu (V_0). Il est égal au rapport des deux vitesses ($TUR = V/V_0$). Tandis que l'étirage dans la direction transversale (TD) est dû au gonflage de la bulle provoqué par la surpression d'air emprisonné dans la bulle. Le taux de gonflage (BUR) est défini comme le rapport du diamètre de la bulle au diamètre de la filière ($BUR = R/R_0$).

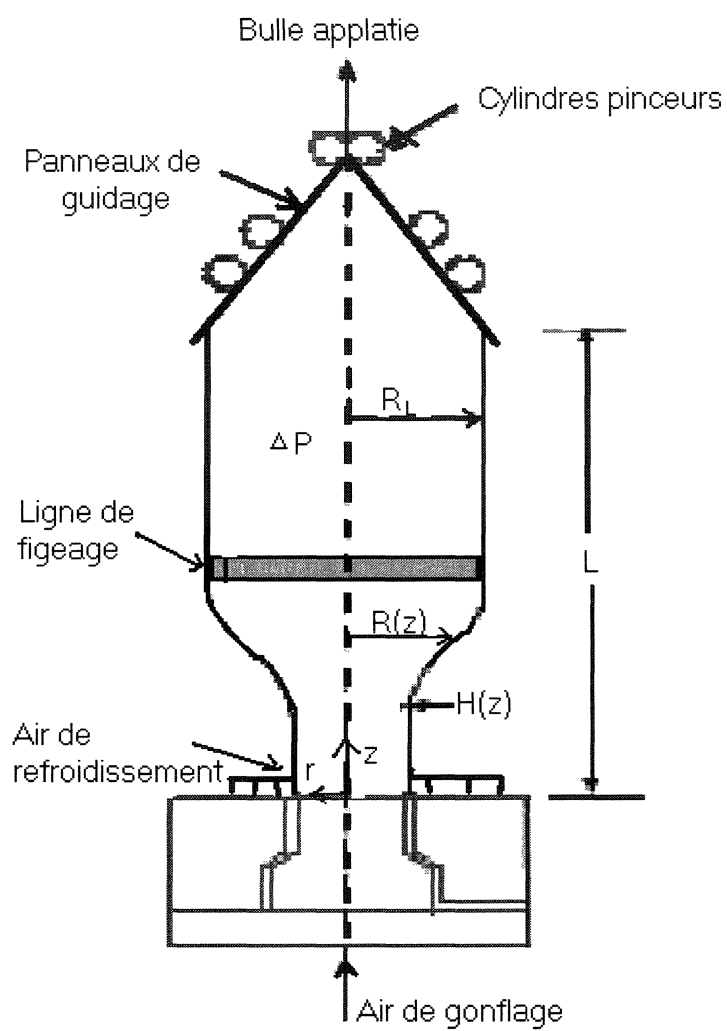


Figure.1.1 Procédé de soufflage de gaine

CHAPITRE 2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Modélisation de la cinématique et la dynamique de la bulle :

Malgré un nombre important d'études aussi bien expérimentales que théoriques consacrées au procédé d'extrusion soufflage, celui-ci continue à susciter l'intérêt de nombreux chercheurs. En effet, comme on peut le noter sur la figure 2.1, le procédé d'extrusion gonflage est très complexe et fortement affecté par différents facteurs interdépendants tels que la rhéologie du fluide, le transfert thermique ainsi que la cinématique de la bulle. Les propriétés des films dépendent des contraintes et des vitesses de déformation ainsi que de l'histoire thermique subies au cours du procédé.

L'optimisation de l'opération de soufflage de films nécessite une combinaison savante de différents paramètres que sont le débit massique, le taux de gonflage (BUR), le taux d'étirage (TUR) et la vitesse de refroidissement. L'utilisation de la simulation et la modélisation permet d'identifier les paramètres influents et minimiser le nombre d'expériences à effectuer, ce qui, en soit, minimise les coûts de production.

Les premières études effectuées par Pearson et Petrie (1970a et 1970b) constituent les bases théoriques du procédé d'extrusion gonflage. En se basant sur l'approximation de la théorie des membranes (l'épaisseur de celle-ci est très petite devant son rayon de courbure), ils ont obtenu les équations constitutives du modèle en coordonnées cartésiennes locales. Leur modèle suppose que le film gonflé est un fluide newtonien, incompressible et isotherme.

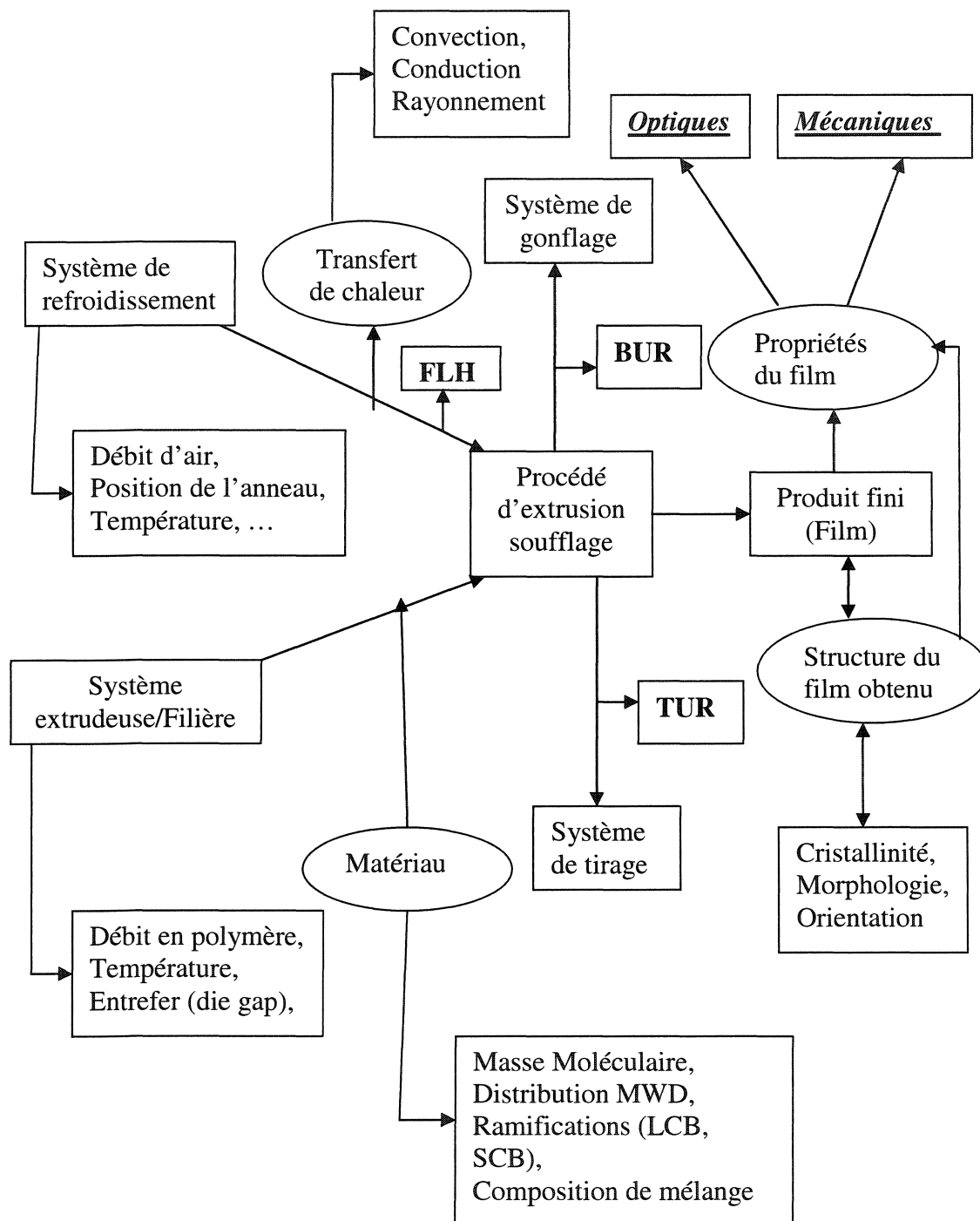


Figure 2.1: Diagramme des facteurs dans le procédé d'extrusion gonflage

Plus tard, ce modèle a été amélioré en considérant un fluide newtonien, non isotherme (Petrie, 1975a) dans lequel la viscosité varie avec la température. De son côté, Wagner (1976a) a élaboré un modèle dans lequel il a considéré deux types de fluides; l'un est newtonien, non isotherme et purement élastique et un autre est un fluide de Maxwell. Les résultats expérimentaux obtenus dans les deux cas ont une bonne concordance avec la prédiction théorique du rayon de la bulle $R(z)$. Cependant la pression d'inflation et la force d'étirage ont été surestimées. Parallèlement à ces travaux, Han et Park (1975a) ont effectuée une étude expérimentale de l'extrusion gonflage pour rendre compte du comportement «élongationnel» des polymères viscoélastiques à l'état fondu. Han et Park (1975b) ont ensuite établi un modèle théorique simulant un fluide non isotherme obéissant à la loi de puissance (un modèle de Newton généralisé). La force de tirage et la pression dans la bulle ont été ajustés pour approcher les valeurs expérimentales du rayon et de l'épaisseur.

Gupta (1982), dans son étude de gonflage du PS, a introduit la nature viscoélastique du fluide pour tenir compte des effets de température. Ses calculs cinématiques de la bulle et de la contrainte axiale sont en accord avec les données expérimentales. Cependant, des déviations apparaissent pour la contrainte dans la direction transversale.

De son côté, Fischer (1983) a utilisé les profils de température et de déformation, mesurées, pour calculer les contraintes longitudinale et transversale, par le modèle de Wagner. Les résultats obtenus sous estiment les valeurs expérimentales.

Luo et Taner (1985) ont élargi le modèle de Petrie dans lequel ils ont considérés un fluide viscoélastique, non isotherme. Pour cela, ils ont appliqué les modèles de Maxwell modifié (Upper Convected Maxwell Model) et de Leonov. Si les résultats générés à l'aide du modèle de Leonov paraissent irréalistes, le modèle de Maxwell lui, donne des résultats plutôt satisfaisants.

Cain et Denn (1988) quant à eux, ont déterminé les profils de déformation et de température, pour les fluides de Newton, de Maxwell et de Marrucci. Cependant, la résolution des équations laisse apparaître des instabilités numériques.

La plupart des modèles cités jusqu'ici sont valides de la sortie de filière à la ligne de figeage. Cao et Campbell (1990), ont proposé un modèle constitutif qui a permis une simulation de la filière jusqu'aux cylindres pinceurs. Pour ce faire, ils ont introduit un concept dit de transition élasto-plastique dans lequel le polymère est considéré un fluide viscoélastique (modèle de Maxwell) au dessous de la ligne de figeage et un solide élastique (modèle de Hooke modifié) au dessus de la ligne de figeage jusqu'aux cylindres pinceurs. Plus tard, Pontaza et Reddy (2000) ont proposé, pour ce modèle, une solution numérique en appliquant la méthode de Range-Kutta du second ordre. Les résultats obtenus sont jugés ``stables et réalistes``.

Alaie et Papanastasiou (1993) ont modélisé le diamètre de la bulle, les profils de vitesses et de contraintes en développement. Ils ont proposé un modèle constitutif, non linéaire, qui prend en compte les effets de cisaillement subit par le fluide (matériau) dans la filière. L'analyse intégrale non linéaire inclut tous les paramètres et conditions de mise en forme tels que la viscoélasticité non isotherme, le spectre de temps de

relaxation, l'effet de cisaillement,... Les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec les données expérimentales publiées par Gupta en 1980.

Tas (1994) a utilisé 4 équations constitutives différentes pour décrire les contraintes agissantes sur la bulle. Il s'agit des modèles de Wagner, de Leonov, de Giesekus et de Phan Tien et Tanner (PTT). Parallèlement, les contraintes ont également été déterminées expérimentalement, par de mesures indirectes. Le modèle PTT semble prédire correctement les résultats expérimentaux, particulièrement les contraintes dans la direction machine (MD).

De leur côté Ghaneh-Fard et al. (1996b) ont utilisé une mesure directe (on-line) de la biréfringence pour déterminer le champ des contraintes, en appliquant la loi des contraintes optiques. Ils ont, par ailleurs, noté que la valeur de la biréfringence est très faible dans la zone fluide et elle augmente rapidement dès que la cristallisation commence.

Pour prédire les propriétés des films de polyéthylène gonflés, Kuijk et al. (1999) ont élaboré un modèle rhéologique capable de donner une bonne compréhension de la relation entre le type de polymère, les paramètres de la machine et les propriétés des films gonflés. Les contraintes au niveau de la ligne de figeage auraient été le paramètre clé. Le modèle, de Phan Thien et Tanner (PTT), a été choisi comme modèle rhéologique constitutif pour calculer les contraintes en fonction de la distance axiale. Les propriétés mécaniques mesurées, des films de PE et de mélanges de PE, ont été reliées avec les paramètres comme la contrainte, à la ligne de figeage, dans les directions machine et

transversale, la densité, le taux d'étirage (TUR), le taux de gonflage (BUR) en utilisant des régressions multiples. Les relations obtenues conduisent à de bons résultats prédits.

Pour simuler le procédé de soufflage de films, Doufas et al. (2001) ont introduit le modèle dit à deux phases microstructurales, qu'ils ont développé initialement pour l'écoulement de polymères fondus. Ce modèle permet de quantifier le comportement rhéologique de la phase amorphe (le polymère fondu) et de la phase cristalline en associant la déformation du fluide avec la cristallisation. Pour simplifier les calculs, ils ont utilisé une approximation «quasicylindrique» dans l'équation du bilan de quantité de mouvement, en négligeant l'effet de courbure dans la direction axiale ($\cos\theta = 1$). Ce modèle permet de localiser la ligne de figeage et les contraintes dans cette zone.

Muslet et Kamal (2003) ont présenté une simulation du procédé d'extrusion soufflage, en utilisant les modèles constitutifs avec l'incorporation de l'effet de cristallisation. Le modèle de PTT est utilisé pour la région où le polymère est fondu alors que l'équation Néo-Hookeenne pour la zone solide. La simulation a permis de prédire le diamètre, la distribution de température, la cristallinité et l'orientation moléculaire. Les résultats de la simulation comparés avec ceux publiés dans la littérature sont concordants.

2.2. Le transfert de chaleur dans le procédé d'extrusion soufflage :

Petrie (1974, 1975b) et Han (1975c) ont été les premiers à rendre compte des conditions non isothermes du procédé d'extrusion soufflage. Les deux auteurs ont effectué un bilan d'énergie au cours du refroidissement de la bulle en formation. Ils ont

considéré le film émergeant de la filière, sous forme de tube, puis gonflé comme une bulle continue. La température de ce film est fonction de la distance axiale (z) et diminue le long de la direction machine. Le calcul de cette température nécessite la résolution de l'équation différentielle de l'énergie suivante :

$$\rho C_p H(z) v(z) \cos\theta \frac{dT(z)}{dz} = - [h(z) (T(z) - T_c) + \varepsilon \kappa_B (T^4(z) - T_a^4)]$$

Où : T(z) est la température du film,

T_c et T_a : les températures de l'air de refroidissement et ambiante,

v : la vitesse d'écoulement du film fluide, H : l'épaisseur du film,

C_p est la chaleur spécifique,

ε : l'émissivité du film polymère,

k_B : la constante de Boltzmann

h : le coefficient de transfert de chaleur.

Dans l'équation ci-dessus, le coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur de la bulle a été ignoré. Le mécanisme dominant considéré a été le refroidissement par la convection forcée extérieure. Dans son rapport, Petrie (1974) a estimé que le refroidissement radiatif est responsable de 20% environ de la chaleur totale évacuée dont l'émissivité a été prise entre 0.4 et 0.6. Il est nécessaire de déterminer l'évolution du coefficient de transfert par convection en fonction de la géométrie de la bulle, du débit d'air de refroidissement et de la position axiale pour simuler adéquatement les effets

thermiques du procédé d'extrusion soufflage. Nous reviendrons sur ce problème dans le refroidissement de la bulle.

Kanai et White (1984), Yamane et White (1987) ont introduit, dans l'équation d'énergie, un terme qui prend en compte la chaleur latente de cristallisation du polymère. De cette manière, il est possible d'estimer la vitesse de cristallisation des polyéthylènes utilisés dans cette étude. L'équation d'énergie proposée s'écrit comme suit :

$$\rho C_p Q \cos\theta \frac{dT(z)}{dz} = -2\pi R [h(z) (T(z) - T_c) + \varepsilon^* \kappa_B^* (T^4(z) - T_a^4)] + Q \Delta H_f \cos\theta \frac{d\chi}{dz}$$

Pour rendre compte de l'effet de la température, Luo et Tanner (1987), et Cain et Denn (1988), ont avancé une équation d'énergie dans laquelle ils ont introduit un terme pour l'énergie dissipée ($\tau : \nabla \mathbf{v}$) (ce terme est très souvent négligé).

Dans une étude sur les polymères cristallins, Campbell et Cao (1987) ont utilisé un modèle à deux phases incorporant la viscoplasticité et l'évolution de la cristallisation à travers l'épaisseur du polymère fondu. Ils ont rapporté que la cristallisation commence à la surface extérieure pour continuer dans l'épaisseur. Ce qui explique l'existence d'un gradient de température à travers l'épaisseur. Ce gradient a été estimé entre 15 et 20°C (Campbell et al, 1999). Dans leur simulation à deux phases, ils ont proposé le modèle de Maxwell modifié pour décrire la phase amorphe (ou l'état fondu) et le modèle élasto-plastique pour la déformation de la phase cristalline (l'état solide) (Ashok et Campbell, 1992).

Stasiek (2000) a présenté une revue mathématique du transfert de chaleur dans le film gonflé multicouche. Dans son analyse, il a considéré aussi bien l'énergie transférée par conduction, par convection et par rayonnement que la chaleur générée par cristallisation et par dissipation visqueuse. Néanmoins, les résultats concrets de la simulation n'ont pas été présentés.

Doufas et al. (1999, 2001) ont proposé un modèle à deux phases microstructurales avec écoulement induisant la cristallisation (two-phase microstructural flow-induced crystallization). Dans cette étude, les simulations avancées combinent les effets de cristallisation induite par l'écoulement, la viscoélasticité et le refroidissement. L'équation constitutive de l'énergie proposée englobe les effets de cristallisation ($Q\Delta H_f$

$$\frac{d\chi}{dz}) \text{ et de dissipation } (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) \text{ et s'écrit :}$$

$$\rho C_p \frac{dT(z)}{dz} = -\frac{2\pi R}{Q} [h_c(z) (T(z) - T_c) + \varepsilon^* \kappa_B^* (T^4(z) - T_a^4)] + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} + \rho \Delta H_f \frac{d\chi}{dz}$$

Plus récemment, Gamache et al. (2003) ont proposé un modèle pour l'étude thermique d'une bulle à deux couches, dans lequel ils ont tenu compte de la chaleur latente de cristallisation et du refroidissement intérieur. Le cas limite permet de réduire l'équation pour une simple couche.

2.3. Aérodynamique du refroidissement dans le procédé de soufflage :

Il est bien connu, dans l'industrie d'extrusion du film gonflé, que la dynamique du refroidissement (design de l'anneau et l'intensité d'écoulement de l'air de refroidissement) est l'une des parties essentielles du procédé. A travers l'anneau de

refroidissement, un jet d'air turbulent est dirigé contre la bulle de polymère, encore à l'état fondu, pour la refroidir. Dans de conditions idéales, le transfert de la chaleur pourrait être calculé par des équations de bilan. Cependant, comme les conditions sont loin d'être idéales, on introduit le coefficient de transfert de chaleur. Il est connu que le coefficient de transfert de chaleur est fonction de la vitesse de l'air de refroidissement, de la distance axiale et de la géométrie de la bulle (Nagarian, 1995). Des corrélations, reliant le coefficient de transfert et la vitesse de l'air de refroidissement, ont été régulièrement proposée dans la littérature.

Une relation reliant le coefficient de transfert et la vitesse de l'air de refroidissement a été établie (Zappenfled, 1971) et a pour expression :

$$h = 7.11(w_{\max})^{0.78}$$

Petrie (1974) proposa une corrélation liant le coefficient de transfert h à la vitesse de l'air de refroidissement par l'expression suivante:

$$h = 4(w_{\max})^{1.5}$$

où $w_{\max}$ est la vitesse maximum de l'air de refroidissement, dépendant de la distance axiale z . La vitesse $w_{\max}$ est reliée à z par l'expression suivante : $w_{\max} = K_2(z)^{-0.75}$ où K_2 dépend du débit volumique de l'air.

Pour calculer la chaleur évacuée par le refroidissement de la bulle, Menges et Predöhl (1975) ont, pour leur part, proposé une relation entre le coefficient de transfert de chaleur et la vitesse de l'air comme suit :

$$h = 3.3(w_{\max})^{1.5}$$

Kanai et White (1984), dans leur étude sur l'effet de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation, ont proposé le modèle dans lequel le coefficient de transfert de chaleur est calculé en utilisant les variables adimensionnelles. Ils ont ainsi relié le coefficient de transfert au nombre de Reynolds :

$$h = 0.043 * k_{air} (Re)^{0.78} / L$$

Au dessus de la ligne de figeage, ils ont adopté la relation suivante : $h = 2.5(w_{max})^{1.6}$

Les différentes études ont jusqu'ici examiné le transfert de chaleur d'une manière plutôt semi empirique sans prendre en considération le phénomène de transport. Campbell et al. (1992), dans leur étude, ont introduit une analyse aérodynamique complète (ils ont effectué les bilans de masse et d'énergie) de l'air de refroidissement, en supposant que un jet d'air laminaire et axisymétrique. Dans leur analyse, ils ont utilisé la méthode des superpositions des fonctions de courant. Cependant, la valeur élevée du nombre de Reynolds définit plutôt un régime turbulent. Nagarajan et Campbell (1995) ont proposé une procédure expérimentale pour la détermination du coefficient de transfert thermique. Pour cela, ils ont construit une forme de bulle, rigide, en aluminium sur laquelle est fixée des capteurs de mesure du coefficient de transfert de la chaleur. Récemment, Campbell et al. (2003) ont publié un article dans lequel ils ont développé un modèle simple pour décrire le transfert thermique.

Pour optimiser le système de refroidissement dans le procédé d'extrusion soufflage, Feron et al.(1997a, 1997b) ont utilisé la méthode des éléments finis pour résoudre les équations d'écoulement turbulent de l'air et le transfert de chaleur. Les effets de différents paramètres (le débit massique, la température et la vitesse de l'air

ainsi que l'angle d'attaque) ont été considérés. Le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ a été appliqué. Les résultats ont montré que la géométrie de la bulle et l'angle d'attaque sont responsables des vortex qui se créent. Cependant, ils n'ont pas rendu compte de l'effet de l'air de refroidissement sur la bulle en formation.

Akaike et al.(1999) ont consacré une étude à l'effet de l'air de refroidissement sur le transfert thermique et la pression de l'air autour de la bulle. Considérant le jet d'air, sortant de l'anneau de refroidissement simple, comme un fluide ayant un nombre de Reynolds élevé, la simulation pour la prédiction de la vitesse et la température a été effectuée à l'aide du modèle d'écoulement turbulent $k-\varepsilon$.

Sidiropoulos et Vlachopoulos ont publié une série d'articles consacrée à la simulation du système de refroidissement dans le procédé d'extrusion gonflage de films. Dans leur étude de l'aérodynamique du refroidissement (Sidiropoulos, 1999), une simulation numérique de l'écoulement turbulent d'un jet d'air à différents angles a été effectuée. Le tracé, des lignes de courants, et les coefficients de transfert de chaleur ont été déterminés par la résolution des équations de conservation, à l'aide d'un logiciel commercial «FLUENT» qui utilise la méthode de volumes finis. Le modèle d'écoulement turbulent $k-\varepsilon$ a été utilisé. Plus tard (Sidiropoulos, 2000), utilisant le même modèle d'écoulement turbulent $k-\varepsilon$ et le logiciel FLUENT, les effets de Venturi et de Coanda dans le refroidissement de films ont été étudiés. Ces deux phénomènes dépendent fortement de la configuration géométrique de l'anneau et du jet d'air. Les résultats numériques montrent que ces deux effets ont une influence significative sur la stabilité de la bulle, la cadence de production ainsi que sur les propriétés finales du film

obtenu. Récemment, dans une étude de l'effet de l'ajustement (position des lèvres) de l'anneau de refroidissement (Sidiropoulos, 2002), ils ont rapporté que le coefficient de transfert de chaleur est affecté par cet ajustement. Ils ont, par ailleurs, montré, à travers une simulation, qu'il existe un gradient de température à travers l'épaisseur.

2.4. Relation procédé-structure-propriétés des films gonflés :

Le procédé de soufflage de gaine est caractérisé par la formation d'une morphologie causée par les processus de cristallisation et d'orientation, sous contraintes, des macromolécules. La caractérisation morphologique des films est d'une importance majeure pour bien comprendre la relation Procédé-Structure-Propriété (Lu et al., 2000). Dépendant de la rhéologie du polymère, de la vitesse de tirage, de la vitesse de gonflage et des conditions de refroidissement, il se développe dans le film un niveau spécifique d'orientation et de cristallisation, sous contrainte, qui détermine la morphologie. En fait, la morphologie contrôle les propriétés physiques et optiques ultimes du film obtenu (Ghaneh-Fard et al., 1996).

2.4.1. Effet de la structure moléculaire sur la mise en forme :

Il a été rapporté que la structure moléculaire du polyéthylène peut affecter notablement la mise en forme, la structure et la morphologie ainsi que les propriétés finales des films gonflés (Patel et al., 1994).

Il existe quatre types de polyéthylène obtenus sous différentes conditions de polymérisation. Ce sont le polyéthylène basse densité (LDPE), le polyéthylène haute

densité (HDPE), le polyéthylène linéaire de Ziegler-Natta (ZN-LLDPE) et récemment le polyéthylène catalysé par un métallocène (mPE). Ils se distinguent par leur structure moléculaire et leurs propriétés. Ces différences sont contrôlées par (Tas, 1994) :

- la quantité de courtes chaînes de ramification (SCB) et leur répartition,
- la quantité de longues chaînes de ramification (LCB) et leur répartition,
- le poids moléculaire (M_w),
- Distribution des poids moléculaires (MWD).

En effet, pour tous les polyéthylènes, ces paramètres moléculaires gouvernent leur mise en forme (la facilité de mise en œuvre, la stabilité de la bulle, rupture de fusion,...). Comme il a été noté qu'une masse moléculaire (M_w) élevée ou une distribution (MWD) étroite rendent la mise en forme difficile mais conduisent à de films de meilleures propriétés (Mills, 1997). Kwack et Han (1983) ont remarqué qu'un faible degré de ramification à longues chaînes (LCB) diminue la viscosité élongationnelle et facilite la transformation de la résine. Cependant, ils ont noté que la résistance de traction dans les directions machine et transversale est plus uniforme et plus élevée pour le LLDPE, comparé au LDPE, car dépourvu de longues chaînes de ramification (LCB). En étudiant les films gonflés de deux résines de HDPE, Yu et Whites (1996), ont observé une différence dans leur morphologie. La résine caractérisée par une étroite MWD présente un empilement lamellaire, alors que la résine avec une distribution large a une structure fibrillaire. Chai et Osmont (2000), dans leur étude de l'influence de la distribution des masses moléculaires (MWD) dans le cas du polyéthylène linéaire, ont montré que la résistance des films à l'impact augmente quand la distribution est plus étroite. Dans ce

cas, le matériau est plus sensible aux conditions de mise en forme. Sukadia (1998), pour sa part, a étudié trois types de PE obtenus par polymérisation catalysée, par un catalyseur à base du Chrome (CPE) pour le premier, caractérisé par un poids moléculaire élevé, une distribution MWD large et un faible taux de ramifications (LCB). Le deuxième est un Ziegler-Natta (ZN-PE), avec une distribution étroite et ne contient pas de ramifications LCB et le troisième est une résine métallocène (mPE) de MWD plus étroite que celle de la résine Z-Natta mais peut contenir des LCB. Le CPE montre une grande facilité de mise en forme et excellente stabilité de la bulle, un haut débit, et de faible pression d'extrusion. Autrement dit un large domaine de transformation. Le ZN-PE a un domaine de mise en œuvre intermédiaire alors que mPE présente un domaine de transformation plutôt étroit. Cependant, les propriétés optiques sont très mauvaises (la turbidité (haze) est élevée) pour le CPE. Par contre, elles sont bonnes pour le ZN-PE et excellentes pour le mPE (très faible turbidité). La résistance à l'impact diminue de mPE à ZN-PE à CPE. Debbaut et al. (1998), ont rapporté que les ramifications à chaînes longues (LCB) affectent le comportement rhéologique alors que les courtes chaînes influencent les propriétés optiques.

Bin Wadud et Baird (1999) ont étudié les propriétés rhéologiques de trois mPE de différentes structures moléculaires; l'un est dépourvu de LCB alors que les deux autres se distinguent par le taux de LCB. Ils ont noté que la viscosité en cisaillement est plus élevée pour les mPE branchés.

Pour étudier l'effet de l'architecture moléculaire du polyéthylène sur la texture et les propriétés mécaniques des films gonflés, Guichon et al.(2002) ont choisi trois types de

PE : LDPE, LLDPE et mPE. Ils ont remarqué que la résistance à la pénétration d'une aiguille (puncture resistance) diminue dans l'ordre suivant : mPE, LLDPE et LDPE. La résistance au déchirement augmente dans le même ordre et du point de vue morphologique, l'anisotropie augmente également dans le même ordre.

2.4.2. Structure et morphologie des films de PE gonflés :

L'investigation sur la structure de films de polyéthylènes gonflés a fait l'objet d'une grande attention depuis de longues années et continue de susciter encore beaucoup d'intérêt, tellement certaines caractéristiques structurales et certains comportements physiques restent encore incompris (Zhang et al., 2004).

Holmes et Palmer (1953) ont clairement noté, sur les clichés de rayons X sur tous les films de polyéthylène, l'axe cristallin unitaire **a** est orienté dans la direction machine, alors que les axes **b** et **c** sont orientés aléatoirement. Ces résultats sont confirmés par Aggarwal et al.(1955) qui ont abouti aux mêmes observations.

Au cours de la cristallisation, sous agitation, en solution de UHMW-PE, Pennings (1967) a relevé des observations qui l'on conduit à proposer un modèle de structure dit de Shish-Kebab, dont les chaînes sont hautement orientées dans la direction de l'écoulement et forme le noyau central (shish) et le repliement lamellaire des chaînes se développe dans la direction perpendiculaire (kebab).

Parallèlement, Machin et Keller (1967) ont proposé un modèle plus complet dit de structure en rangées «row structure» qui prend en compte la cristallisation par suite d'orientation des chaînes. Ils distinguent entre un polymère cristallisé sous contraintes

élevées et un autre à faibles contraintes. Sous contraintes élevées, on obtient la morphologie Machin/Keller II ou **c**- texture (figure 2.2a). Un empilement de lamelles est formé dans la direction normale à la contrainte (développement lamellaire radial) sans qu'il y ait déformation (torsion) des lamelles. Sous un niveau de contraintes plutôt faible, il se forme la morphologie dite Machin/Keller I ou **a**-texture (figure 2.2b). Dans cette structure, les lamelles se développent latéralement sous forme d'un ruban tordu, dans la direction parallèle à l'axe **b** et une orientation préférentielle de l'axe **a**. La morphologie I est la plus observée dans les films de PE gonflés.

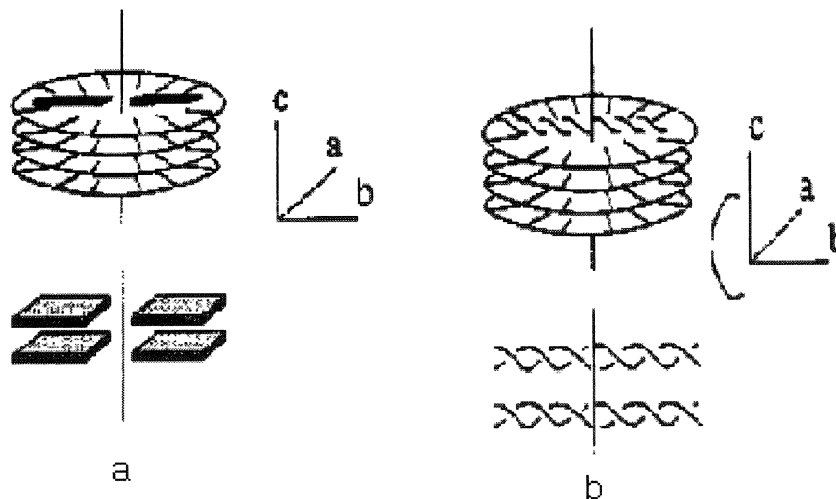


Figure 2.2 Modèle de cristallisation obtenue sous contrainte «Row structure» de Keller et Machin. (a) pour un niveau de contraintes élevé, (b) pour un faible niveau de contraintes.

Choi et al.(1982) ont étudié l'orientation et la morphologie de films de PEHD gonflés, par rayons X et par biréfringence, et ont noté la présence de blocs de lamelles empilées avec une texture en forme de ruban tordu.

Kwack et al.(1988) ont suivi le développement de la structure cristalline des films de LDPE et de LLDPE, au cours du procédé de soufflage. Ils ont utilisé le rapport des contraintes biaxiales S_{11f} / S_{33f} . Quand ce rapport est supérieur à 1, la contrainte principale S_{11f} joue un rôle dominant dans l'orientation des axes cristallins, la texture cristalline et dans la formation de molécules liens (tie molecules).

Fruitwala et Shirodkar (1994) ont étudié les structures de films LLDPE et HMW-HDPE, en utilisant les techniques de diffraction de rayons X à grands angles(WAXS) et de microscopie électronique à balayage (MEB). Leurs observations confirment le modèle de Keller. Dans le cas de HMW-HDPE, la structure c est prédominante alors que pour le LLDPE la structure (a) est plus présente.

Bulwinkel et al. (2001) ont consacré leurs efforts à l'étude de la cristallisation du LLDPE durant le procédé d'extrusion soufflage. Pour cela, ils ont utilisé la diffraction de rayons X à petits angles (SAXS), en direct (on line). Une structure sphérolitique non déformée est formée quand le niveau de contraintes est faible.

Lu, Sue et Rieker (2000) pour établir la relation entre la morphologie et les propriétés mécaniques, ont étudiés deux films de LLDPE gonflés sous des conditions différentes, par la diffraction des RX (SAXS), la microscopie (MEB), la spectroscopie IR dichroïque et la calorimétrie différentielle (DSC). Ils ont suggéré de modifier le modèle de Keller et Machin. Ils ont noté, par ailleurs, que la torsion des lamelles n'est

pas nécessaire pour la formation de la texture (a). Complétant leur étude sur les films de HDPE gonflés (2001), ils ont observé une structure cristalline double et orientée, l'une est un empilement lamellaire le long de la direction machine alors que la seconde dans la direction transversale. Krishnaswamy (2001) a également parlé de deux populations distinctes d'empilement lamellaire pour les films de HMW-HDPE.

Godshall and coll. (2003) font état de structures en rangées orthogonales (orthogonal row structures) dans tous les échantillons analysés. Le taux de cristaux orientés dans la direction machine par rapport à la direction transversale dépend fortement de FLH et du niveau de contraintes.

Récemment, Zhang et al. (2004) ont publié un article se rapportant à la structure orientée et à l'anisotropie de différents films de PE gonflés. Une différence significative entre les morphologies a été trouvée. Ainsi, pour le HDPE, à TUR moyen, ils ont observé une structure rangée (row nucleated structure) sans déformation des lamelles. Les films de LDPE, étirés à TUR élevé, développent une structure rangée (row nucleated) avec torsion de lamelle alors que les films de LLDPE montrent une superstructure sphérolitique.

2.5. Propriétés physiques et mécaniques des films gonflés :

Il est bien établi, aujourd'hui, que l'orientation moléculaire et la structure cristalline, des films de PE fabriqués, influencent très fortement leurs propriétés physiques et mécaniques. Dans les polymères semi- cristallins, l'orientation moléculaire

des cristallites et des régions amorphes sont d'importance égale pour obtenir des films avec des propriétés physique et mécaniques désirées (Kwack et al., 1988).

2.5.1. Propriétés optiques :

2.5.1.1. Anisotropie optique et biréfringence :

La mesure de l'anisotropie optique est une méthode simple et très exploitée pour étudier l'orientation des chaînes polymères. L'orientation, d'un matériau donné, dépend de ses propriétés optiques. De nombreuses techniques ont été utilisées pour mesurer l'orientation dans les polymères. On peut citer par exemple les spectroscopies IR dichroïque, la spectroscopie Raman, les diffractions de rayons X aux petits angles (SAXS) et à grands angles (WAXS), les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET), le retrait et la biréfringence ...etc. La biréfringence a l'avantage d'être une méthode simple et rapide. Néanmoins, elle mesure l'orientation moléculaire totale du matériau (elle ne distingue pas entre l'orientation dans la phase cristalline et amorphe). La biréfringence des films de polymères est généralement mesurée par les techniques dites de transmission et de compensation et plus rarement par réfractométrie et microscopie d'interférences (Ward, 1975). Beaucoup de chercheurs ont utilisé la biréfringence pour rendre compte de l'orientation moléculaire des polymères. Ashizawa et al (1984) ont étudié l'orientation de films de polyéthylène gonflés et ont obtenu une valeur positive indiquant une magnitude élevée dans la direction machine. Par contre, Haber et Kamal (1987) ont trouvé une biréfringence négative pour la plupart des polyéthylènes étudiés. Ghaneh Fard et al. (1996a) ont utilisé la biréfringence en

transmission en direct (online) pour établir le niveau des contraintes dans la zone fondue de la gaine gonflée. Plus tard (1999), il a noté que la biréfringence, dans le plan, des films de LLDPE augmente avec le taux d'étirage jusqu'à un maximum pour diminuer ensuite, jusqu'à de valeurs négatives. Ajji et al.(1998) ont proposé une méthode de mesure de la biréfringence absolue, en utilisant un faisceau à deux rayons incidents multi ondes. Yu et Wilkes (1996) ont utilisé plusieurs méthodes pour étudier l'orientation moléculaire dans les films HDPE gonflés. À l'aide de la biréfringence et la spectroscopie FTIR dichroïque, ils ont noté que l'orientation dans la phase amorphe est faible et que la biréfringence mesurée dépend principalement de la phase cristalline. Russo (2001) a proposé une méthode alternative pour déterminer la biréfringence de films orientés, en utilisant trois faisceaux lumineux laser de différentes longueurs d'onde et d'un compensateur inclinant.

2.5.2. La turbidité (Haze) :

Les propriétés optiques telles la turbidité et la clarté sont d'une grande importance dans l'industrie du film de polyéthylène tellement la commercialité du produit en dépend.

La turbidité (haze) est causée par la diffraction de la lumière due à des irrégularités de surface. Ces irrégularités de surface sont une conséquence de deux mécanismes principaux; la rugosité d'extrusion et la rugosité de cristallisation. La rugosité d'extrusion est attribuée aux effets d'écoulement élastique du polymère fondu générés à la sortie de la filière. La turbidité, des films de PE gonflés, dépend de la

structure moléculaire du matériau mais aussi des conditions de mise en forme. Han et Kwack (1983) ont attribué la différence dans la turbidité, des trois échantillons étudiés, à la différence de leur degré de ramification. Ils ont noté que la turbidité augmente avec le degré de ramification, qui trouverait son origine dans les irrégularités de surface.

Larena et Pinto (1993) ont étudié l'effet de la régularité de surface et la cristallinité sur la diffraction de lumière de films de PE gonflés. Ils ont montré que les deux paramètres affectent la diffraction de la lumière mais la topographie de surface joue un rôle majeur dans la turbidité.

Smith et al. (1996) ont utilisé la microscopie à force atomique (AFM) pour examiner les surfaces intérieure et extérieure de films de PE gonflés. Ils ont relié la turbidité, la rugosité de surface et la morphologie. Ils ont noté une turbidité plus élevée dans les films ayant une plus grande rugosité de surface. Cette dernière pourrait être diminuée si on diminue la hauteur de la ligne de figeage.

Johnson et al. (2000) ont étudié les facteurs affectant les propriétés mécaniques des films de PE gonflés. Ils ont noté que la turbidité optique est due au développement de superstructures sphérolitiques. Plus tard, ils ont observé que la turbidité élevée est causée par différents mécanismes de rugosité de surface (Sukadia, 2001). Ils ont établi une relation parabolique, complexe, entre le pourcentage (%) de turbidité et la déformation en cisaillement recouvrable (γ_{∞}). Chai et Osmont (2000) ont établi une relation liant la turbidité aux conditions de mise en forme. D'après ce modèle, la turbidité diminue avec l'augmentation du FLH. Un débit et une température de fusion faibles favorisent un développement de la cristallinité et donc la turbidité du film. Wang

et al. (2001) ont proposé un modèle qui permet de prédire la turbidité. Les résultats théoriques seraient en accord avec les résultats expérimentaux.

Andreassen et Larson (2002) ont montré que la turbidité dépend de la rugosité de surface. Ils ont également noté que le matériau avec une élasticité élevée, à l'état fondu, conduirait à une valeur élevée de la turbidité. Pour les matériaux moins élastiques, la turbidité est affectée via le mécanisme de germination et de cristallisation.

2.5.2. Les propriétés mécaniques :

L'utilisation du polyéthylène dans l'industrie de l'emballage ou dans toute autre application doit rencontrer plusieurs critères de performance mécanique. Les performances mécaniques spécifiques pour chaque application sont généralement la résistance au déchirement, la résistance à la perforation, la résistance à l'impact et les propriétés mécaniques ultimes en tension (le module, la contrainte et la déformation à la rupture).

2.5.2.1 Les propriétés mécaniques en tension (tensile properties):

Il a été rapporté que la température de transformation (du polymère fondu) cause des effets négatifs sur les propriétés mécaniques. D'un autre côté, un refroidissement rapide conduit à un film plus isotrope et la transparence du film se trouve améliorée. Cependant, la résistance et la déformation à la rupture diminuent (Yamada, 1999). Han et Kwack (1983) ont noté que pour un taux d'étirage (TUR) fixe, l'augmentation du taux de gonflage (BUR) augmente la résistance de traction, de films de LDPE, dans la

direction transversale (TD) mais a un faible effet, sur celle-ci, dans la direction machine (MD). Pour un BUR fixe, la résistance de traction augmente avec le TUR dans la direction MD alors qu'elle diminue dans TD. Dans un autre article (1988), ils ont montré que pour un BUR fixe, l'augmentation du TUR, dans la direction MD, entraîne une augmentation du module, de la contrainte du seuil et résistance mécanique et une diminution des elongations au seuil et à la rupture.

Dans leur étude de l'effet des paramètres de mise en forme sur les propriétés mécaniques de films gonflés de HDPE, Simpson et Harisson (1993) ont montré que pour une augmentation de TUR, la structure cristalline s'aligne dans la direction MD et aura pour conséquences une augmentation du module dans la direction TD pendant que la contrainte et la déformation au seuil diminuent. Cependant, on n'observe aucun changement dans la direction MD.

Tas (1994) a rapporté que la résistance et l'élongation à rupture de tous les films, dans la direction TD, diminuent avec l'augmentation du taux d'étirage.

Ghanh-Fard (1998) a présenté les résultats de l'effet des conditions de gonflage sur les propriétés mécaniques de films de PE. Il a observé que le module diminue avec le TUR dans les directions MD et TD dans le cas du LLDPE. Pour le LDPE, le module diminue aussi pour des BUR élevés. Pour des BUR faibles, par contre, le module augmente considérablement avec le TUR dans la direction TD mais ne l'affecte pas dans la direction MD. Krishnaswamy et Lamborn (2000) ont étudié les propriétés mécaniques en tension des films gonflés de différents LLDPE. Ils ont noté que des échantillons de même taux de cristallinité montrent des propriétés en tension différentes. Ceci est dû aux

masses moléculaires différentes. Ils ont également relevé une bonne corrélation entre la résistance au déchirement et les caractéristiques en tension du seuil.

Lu, Sue et Rieker (2000) ont noté une bonne corrélation entre les propriétés mécaniques et la morphologie. Ils ont mentionné que les films ayant une orientation moléculaire aléatoire présentent le module et la contrainte au seuil similaires dans les deux directions MD et TD. De plus, le module (dans les deux directions MD et TD) et la contrainte au seuil, dans les films ayant une orientation lamellaire aléatoire, sont plus faibles que ceux orientés. Le module de Young augmente avec la hauteur de la ligne de figeage, dans la direction MD alors qu'il diminue dans la direction TD, à cause d'un plus grand empilement lamellaire (Lu et al., 2001).

Clarke et al. (2001) ont remarqué que l'augmentation du BUR diminue la résistance à la rupture dans la direction machine, pour le LDPE, LLDPE et le PP, suite à la réduction de l'orientation moléculaire.

Ajji et Zhang (2002) ont noté que les échantillons ayant subi une orientation égale dans les deux directions ont une contrainte et une elongation à la rupture comparables dans les deux directions (MD et TD). Quand le niveau d'orientation augmente, la résistance et la déformation à la rupture augmentent. Johnston et al. (2003) ont montré que la diminution de la vitesse de refroidissement entraîne une diminution graduelle de la contrainte maximale et du module de Young dans les deux directions.

2.5.2.2. Résistance à l'impact d'une masse tombante (Dart Drop Impact Strength):

En étudiant les effets de refroidissement de la bulle sur les propriétés critiques de films de HMW-HDPE, Harris et al.(1991) ont mis en évidence l'effet du refroidissement sur la résistance à l'impact des films. Ainsi, quand le FLH augmente, la résistance à l'impact augmente. Kim et al. (1997) ont mentionné que la résistance à l'impact d'une masse tombante dépend des conditions de gonflage et du type de résine PE utilisé.

Patel et al. (1994) ont montré que la résistance à l'impact, des films de LLDPE, augmente quand on augmente la dimension de l'entrefer de la filière et le BUR. En effet, un BUR élevé conduit à une orientation équilibrée, ce qui entraîne l'augmentation de la résistance à l'impact. Chai et Osmont (2000) ont noté les mêmes observations concernant d'effet du BUR. De plus la distribution de masse moléculaire plus étroite conduirait à une résistance à l'impact plus élevée.

Lu et al (2001) ont relié la résistance à l'impact aux caractéristiques d'anisotropie. Quand un matériau présente une structure et des propriétés mécaniques balancées entre les directions MD et TD, il aura une plus grande résistance à l'impact.

Krishnaswamy et Sukadia (2002) ont, quant à eux, rapporté que la résistance à l'impact, de films de LLDPE, augmente quand l'orientation lamellaire devient aléatoire. Wang et al (2003) ont proposé un modèle prédictif de la résistance à l'impact. La résistance à l'impact est reliée à plusieurs paramètres structuraux et technologiques par une fonction non linéaire.

2.5.2.3. Résistance au déchirement (Tear resistance):

La résistance au déchirement est une caractéristique essentielle de films de polyéthylène gonflé. Pour cette raison, la plupart des travaux récents ont consacré une partie de leur étude à cette propriété. Il est connu que la résistance à la déchirure est affectée par l'orientation et la cristallinité. Patel et al. (1994) ont observé que la résistance à la déchirure, dans la direction MD, augmente avec l'augmentation du BUR et la diminution de l'entrefer (soit l'augmentation de TUR). Il semblerait que la diminution de l'entrefer entraîne une plus grande orientation dans la phase amorphe alors que l'augmentation du BUR diminuerait l'orientation cristalline dans la direction machine Kim et al. (1997) ont rapporté que la résistance de déchirement est plus grande dans la direction TD que la direction MD quelque soit le film. Il apparaît que l'orientation cohérente de l'empilement lamellaire conduit à une anisotropie significative de la résistance au déchirement.

Krishnaswamy et Sukhadia (2000a) ont mis en évidence l'implication de l'orientation dans la résistance au déchirement, sur des films de LLDPE. La résistance au déchirement, dans la direction MD, observée est plus grande quand les chaînes amorphes sont équi-orientées, dans le plan. Dans la direction TD, elle est d'autant plus grande que la lamelle cristalline est légèrement courbée et orientée dans cette direction. Dans un autre article (2000b), ils ont confirmé que la structure et le mécanisme de déformation microstructurale sont responsables de la propagation de la déchirure.

Godshall and coll. (2003) ont observé que la résistance au déchirement, dans la direction MD, augmente de la FLH car le degré d'orientation diminue.

Récemment, Zhang et al. (2004) ont utilisé le test de déchirement pour mieux analyser la structure de différents films de PE. Ils ont obtenu une très grande résistance au déchirement dans la direction TD et une très faible dans la direction MD, dans le cas de films de HDPE. Le résultat est inverse dans le cas du LDPE alors que dans le cas du LLDPE, elle est beaucoup plus élevée dans la direction TD (relativement balancé). Ils ont relié la résistance au déchirement aux molécules liens (tie molecules) entre les phases amorphe et cristalline.

2.5.3. Etude des propriétés de films issus d'un mélange de Polyéthylènes :

De nombreux travaux consacrés aux mélanges de polyéthylène ont été rapportés dans la littérature. Les mélanges de PE peuvent être miscibles ou immiscibles dépendamment de la nature des composants et le niveau d'interaction. L'objectif est de conférer à l'un des polyéthylènes une propriété qu'il n'avait pas initialement. En effet, le LDPE est caractérisé par une facilité de mise en œuvre, une bonne flexibilité et une bonne résistance à la fissuration sous contrainte. Le mélanger avec le LLDPE qui jouit de très bonnes propriétés thermiques et mécaniques lui permettrait d'améliorer ses propriétés mécaniques. De plus cela permettra également, l'utilisation de la machine conventionnelle d'extrusion gonflage (Lu et Sue, 2001). Dans une étude sur les propriétés mécaniques de films gonflés obtenus à partir d'un mélange de LDPE et LLDPE (rapport 1 :1), il a été rapporté que les deux PE montrent une compatibilité limitée. Cependant, le mélange présente les résistances au déchirement et à l'impact ainsi que la contrainte à la rupture supérieures (Siegmann et Nir, 1987). Oh (1999) a

étudié l'effet de la composition des mélanges LDPE et LLDPE sur les propriétés physiques et sur les propriétés de mise en forme durant l'extrusion soufflage. Les mélanges présentent une synergie positive concernant les contrainte et déformation, du polymère fondu, ainsi que la rigidité et la résistance au déchirement dans la direction longitudinale MD.

Majumdar et Kale (2001) ont étudié les propriétés de films de mélange de 75% de LLDPE et 25% de LDPE. Le LLDPE est un mélange de LLDPE conventionnel (ZN) et de LLDPE métallocène. Une amélioration significative des propriétés mécaniques (résistances au déchirement et à l'adhésion à chaud, ...) et des propriétés barrières ont été observées.

Une étude sur la morphologie et les propriétés mécaniques de films gonflés, de mélange de LDPE et LLDPE, a été rapportée (Lu et Sue, 2002). Le mélange jouit d'une plus grande orientation du cristal. Un effet synergétique sur la morphologie du mélange est observé. L'amélioration de l'orientation du mélange conduit à une anisotropie indésirable sur les propriétés mécaniques. Par ailleurs, ils ont proposé le mécanisme de co-cristallisation se produisant entre le LDPE et LLDPE.

Jordens (2002) a rapporté qu'une petite proportion de LDPE (de 0 à 5%wt) ajoutée pour le ZN-LLDPE entraîne une réduction de la turbidité du film gonflé résultant. Ceci a été attribué à la dislocation du procédé de cristallisation de LLDPE.

Chang et al. (2002) ont étudié la structure des films gonflés, obtenus à partir de mélanges de différentes proportions, de PP avec ZN-LLDPE et mPE. Le PP cristallise en structure ordonnée planaire (row nucleated) fournissant une cristallisation épitaxiale des lamelles

de PE. L'ajout de PP améliore le module et la résistance mécanique au PE sans affecter l'élongation à la rupture.

2.6. Objectifs de l'étude:

Dans l'extrusion gonflage, le refroidissement du polymère fondu, en produit solide, est considéré comme l'une des parties essentielles du procédé. Il joue un rôle clé sur la capacité de production du procédé et dans le transfert de la chaleur vers l'air ambiant. L'air de refroidissement gouverne la vitesse de cristallisation d'une part et fige l'orientation des macromolécules d'autre part. Ceci aura des conséquences sur la morphologie finale du film obtenu et donc sur les performances mécaniques et optiques du produit fini. En effet, à titre d'exemple, une cristallisation plus rapide conduit à l'augmentation de la turbidité «haze» due à une morphologie des cristaux plus rugueuse [Debbault et al, 1998]. Toutefois, l'augmentation de l'air de refroidissement peut conduire à une instabilité de la bulle en formation. Ce qui a pour conséquences la perturbation de la production et pourrait conduire à une mauvaise qualité du film obtenu. Ceci explique notre intérêt à l'étude thermique de la bulle dans le procédé d'extrusion soufflage et la mise en évidence de l'effet des conditions de mise en forme (vitesse de refroidissement, taux d'étirage et de gonflage). En aval, les propriétés mécaniques et optiques du film obtenu dépendent de ces mêmes conditions. On étudiera plus particulièrement l'influence des paramètres technologiques sur les propriétés des films de polyéthylène basse densité (LDPE).

La structure moléculaire combinée aux facteurs technologiques induit un comportement rhéologique qui affecte la mise en forme, la morphologie et les propriétés ultimes. Une étude comparative des propriétés mécaniques et optiques sera considérée pour rendre compte de l'effet de la structure moléculaire.

Le mélange de PE est une pratique courante pour améliorer certaines propriétés, particulièrement la facilité d'extrusion. Une brève étude sera consacrée à l'effet de la composition de deux mélanges de polyéthylènes sur les propriétés des films obtenus.

Toute cette étude sera basée sur les propriétés suivantes :

- L'orientation moléculaire obtenue par la mesure de la biréfringence
- la turbidité du film obtenu.
- les propriétés mécaniques en tension (module, contrainte et déformation à la rupture,...),
- la résistance au déchirement et la résistance à l'impact,

CHAPITRE 3. ÉTUDE EXPERIMENTALE

3.1. Matériaux :

3.1.1. Caractéristiques physiques et moléculaires des résines :

Les polyéthylènes utilisés dans cette étude sont de grade commercial. Ils sont différents par leur indice de fluidité et par leur structure moléculaire. Ainsi, les résines LDPE-1 et LDPE-2 sont obtenus par polymérisation radicalaire alors que LmPE et BmPE sont obtenues par polymérisation stéréospécifique utilisant des catalyseurs à base d'un métallocène. Le BmPE est une résine ayant des ramifications. Il est polymérisé en présence de l'hexène comme comonomère. Le LmPE est une résine à chaînes linéaires et c'est un copolymère de l'éthylène et l'octène. Les caractéristiques de ces résines sont résumées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Caractéristiques physiques des résines utilisées.

Type de Résine	Nom commercial et producteur	IF (g/10min)	Densité (kg/m ³)	$\overline{M}_w$ (g/mole)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
LDPE-1	Dow Chem. 503A	1.9	0.923	80 900	5.02
LDPE-2	Dow Chem. 133A	0.22	0.923	119 408	7.60
BmPE	Dow Affinity PL1880	1.0	0.902	116 400	2.11
LmPE	Exxon Mobil 1080	1.0	0.918	111 918	2.36

3.1.2. Comportement rhéologique des résines étudiées :

La figure 3.1 montre la variation de la viscosité complexe et du module élastique en fonction de la fréquence, à 200°C, pour les différentes résines utilisées. On peut noter

qu'à faible fréquence, l'ordre des valeurs de la viscosité complexe varie comme suit : LDPE-2 > BmPE > LmPE > LDPE-1. Cet ordre peut être expliqué par les poids moléculaires qui diminuent dans le même ordre. À haute fréquence, l'ordre s'inverse et devient : LmPE ≥ BmPE > LDPE-2 > LDPE-1. Dans le cas du module élastique, les valeurs de G' sont dans l'ordre suivant : BmPE > LDPE-2 > LDPE-1 > LmPE pour les basses fréquences. À haute fréquence, la résine LmPE tend à avoir un module comparable à celui de la résine BmPE et le module de la résine LDPE-1 atteint celui de LDPE-2. La viscosité n'atteint pas le plateau pour la résine LDPE-2 dans le domaine des fréquences étudiées.

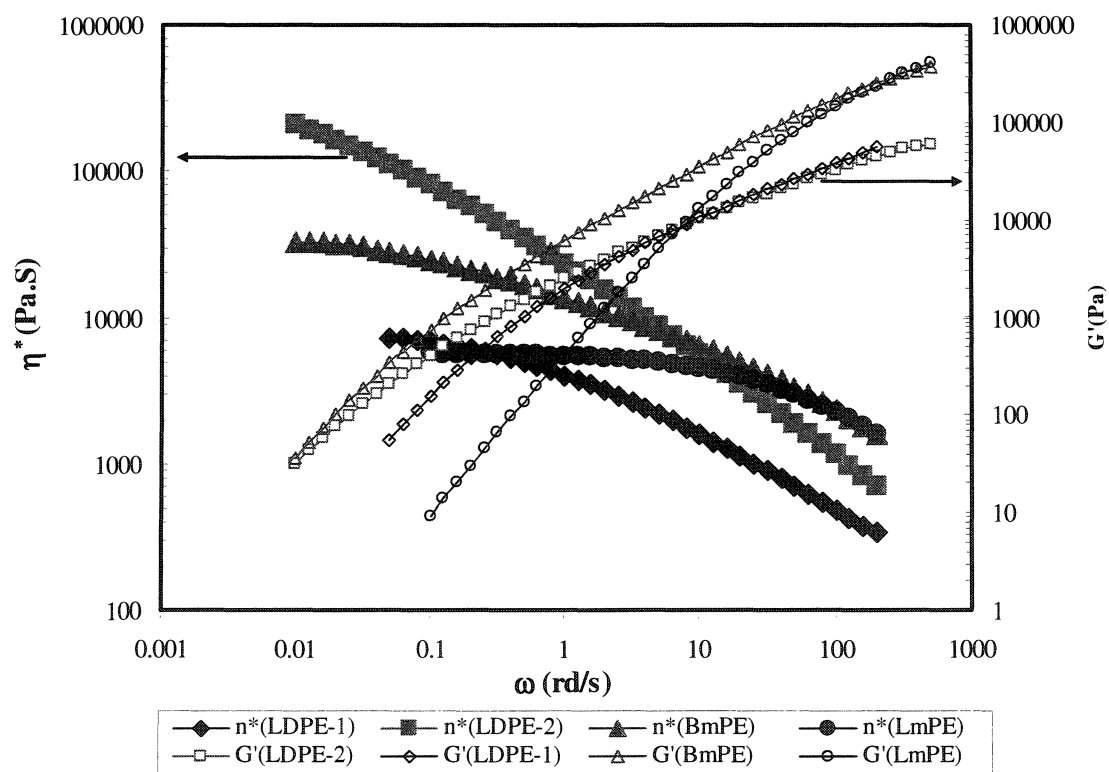


Figure 3.1 Variation de la viscosité complexe η^* et du module élastique G' en fonction de la fréquence, à 200°C.

Remarque : L'étude de la thermique de la bulle et l'effet des paramètres de mise en œuvre (TUR, BUR et FLH) sur les propriétés optiques et mécaniques des films a été réalisée uniquement avec le LDPE Dow 503A (LDPE-1). Les autres PE (LDPE-1, LmPE, LDPE-2 et BmPE) ont permis de confectionner les mélanges. Deux types de mélanges, de différentes compositions (0/100, 10/90, 20/80, 50/50, 80/20, 90/10 et 100/0), ont été préparés (le mélange-1 est constitué de LDPE-1 et LmPE et le mélange-2 de LDPE-2 et de BmPE).

3.2. Fabrication de films par extrusion soufflage :

Les films des différents échantillons ont été obtenus par extrusion soufflage. L'extrudeuse est une mono vis du type Killion 45mm, munie d'une filière hélicoïdale, annulaire dont le diamètre externe $D_0 = 63.5$ mm et la distance entre les deux anneaux (l'entrefer) est $h_0 = 1.5$ mm. Les températures de mise en œuvre, des différentes zones, sont maintenues constantes et égales à 185/195/200/200/200°C. La vitesse de rotation de la vis (ω) est également maintenue constante pour donner un débit constant de 2kg/h.

3.3. Préparation des mélanges de polyéthylènes:

Pour étudier l'effet de la composition sur les propriétés physiques des films de mélanges obtenus, deux types de mélanges à bases des résines considérées ont été préparés selon le protocole suivant (Fang Y. et al., 2003):

- les résines, dans les proportions désirées, sont mélangées dans un mélangeur à sec «Dry Blender» de Maguire pendant 5min à température ambiante,

- les mélanges sont ensuite introduits dans une extrudeuse baxis corotative. Les éléments des vis en été disposés de sorte que l'on obtienne une dispersion optimale. Le profil de température dans l'extrudeuse est le suivant : 180, 190, 210 et 210°C. La vitesse de rotation est maintenue constante et égale à 50rpm. Le mélange fondu est forcé dans une filière tubulaire et plongé dans un bain d'eau froide. Il est ensuite coupé sous forme de granulés.

3.4 Méthodes d'analyse :

3.4.1. Détermination du profil de température :

Pour tracer le profil de température de la surface externe de la bulle en fonction de la distance axiale de la filière, un pyromètre à infrarouge du type IRCON 3400 est utilisé. Cet instrument, se déplaçant verticalement, est muni d'une cellule qui absorbe un rayonnement de longueur d'onde de 3.43 μ m. Elle mesure la puissance du rayonnement thermique émis par un élément de surface. Après étalonnage, cette puissance est convertie en température à la surface de la bulle (Cao et al., 1990). L'erreur de mesure de l'instrument est généralement estimée à 2°C au maximum. Le pyromètre est relié à un enregistreur permettant de mesurer la température en continue.

3.4.2. Mesure de la température à l'intérieur (au centre) de la bulle:

Il y a peu d'articles publiés rapportant la mesure de la température de la surface intérieure de la bulle. Il y a lieu, néanmoins, de citer Campbell (1990) qui avait mesuré la température de la surface interne en utilisant un pyromètre infrarouge de longueur

d'onde spécifique. Si la longueur d'onde de 3.43 microns permet de mesurer la température à la surface de la bulle, celle entre 1.8 et 3.0 microns lui a permis de mesurer la température dans l'épaisseur du film.

Dans cette étude, la température au centre de la bulle est mesurée, à différentes positions axiales (6 positions), à l'aide de thermocouples, du type J, insérés par le trou percé au centre de la filière servant à l'envoi d'air de gonflage. Les thermocouples sont reliés à un enregistreur pour faire la lecture de la température. Cette température servira à estimer la température de la surface intérieure de la bulle, en utilisant la loi de refroidissement de Newton.

3.4.3 : Mesure de la vitesse de l'air de refroidissement :

Dans leurs études, Kanai et White (1984) ont utilisé un anémomètre, à fil chaud, pour mesurer la vitesse de l'air qu'ils ont relié au coefficient de transfert. Campbell et al. (1992) ont également effectué des mesures de la vitesse moyenne de l'air à l'aide d'un anémomètre à fil chaud, préalablement calibré.

La mesure de la vitesse de l'air de refroidissement a été effectuée au moyen d'un anémomètre à fil chaud de type Omega FMA-900, préalablement calibré. Il utilise deux capteurs; l'un pour mesurer la vitesse et l'autre fournit une compensation à la température de l'air. Le capteur de vitesse est chauffé pour maintenir la température constante. L'effet du refroidissement de l'air est mesuré et converti en un signal électrique proportionnel à la vitesse de l'air.

3.4.4. Mesure du rayon de la bulle :

Pour mesurer l'évolution du diamètre de la bulle en formation, Sweeney et al. (1992) ont filmé la bulle à l'aide d'une caméra et l'image obtenue est traitée numériquement. Ils ont mesuré, après un étalonnage préalable et adéquat, les écarts des bords de la bulle. Ghaneh-Fard et al. (1996) ont utilisé la caméra vidéo VHS, couplée à un étalonnage convenable, pour étudier la géométrie de la bulle dans différentes conditions. Dans cette étude, nous avons employé une caméra vidéo numérique «Sony». Les images obtenues ont été numérisées et traitées par ordinateur. La calibration a été effectuée pour transformer les pixels en distance (en mètre).

3.4.5. Mesure de l'épaisseur de la bulle :

L'épaisseur est calculée à partir du bilan de quantité de matière dont l'expression est la suivante (Ghaneh- Fard et al., 1996a) :

$$H = \frac{Q_m * \cos\theta}{2\pi * \rho * v_z} \quad (3.4.1)$$

dans laquelle $H(z)$ est l'épaisseur calculée le long de la direction machine de la bulle,

Q_m (kg/h) est le débit massique, mesurée par pesée d'un échantillon collecté pendant un intervalle de temps t (exprimé en heure),

v_z est la vitesse d'écoulement du fluide dans la direction machine, mesurée par l'anémomètre Laser Doppler.

ρ (kg/m³) est la densité du polymère. Elle varie avec la température selon la relation de Spencer et Gilmor (1950) :

$$\rho = \frac{10^3}{0.69 * 10^{-3} T(z) + 0.875} \quad (3.4.2)$$

θ est l'angle d'inflation de la bulle, donnée par la relation suivante :

$$\theta = \arctang \left(\frac{dr}{dz} \right) \quad (3.4.3)$$

L'épaisseur obtenue par calcul est beaucoup plus précise que celle mesurée selon Ghaneh- Fard et al.(1996).

3.4.6. Mesure de la vitesse d'écoulement :

La mesure de la vitesse de la bulle a été effectuée à l'aide d'un anémomètre Laser Doppler (LDA) de type Dantec, BSA-F50. C'est un dispositif de mesure, sans contact, de la vitesse d'écoulement (Michaeli et Schmitz, 1995). La méthode de mesure repose sur le principe d'interférences. Le dispositif est constitué d'une source de laser à onde continue et de systèmes d'émission et de réception optiques. Une cellule de Bragg génère deux faisceaux lumineux parallèles (voir figure3.1). Ils sont focalisés par un objectif permettant leur intersection en un volume dit de sonde (Dantec, 2003). Au point de leur recouvrement (volume de mesure), des bandes d'interférence se forment. Une particule, d'un fluide, traversant le volume de mesure réfléchit la lumière. Ces signaux lumineux réfléchis, enregistrés à l'aide d'un détecteur, sont proportionnels à la vitesse locale d'écoulement. Ce dispositif ne nécessite pas vraiment un étalonnage préalable.

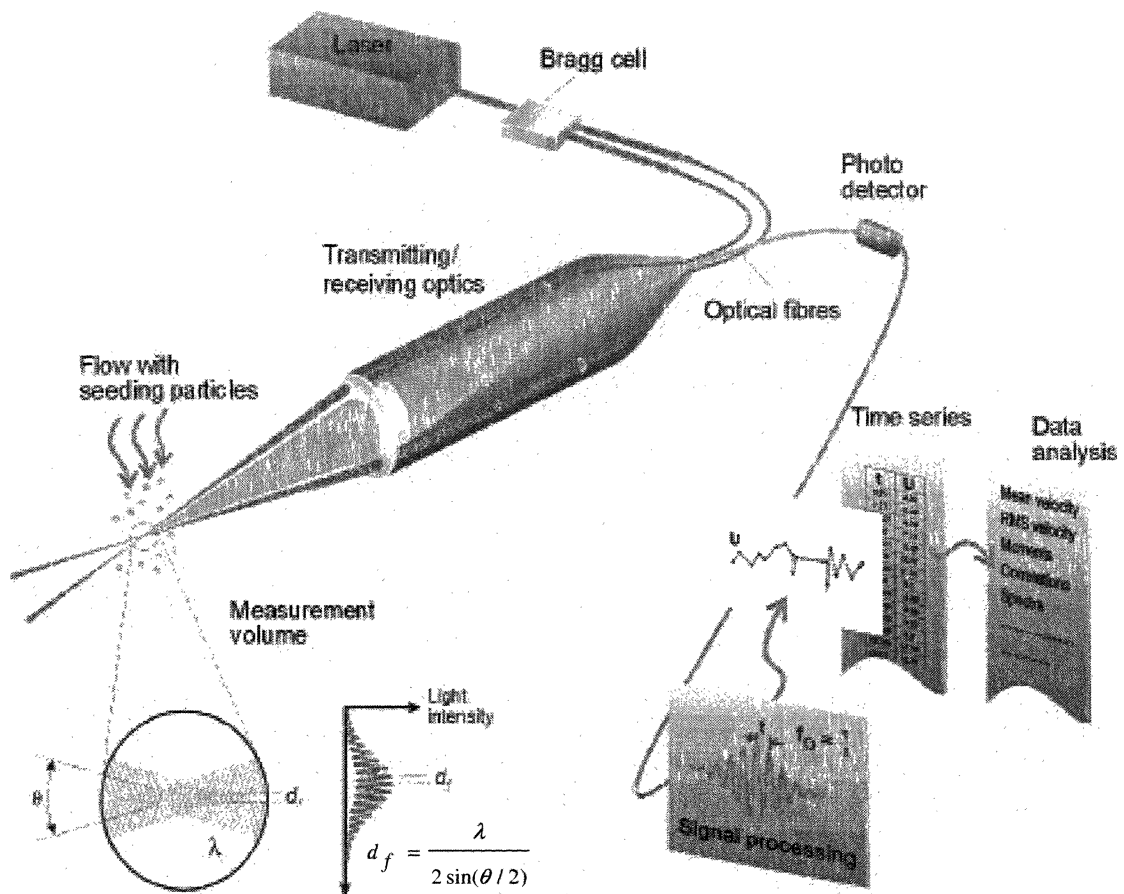


Figure 3.1 Anémomètre Laser Doppler (Dantec, 2003)

3.5. Méthode d'estimation de la température moyenne de la bulle :

Le refroidissement de la bulle procède par un transfert de chaleur. On peut l'assimiler à une membrane constituée de couches comme on peut le voir sur la figure 3.2. L'expression, avancée par Gamache et al. (2003), pour une bulle à deux couches est la suivante :

$$\frac{d\bar{T}^0(z)}{d\bar{z}} = - \frac{\left[\frac{\rho_{0a} \cdot C_{p0a} \cdot V_0 \cdot R_0}{k_{b0} \cdot \bar{k}_b} \bar{h}_e(\bar{T}_{mf}(z) - \bar{T}_a) + \frac{\rho_{0a} \cdot C_{p0a} \cdot V_0 \cdot R_0}{k_{a0} \cdot \bar{k}_a} \bar{h}_i(\bar{T}_{mf}(z) - \bar{T}_i) \right]}{\left[\frac{(\bar{H}(z) - \bar{H}_a(\bar{z}))}{\gamma \cdot \bar{\alpha}_b} \bar{v}_z^0(z) + \frac{\bar{H}_a(\bar{z})}{\gamma \cdot \bar{\alpha}_a} \bar{v}_z^0(z) \frac{\bar{k}_a}{\bar{k}_b} \right]} \quad (3.5.1)$$

dans laquelle :

$$\begin{aligned} k_a &= k_{oa} \bar{k}_a; & \rho_a &= \rho_{oa} \bar{\rho}_a; & C_{pa} &= C_{p_{oa}} \bar{C}_{pa} \\ k_b &= k_{ob} \bar{k}_b; & \rho_b &= \rho_{ob} \bar{\rho}_b; & C_{pb} &= C_{p_{ob}} \bar{C}_{pb} \\ \rho_{oa} C_{p_{oa}} V_o \bar{h}_i(\bar{z}) &= h_i(z) & \rho_{ob} C_{p_{ob}} V_o \bar{h}_e(\bar{z}) &= h_e(z) \\ T_a(r, z) &= T_{oa} \bar{T}_a(\bar{r}, \bar{z}) & T_b(r, z) &= T_{ob} \bar{T}_b(\bar{r}, \bar{z}) \\ \text{Et } \gamma &= \frac{k_{oa}}{\rho_{oa} C_{p_{oa}} V_o H_o} & \bar{\alpha}_a &= \frac{\bar{k}_a}{\rho_a C_{pa}} & \bar{\alpha}_b &= \frac{\bar{k}_b}{\rho_b C_{pb}} \\ \beta_i &= \frac{\bar{h}_i(\bar{z}) R_o}{\bar{k}_a} & \beta_e &= \frac{\bar{h}_e(\bar{z}) R_o}{\bar{k}_a} \end{aligned}$$

Pour une bulle monocouche, l'équation se réduit à l'expression suivante :

- pour une température supérieure à la température de cristallisation :

$$\frac{\partial T}{\partial z} = - \frac{L_c}{\rho \cdot C_p \cdot H(z) \cdot v_z(z)} * [h_e(T_{mf} - T_a) + h_i(T_{mf} - T_i)] \quad (3.5.2)$$

A la température de cristallisation ($T=T_c$), c'est-à-dire au dessus de la ligne de figeage,

l'équation devient :

$$\frac{\partial \chi_c}{\partial z} = \frac{L_c}{\rho \cdot \Delta H_m \cdot H(z) \cdot v_z(z)} * [h_e(T_{mf} - T_a) + h_i(T_{mf} - T_i)] \quad (3.5.3)$$

où T_{mf} est la température moyenne du film considéré.

h_i et h_e ($\text{W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$) sont les coefficients de transfert par convection à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle.

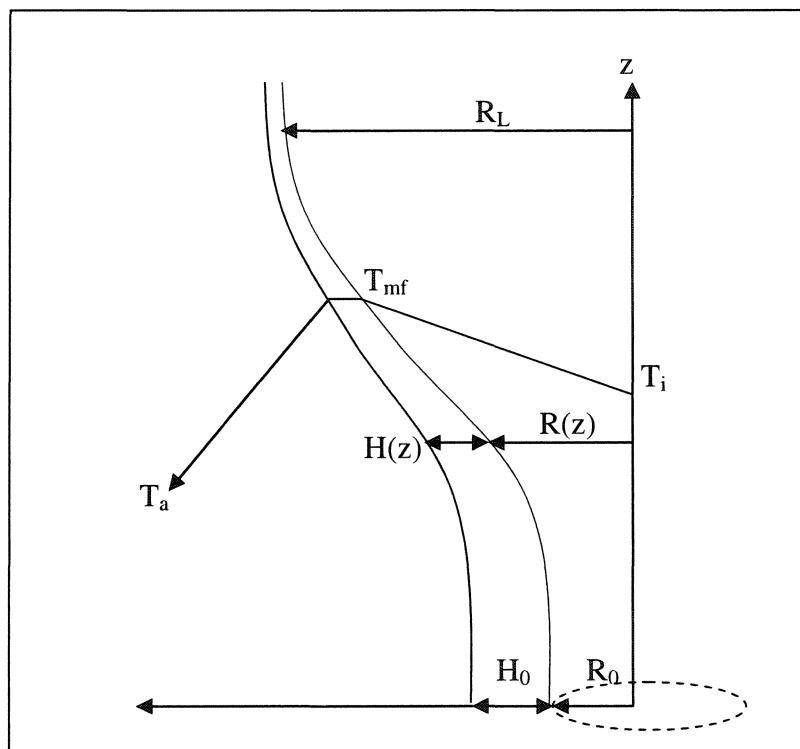


Figure 3.2. Représentation schématique de la bulle d'extrusion.

T_a , T_i sont les températures ambiante et mesurée au centre de la bulle avec $T_a = 25^\circ\text{C}$.

T_{se} est mesurée par le pyromètre IR IRCON 3400.

Le coefficient de transfert par convection forcée extérieure h_1 est reliée à la vitesse de refroidissement maximale. Il est obtenu à l'aide de la relation de Petrie (1974) :

$$h_e = 4 * (w_{\max})^{1.5} \quad (3.5.4)$$

$w_{\max}$ est la vitesse maximale (m/s) de l'air de refroidissement. Elle est obtenue par la mesure de la vitesse de l'air dans la direction radiale. La vitesse maximale est ensuite tracée en fonction de la distance axiale de la bulle. A l'aide des vitesses maximales, on peut calculer les coefficients de transfert de chaleur h_e . On obtient le profil suivant la direction de la machine.

3.5. 1 Procédure de calcul de la température moyenne du film :

Le calcul de température a été effectué suivant la procédure suivante :

- la température au centre de la bulle (T_0) est mesurée au moyen d'un thermocouple inséré pour six positions axiales ($z = 0.115\text{m}, 0.125\text{m}, 0.135\text{m}, 0.16\text{m}, 0.2\text{m}$ et 0.24m).
- la température ambiante T_a est égale à 25°C .
- la température à la surface externe est mesurée par le pyromètre IR, aux mêmes positions axiales.
- $v_z(z)$ est mesurée par l'anémomètre Laser Doppler (LDA).

$H(z)$ est déterminée par l'équation du bilan.

- h_e est calculé par la relation de Petrie (équation 3.5.3)
- h_i est le coefficient de transfert par convection naturelle et pris égal à $3 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$
- C_p est la chaleur spécifique. Pour le PE, elle est égale à $2000 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$,
- ΔH_m est l'enthalpie de fusion des cristaux, $\Delta H_m = 286 \text{ kJ/kg}$
- la densité est évaluée par le corrélation de Gilmor et Spencer.
- enfin, on applique les relations 3.5.2 et 3.5.3 pour estimer la température moyenne de la bulle.

3.6. Caractérisation des films solide :

3.6.1. Mesure de la biréfringence off line:

3.6.1.1 Principe :

La mesure de l'anisotropie optique est une méthode simple et très exploitée pour étudier l'orientation des polymères. L'orientation peut être déterminée par la différence des indices de réfraction des axes orthogonaux. Cette différence est l'indice d'orientation appelée la biréfringence. Elle est définie par $\Delta n_{ij} = n_i - n_j$ où i et j sont les axes orthogonaux. Ainsi, $\Delta n_{13} = n_3 - n_1$, $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$ et $\Delta n_{23} = n_2 - n_3$.

La biréfringence ou la double réfraction est un phénomène qui se produit quand un faisceau de lumière passe à travers un milieu optiquement anisotrope. Les intensités de lumière incident et transmise sont reliées par (Ghanh Fard et al., 1996a):

$$I = I_0 (1 + A_2 \sin(4\omega \cdot t) + B_2 \cos(4\omega \cdot t)) \quad (3.6.1)$$

où I_0 est l'intensité de lumière incidente,

ω est la fréquence de rotation de la lame à demi onde,

A_2 et B_2 sont reliées à l'angle de retardation et d'orientation.

La plupart des méthodes relie le déphasage optique (δ) à la biréfringence (Δn) par

l'expression suivante :

$$\delta = \frac{2 \cdot \pi \cdot \Delta n(\theta_r)}{\lambda \cdot \cos(\theta_r)} H \quad (3.6.2)$$

H étant l'épaisseur finale du film et λ est la longueur d'onde ($\lambda=632.8\text{nm}$).

3.6.1.2. Dispositif de mesure :

La mesure de la biréfringence des différents échantillons de films est effectuée au moyen d'un dispositif optique fourni par le Professeur Fuller de l'Université de Stanford, schématisé sur la figure 3.3. Il est constitué d'éléments suivants :

- une source de lumière, à rayonnement laser au gaz He-Ne (**L**) (de Uniphase Corp.) qui émet une lumière polarisée linéaire, de longueur d'onde de 632.4 nm,
- un générateur de polarisation comprenant un polariseur (**P**) et une lame à demi onde (**RH**) (de Meadowlark Optics), monté face à la source du laser,
- une fenêtre sur laquelle est fixé le film à analyser, placée perpendiculairement au faisceau de lumière. Il faut préciser qu'elle est placée au même endroit pour toutes les mesures (**E**).
- un polariseur circulaire, pour analyser l'état de polarisation, placé à même la loge du détecteur (**PC**),
- un détecteur (**D**)
- système d'acquisition de données (**SA**).

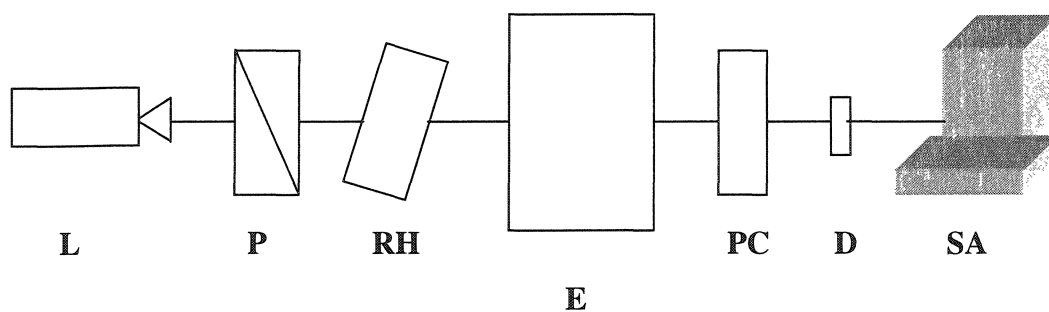


Figure 3.3 Dispositif de mesure de la biréfringence on- ou off-line

3.6.1.3. Méthode de mesure:

La source à laser émet une lumière polarisée, linéaire de longueur d'onde de 632.8nm. Le polariseur et une lame tournante sont montés en face de la source. La rotation du polariseur, par rapport à la source, dévie le rayon laser et changera, par conséquent, son intensité. L'acquisition de données et le contrôle sont effectués grâce au logiciel ROA1.8 (fournit avec l'appareil de mesure), compilé à l'aide d'une version de LabView (National Instrument). La mesure est effectuée après avoir préalablement étalonné le montage, en utilisant un polariseur comme échantillon de référence.

3.6.2. La mesure de la turbidité (haze) :

La turbidité est définie comme le pourcentage de lumière transmise qui en passant, à travers un échantillon, dévie du faisceau incident d'un angle supérieur à 2.5°. Elle se présente comme une apparence nuageuse sur un échantillon plastique qui est, par ailleurs, transparent. Elle caractérise la perte de clarté des surfaces de films.

Le pourcentage de turbidité (%), des différents échantillons de PE, a été mesurée selon les procédures spécifiée dans la norme ASTM D1003. Ces mesures ont été effectuées sur un turbidimètre Haze Gard *plus*TM (modèle 4725) conçu et commercialisé par BYK-Gardner Inc.

3.6.3. La mesure de la résistance à l'impact :

La résistance à l'impact d'une masse tombante est l'énergie nécessaire pour causer la rupture d'un film plastique, sous des conditions d'impact spécifiées. Cette

énergie est exprimée en terme de poids (masse) d'un dard lâché, d'une hauteur spécifiée, qui entraînerait une fissure ou rupture de 50% des échantillons testés. L'essai d'impact à une masse tombante est conduit selon la norme ASTM D-1709 (Méthode A), à l'aide d'un dispositif monté au laboratoire du CRASP.

Pour procéder à la mesure, on suit la technique standard, dite en escalier, qui consiste à utiliser un incrément de masse uniforme Δw ($\Delta w = 10\%$ du poids de la première masse qui déchire le film). On augmente ou on diminue la masse du dard tombant de cet incrément selon le résultat de chaque essai. La masse du dard sera augmentée de Δw si dans l'essai précédent le film n'a pas rompu et elle sera diminuée de Δw si le film est rompu (déchiré). La masse à laquelle 50% des échantillons testés sont déchirés détermine l'énergie d'impact. Pour appliquer la technique en escalier il faut avoir préalablement déterminé la première masse qui déchire le film à tester. On procédera par essai/erreur pour trouver cette masse de départ. W_F est la masse du dard qui caractérise la résistance à l'impact. Elle est estimée par l'expression suivante :

$$W_F = W_0 + \Delta W \left(\frac{A}{N} - \frac{1}{2} \right) \quad 3.5.$$

$$A = \sum_i in_i$$

W_0 est le poids où $i=0$ et ΔW est l'incrément de poids.

3.6.4. La mesure de la résistance au déchirement :

La résistance au déchirement est la force nécessaire pour la propagation d'une déchirure d'un échantillon de film pré entaillé. Elle est mesurée par un système de

pendule préalablement calibré. Agissant par gravité, la pendule oscille, à travers un arc, pour venir percuter, au niveau de l'entaille, le film fixé perpendiculairement au pendule. La perte d'énergie par le pendule est transformée en force nécessaire pour déchirer l'échantillon. La résistance au déchirement est mesurée par le test de déchirement dit Elmendorf, à l'aide d'un monitor/Tear tester 83-11 de Testing Machines Inc. Les essais en été effectués dans les sens longitudinal et transversal conformément à la norme ASTM D1922.

3.6.5. Mesure des propriétés mécaniques en tension :

Les essais mécaniques en tensions (traction) ont été effectués sur une machine de traction Instron Series 4400 Testing Systems, équipée d'une cellule de force de 5kN, conformément à la norme standard ASTM D882. Les propriétés mécaniques incluant la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture et le module de Young ont été déterminées. Les échantillons, de 200 mm de long et 20 mm de large, sont découpés à partir de films, préparés, dans les sens longitudinal (MD) et transversal (TD). La longueur entre les mors est fixée à 100 mm. La vitesse de déformation a été maintenue constante, pour tous les essais, et égale à 50 mm/min. Pour chaque film, 5 essais ont été effectués pour déterminer une valeur moyenne de chaque caractéristique.

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Transfert thermique de la bulle :

4.1.1 Détermination des profils de la vitesse de refroidissement :

Les figures 4.1a, b et c illustrent la variation de la vitesse de l'air de refroidissement en fonction de la distance radiale à la bulle pour différentes hauteurs de la ligne de figeage (FLH). Les six profils de vitesses, présentées dans chaque figure, correspondent aux six positions axiales considérées. On peut noter que le profil de vitesse passe par un maximum et diminue généralement dès lors que l'on s'éloigne de la bulle. Toutefois, on n'observe pas de maximum pour les profils obtenus pour les positions loin de l'anneau de refroidissement mais le profile tend plutôt à s'étaler rapidement. Le même comportement est également observé pour des taux de refroidissement faibles (un FLH élevé). Ainsi, le frottement entre l'air de refroidissement et la bulle ralentit la vitesse du courant d'air. Il faut noter, par ailleurs, une augmentation de la vitesse jusqu'à un maximum pour diminuer ensuite. Ceci est probablement dû à un vortex de l'air (Olendorf et al, 2001).

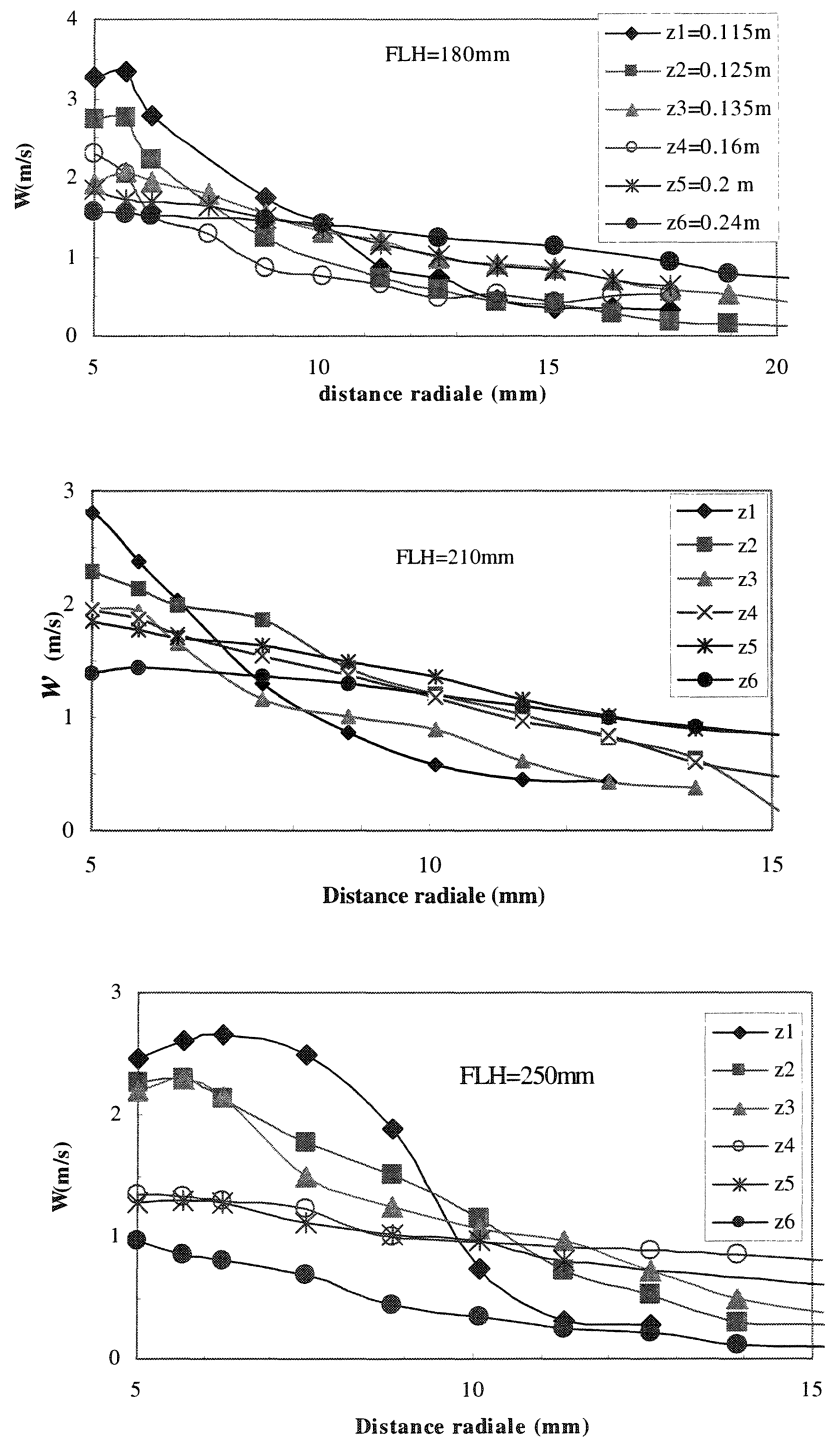


Figure 4.1 Profile de vitesse de l'air de refroidissement en fonction de la distance radiale (TUR=40, BUR=1.5. a) FLH=180mm, b) FLH =210mm et c) FLH=250mm.

Les valeurs maximales de la vitesse de refroidissement ont été déterminées pour les différentes positions axiales. Elles ont ensuite permis de calculer le coefficient de transfert thermique, à l'aide de l'équation de Petrie (1973) (équation 3.5.4). Des courbes, représentant la vitesse maximum de refroidissement et le coefficient de transfert thermique, en fonction de la distance axiale (z) ont été obtenues pour différentes conditions de mise en oeuvre.

4.1.1.1 Effet du FLH sur la vitesse maximum et le coefficient de transfert :

La figure 4.2 représente la variation de la vitesse maximum de refroidissement le long de la direction axiale de la bulle pour différentes FLH. On peut noter que la vitesse diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'anneau de refroidissement. Ce qui a tendance à diminuer également le coefficient de transfert de chaleur (Figure 4.3). La vitesse est d'autant plus grande que la FLH est faible. La chaleur évacuée de la bulle diminue quand le FLH augmente. Akaike et al. (1999) a présenté une simulation dans laquelle le coefficient de transfert passe par un maximum puis commence à diminuer vers le FLH. Ici, la vitesse de refroidissement a été mesurée seulement au dessus de l'anneau de refroidissement (la hauteur la plus petite est 0.115m).

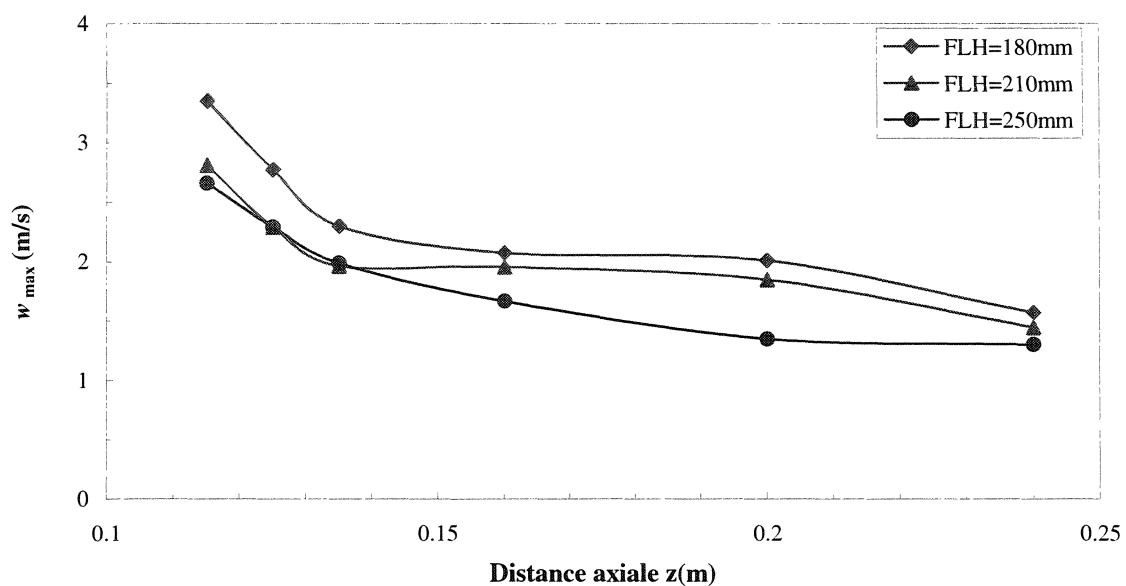


Figure 4.2 Variation de la vitesse maximum de l'air de refroidissement en fonction de la position axiale, à différents FLH. BUR=1.5 et TUR=40.

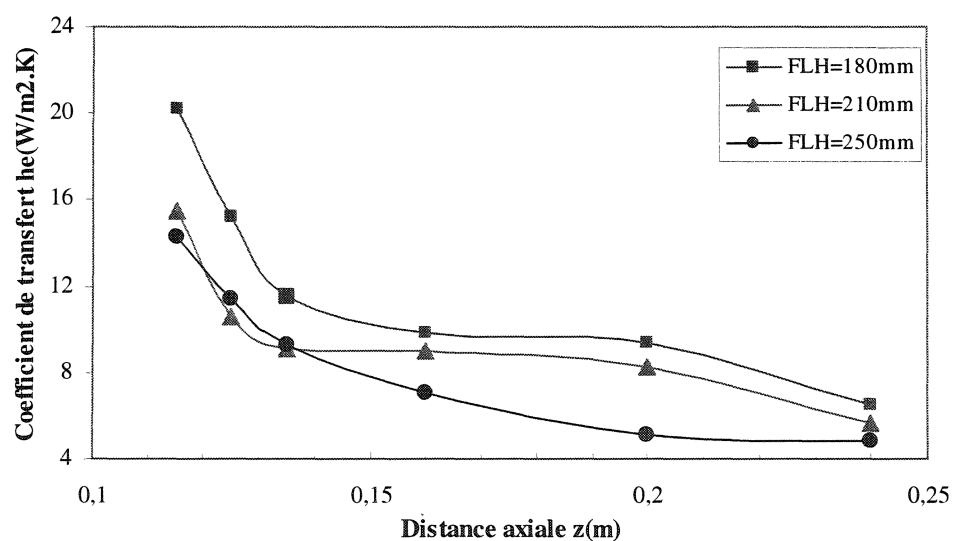


Figure. 4.3 Variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la distance axiale, à différents FLH. BUR=1.5 et TUR=40.

4.1.1.2 Effet du BUR sur la vitesse maximum du courant d'air:

Dans la figure 4.4, la vitesse maximum a été tracée en fonction de la distance axiale pour deux taux de gonflage différents ($BUR=1.5$ et $BUR=2$). On remarque que la vitesse maximum diminue dès que l'on s'éloigne de l'anneau de refroidissement. Elle beaucoup plus faible pour le BUR élevé. Ceci entraîne une diminution du coefficient de transfert de chaleur pour le taux de gonflage plus élevé (figure 4.5). Le courant d'air est considérablement gêné par le BUR élevé, ce qui ralentit la vitesse d'écoulement de l'air et par conséquent la chaleur transférée à l'environnement serait plus faible. Ceci suggère que la portée du jet d'air est affaiblie par la proximité de la bulle des lèvres de l'anneau de refroidissement entraînant une augmentation du frottement entre la bulle et l'air sortant de l'anneau de refroidissement. Ajouté à cela, l'augmentation de la surface d'échange.

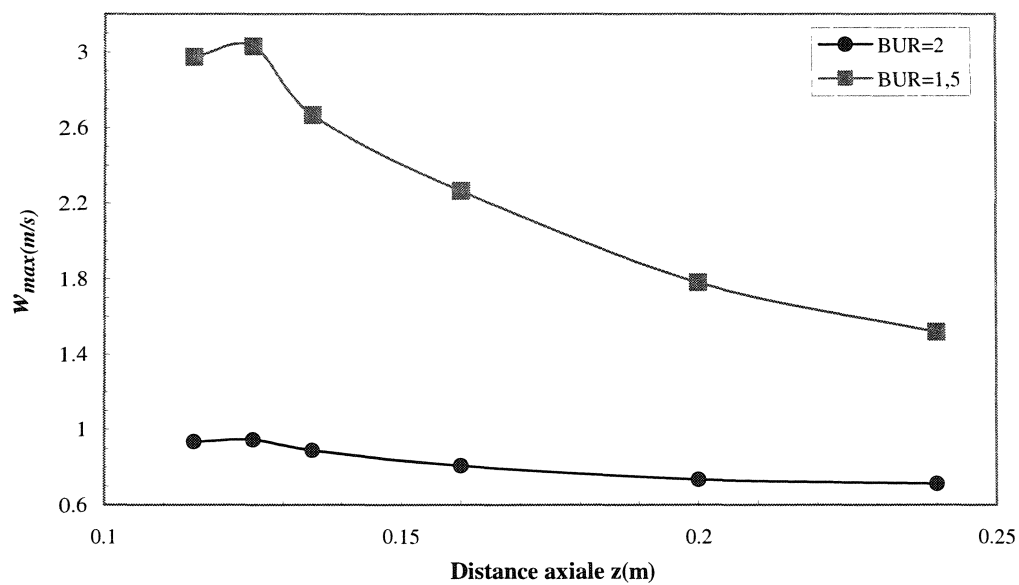


Figure.4.4 Variation de la vitesse de l'air de refroidissement en fonction de la distance axiale, pour différents BUR. TUR=40 et FLH=210mm.

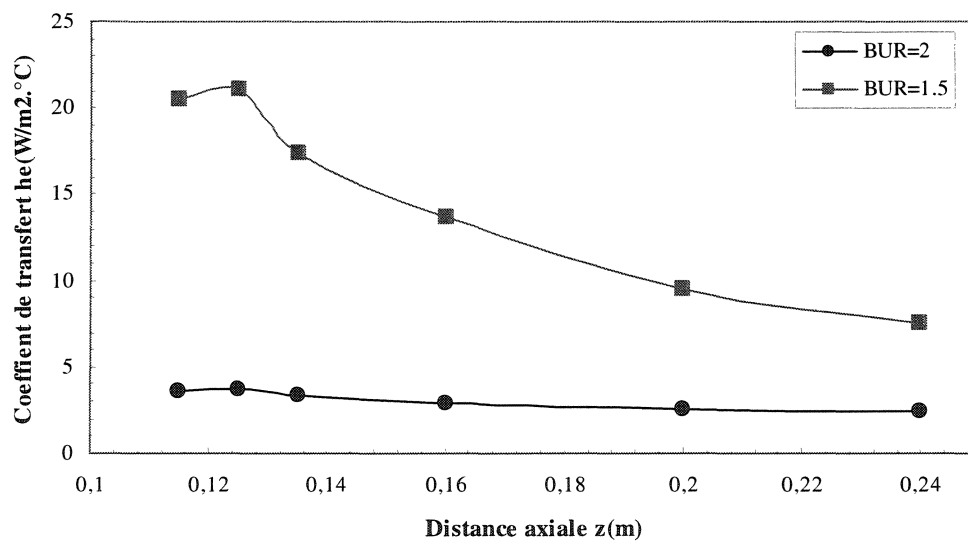


Figure 4.5. Variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la distance axiale, à différentes BUR, TUR=40 et FLH= 180mm.

4.1.1.3. Effet de TUR sur la vitesse maximum et sur le coefficient de transfert:

Les figures 4.6 et 4.7 illustrent, respectivement, la variation de la vitesse maximum et du coefficient de transfert thermique correspondant en fonction de la distance axiale pour deux TUR différents, à BUR et FLH constants.

On remarque que la vitesse est légèrement inférieure quand le TUR est plus élevée, sauf pour la position proche de l'anneau de refroidissement. Ceci laisse penser qu'au taux d'étirage élevé, la chaleur est évacuée essentiellement près de l'anneau de refroidissement. Par contre, aux TUR plus faibles, le transfert de chaleur est effectué au fur et à mesure.

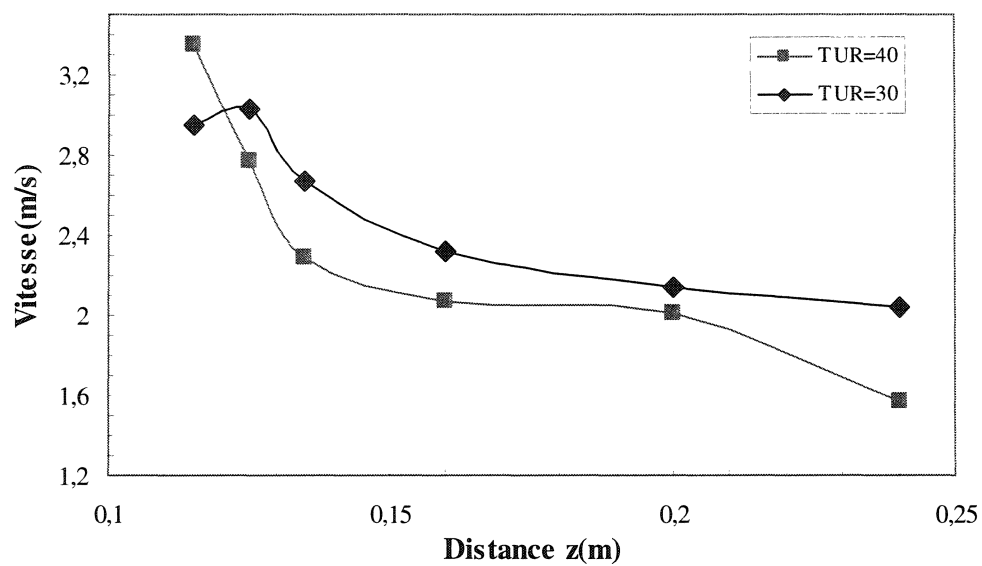


Figure 4.6 variation de la vitesse maximum de refroidissement en fonction de la distance axiale, pour deux TUR différents, BUR=1.5 et FLH=180mm.

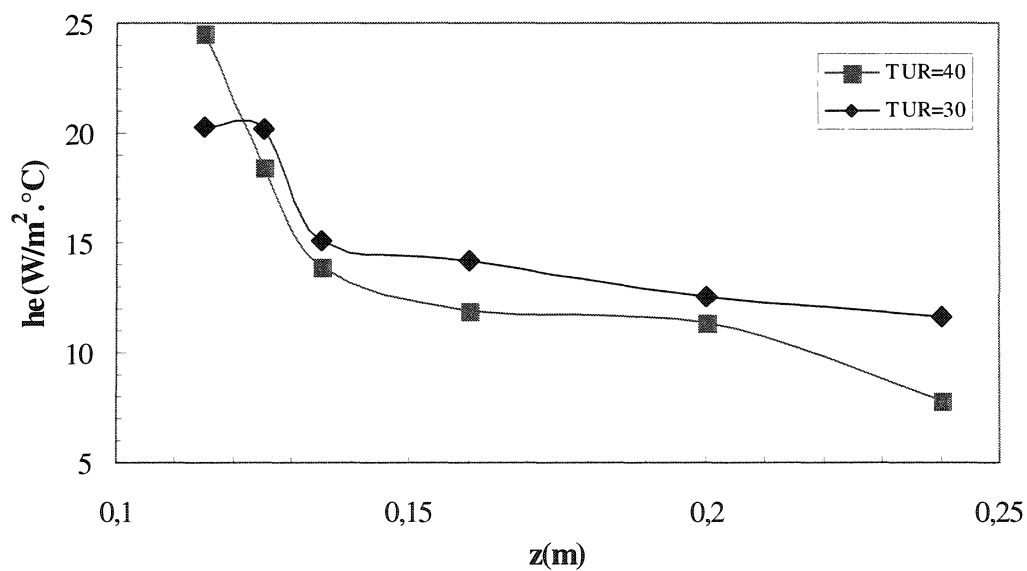


Figure 4.7. Variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la distance axiale, à différentes TUR, BUR=1.5 et FLH=180mm.

4.1.2. Calcul de la température moyenne de la bulle :

Pour calculer la température moyenne de la bulle, les équations 3.5.2 et 3.5.3 ont été utilisées. Les résultats obtenus ont permis de tracer le profil de température en fonction de la distance axiale (z), à différentes conditions de mise en forme (voir figure 4.8 a, b et c). La température, calculée par des équations 3.5.2 et 3.5.3, est comparée à la température mesurée par le pyromètre IR. On peut noter que les températures calculée et mesurée diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la sortie de la filière annulaire. Cette diminution est d'autant plus marquée si la FLH est plus basse (le refroidissement est plus intense). La température calculée est assez proche de la température mesurée quand on est à proximité de la filière (de l'anneau de refroidissement). Dès que l'on s'éloigne de la filière, l'écart entre les deux températures augmente de plus en plus. À partir des profils de températures mesurées, la température de cristallisation est localisée vers 98°C. Dans le cas que des profils obtenus par calcul, la température de cristallisation est supérieure à cette valeur.

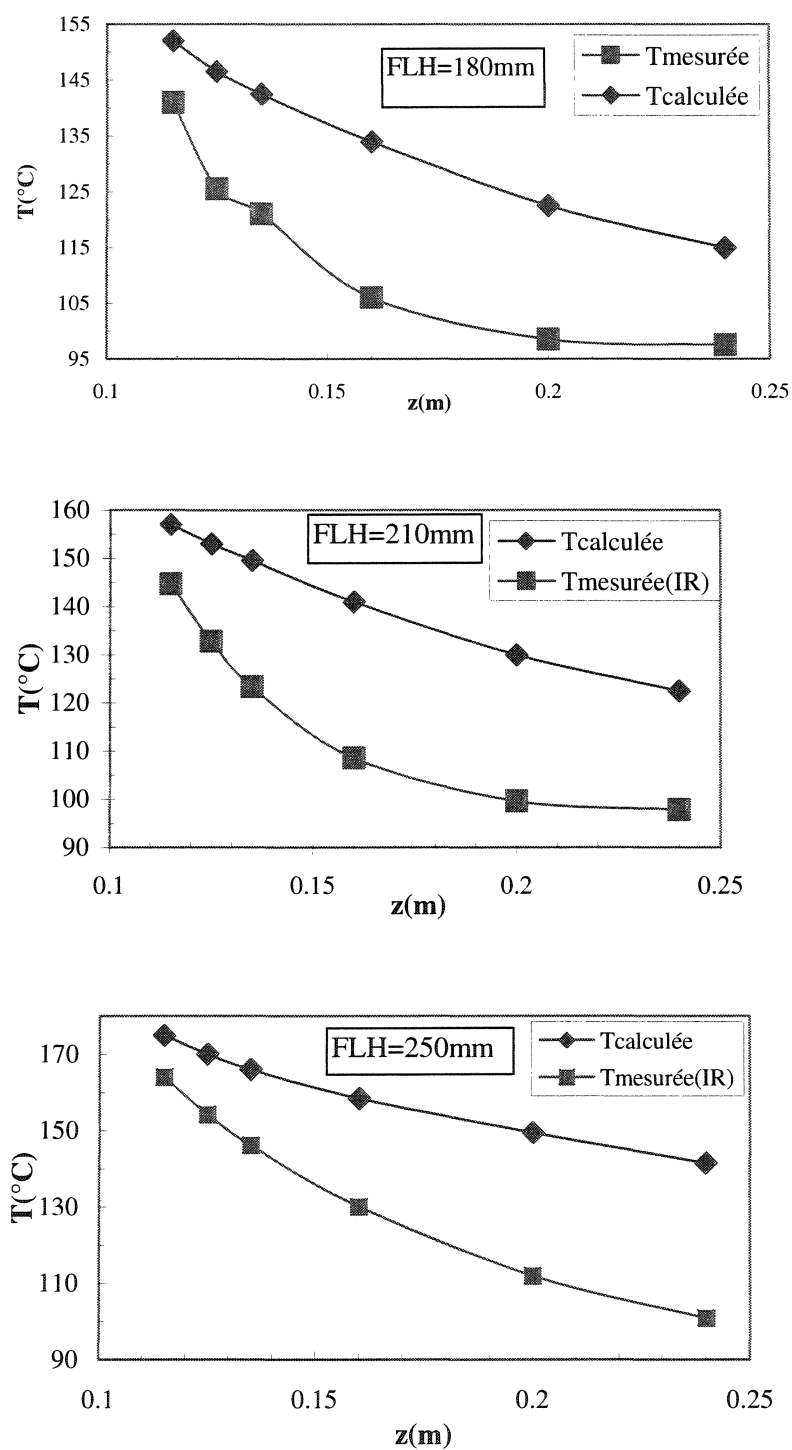


Figure 4.8 Profils de température de LDPE-1 obtenus par la mesure par pyromètre à infrarouge, et par calcul à l'aide du modèle ($TUR=40$, $BUR=1.5$), à différents FLH.

4.1.3. Étude de la sensibilité de la température au coefficient de transfert h_e :

Pour rendre compte de la sensibilité de la température au coefficient de transfert thermique h_e (c'est-à-dire au refroidissement, la valeur de celui-ci est multipliée par un coefficient pour la varier de 25% ($h_e=1.25*h_{e0}$) puis de 50% ($h_e=1.5*h_{e0}$). A l'aide de ces nouvelles valeurs de h_e , on recalcule la température correspondante. Les valeurs corrigées obtenues ont permis de tracer la figure 4.9 (a, b et c). Elles représentent les profils de températures, pour FLH=180, 210mm et 210mm respectivement. Les courbes, Tcorrigée1 et Tcorrigée2, correspondent aux profils de températures obtenus respectivement pour $h_e=1.25h_{epetrie}$ et $h_e=1.5h_{epetrie}$. On remarque que le profil de température corrigée approche celui obtenu expérimentalement. Les coefficients obtenus, par la corrélation de Petrie, semblent sous estimer le refroidissement intense de l'anneau. Il faut remarquer que les valeurs estimées deviennent de plus en plus proches de celles mesurées, à mesure que le coefficient de transfert de chaleur, lié au refroidissement, augmente. Dans le cas d'un refroidissement doux (FLH élevé), l'écart entre les valeurs calculées et mesurées persiste, particulièrement, loin de l'anneau de refroidissement.

4.1.4 Détermination d'une corrélation analytique entre h_e et la w_{max}

Pour estimer la température, on se propose d'optimiser le coefficient de transfert de chaleur ($h_e(z)$) qui permettrait d'approcher la température mesurée. Pour cela, les équations 3.5.2 et 3.5.3 ont été utilisées pour recalculer $h_e(z)$. La température moyenne du film $T(z)$ est supposée être celle mesurée, à l'aide du pyromètre IR (IRCON 3400). Le coefficient de transfert de chaleur $h_e(z)$ obtenu est relié à la vitesse maximum (v_{max}).

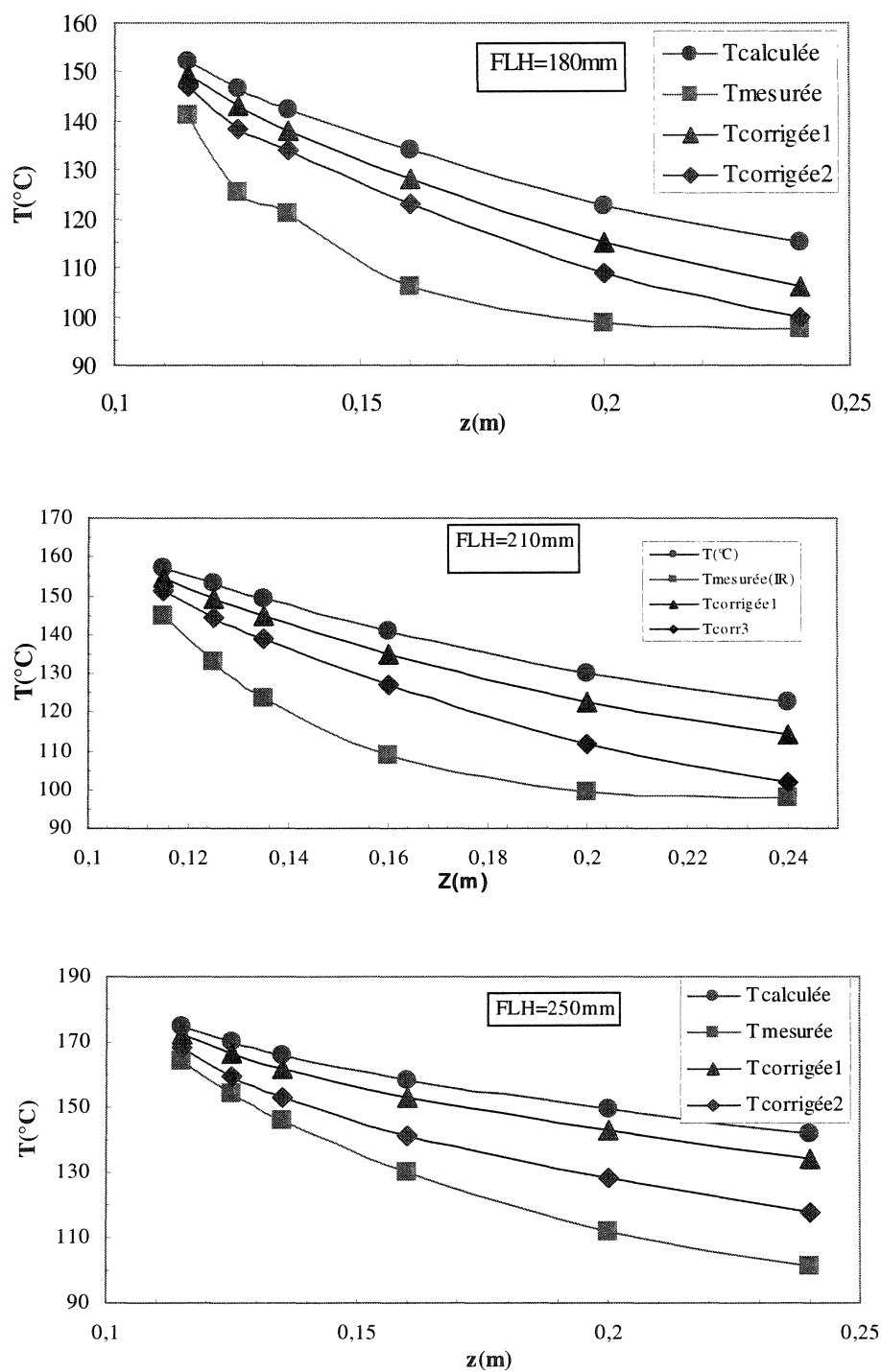


Figure 4.9 Comparaison des températures mesurée, calculée et corrigée, à différents FLH, ($TUR=40$, $BUR=1.5$) : a) FLH=180mm, b) FLH=210mm et c) FLH=250mm.

Les figures 4.10 (a b et c) illustrent la variation du coefficient de transfert de chaleur, calculé, en fonction de la vitesse maximum de refroidissement, pour les différents FLH. Le coefficient de transfert varie linéairement en fonction de la vitesse maximale de refroidissement, dépendamment des conditions de mise en forme.

Pour obtenir une courbe unique de variation du coefficient de transfert thermique, pour les différentes conditions (géométrie de la bulle, intensité de refroidissement), la vitesse de refroidissement est normalisée, c'est à dire que la vitesse réduite est utilisée et égale à $w_{max}/(w_{max})_0$, où $(w_{max})_0$ est la vitesse de refroidissement la plus proche de l'ouverture de l'anneau de refroidissement.

La figure 11 illustre bien la variation du logarithme du coefficient de transfert de chaleur en fonction du logarithme de la vitesse réduite. C'est une droite linéaire d'équation : $\ln(h_e) = 1,49*\ln(w_{red}) + 3,83$ avec un coefficient de corrélation de 0.81 soit :

$$h_e = 29,5 * (w_{red})^{1,5}, .$$

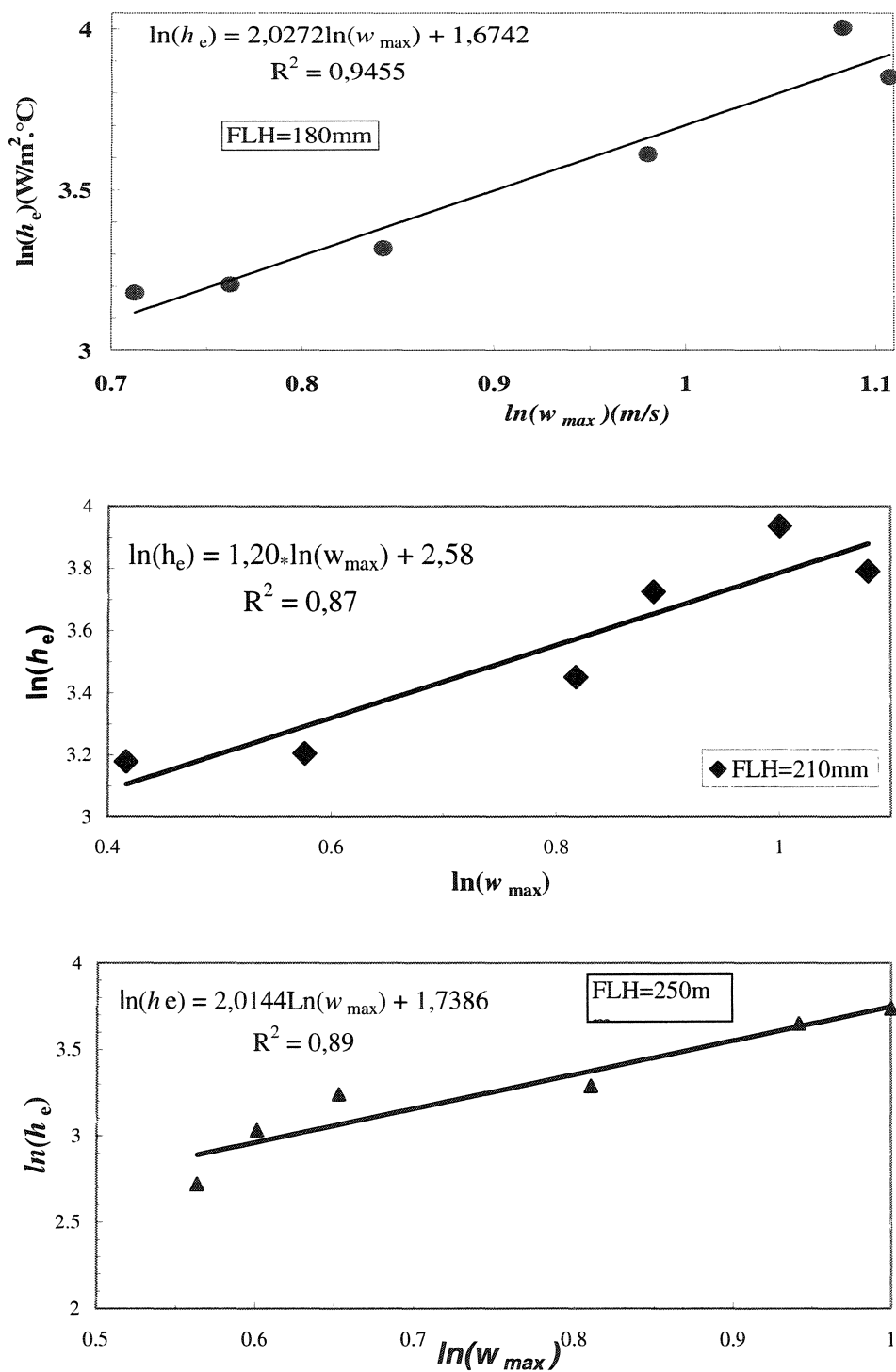


Figure.10 Variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la vitesse maximum de l'air de refroidissement, à différents FLH (TUR=40, BUR=1,5).

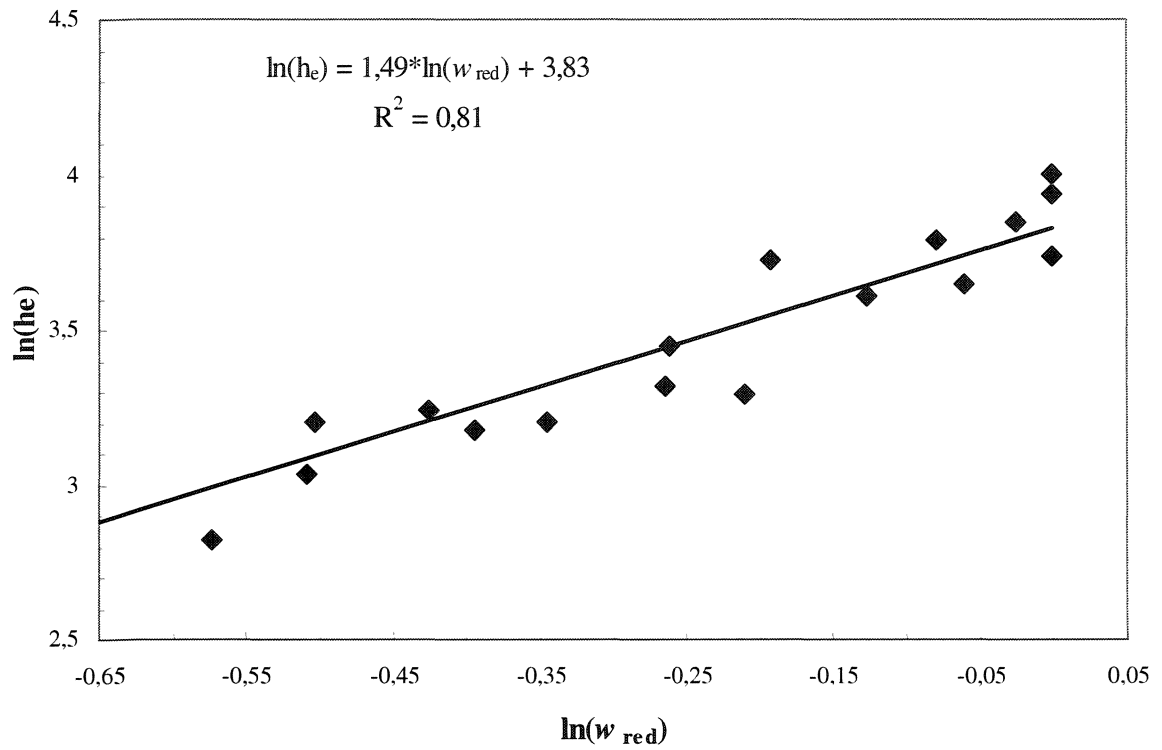


Figure.11 Courbe de variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la vitesse réduite de l'air de refroidissement.

4.2. Etude de l'orientation des films solides :

La figure 4.12, illustre la variation de la biréfringence ($\Delta n_{MT} = n_{MN} - n_{TN}$) en fonction du taux de refroidissement (FLH). On note que la biréfringence diminue avec l'augmentation du FLH (un faible refroidissement). Un refroidissement brutal tend à figer l'orientation des chaînes macromoléculaires alors que dans le cas des FLH élevés, les chaînes tendent à se relaxer et donc à diminuer l'orientation. Des observations semblables ont été faites par Ghaneh-Fard (1999).

La figure 4.13 représente la variation de la biréfringence, dans le plan, en fonction du taux d'étirage. La biréfringence augmente avec l'augmentation du taux d'étirage. Les films tendent à s'orienter le long de la direction d'étirage. Dans le plan du film, Zhang et al. (2004) ont mis en évidence que les lamelles cristallines sont orientées le long de la direction transversale, aux TUR élevés. Celles-ci sont moins évidentes aux faibles TUR. Ceci aura pour effet le glissement des lamelles (sous forme de fibrilles) le long de la direction d'étirage. Lu et Sue (2002) ont également expliqué que l'orientation se fait selon le niveau de contraintes. Les lamelles se développent radialement (transversalement) et donc l'orientation se fait préférentiellement dans la direction d'étirage.

La biréfringence des films de LDPE-1 est mesurée, pour deux taux de gonflage (BUR). Les valeurs obtenues ont été consignées dans le tableau 4.1. L'augmentation du BUR a tendance à diminuer la biréfringence, c'est-à-dire gêne le déploiement des chaînes dans la direction longitudinale. L'augmentation du BUR contrebalance l'orientation des chaînes dans la direction d'étirage.

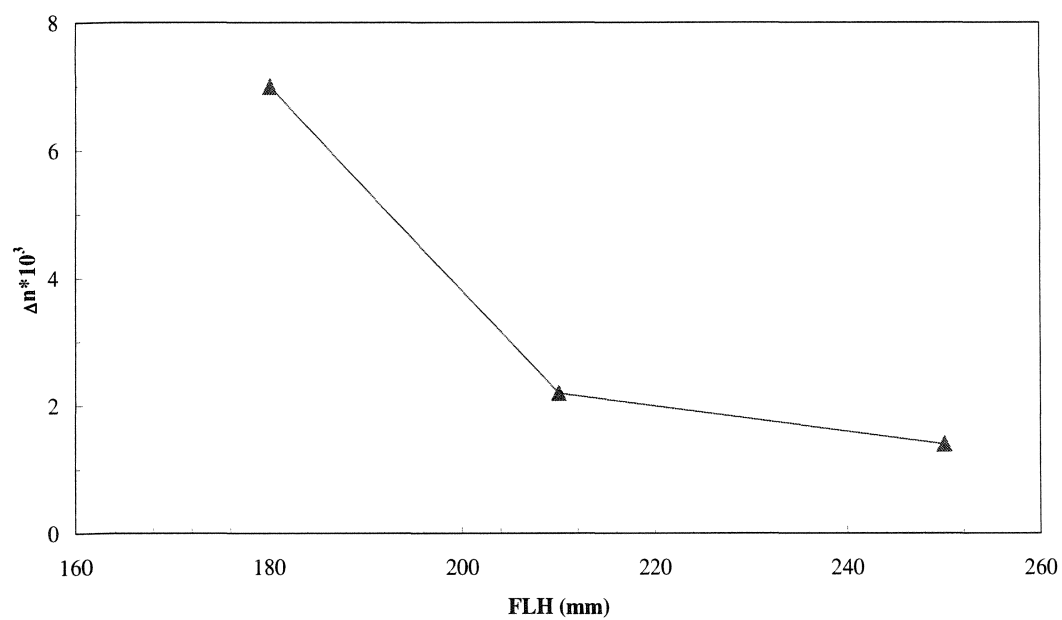


Figure 4.12. Effet du refroidissement sur la biréfringence des films de LDPE-1.

(TUR=40, BUR=1.5).

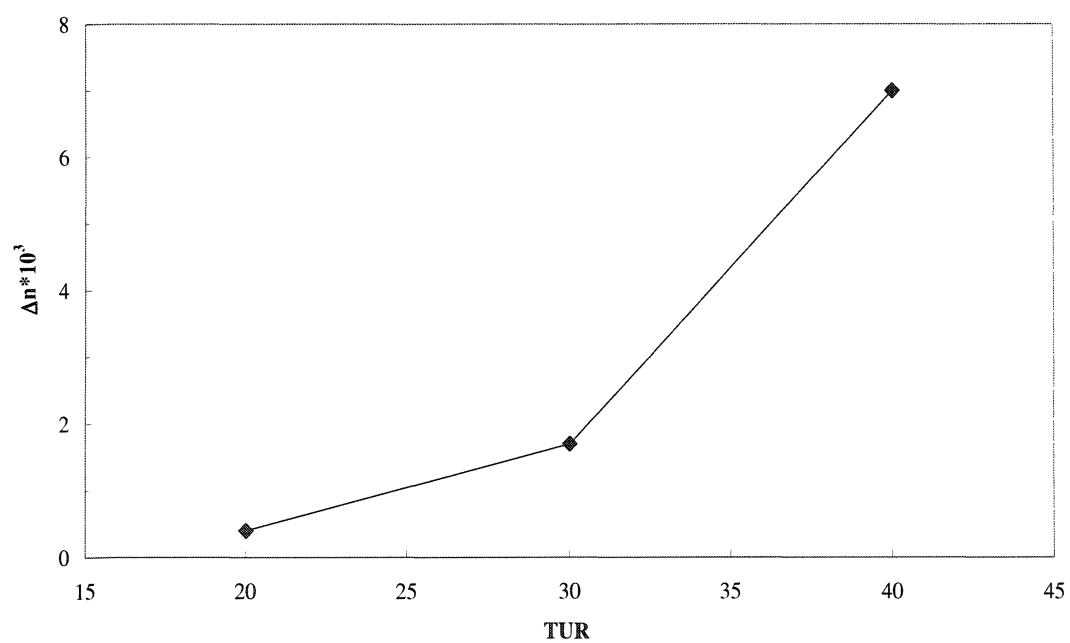


Figure 4.13. Effet du taux d'étirage sur la biréfringence des films de LDPE-1

(FLH= 180mm, BUR=1.5).

Pour rendre compte de l'effet de la structure moléculaire sur l'orientation des films PE, la biréfringence des différents échantillons a été mesurée et les valeurs obtenues ont été regroupées dans le tableau 4.2. Les résultats montrent que la biréfringence croît comme suit : Δn (LDPE-2) $>$ Δn (LDPE-1) $>$ Δ (BmPE).

On remarque que LDPE-2 ayant une masse moléculaire $M_w=119\,400$ et une distribution des masses moléculaire (MWD=7.6) la plus large (voir le tableau 3.1) montre une plus grande orientation de ses chaînes. LDPE-1 a la plus faible masse moléculaire mais une distribution plus large présente une biréfringence plus grande que BmPE qui a la distribution la plus étroite. Les films de BmPE présente donc une orientation plus aléatoire que les autres échantillons. On peut donc conclure que plus la distribution moléculaire est étroite plus la biréfringence est basse; ce qui à tendance à conduire à une orientation plus aléatoire. Il faut noter, cependant, que cette tendance peut être liée au mode de polymérisation (le BmPE est catalysé par un métallocène) qui est différent dans le cas du BmPE.

Tableau 4.1. Valeurs de la biréfringence et de la turbidité (%) pour des taux de gonflage (BUR) différents, des films de PEBD-1 (TUR=40, FLH=180mm):

BUR	Biréfringence	Turbidité (%)
1.5	$7 \cdot 10^{-3}$	4.89 ± 0.23
2	$1,4 \cdot 10^{-3}$	5.63 ± 0.27

Tableau 4.2. Valeurs de la biréfringence et de la turbidité (%), pour différents types de Polyéthylènes.

Type Propriété	LDPE-1	LDPE-2	BmPE
Biréfringence	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,218 \cdot 10^{-3}$
Turbidité	5,63	19,89	2,27

Les figures 4.14 et 4.15 représentent la variation de la biréfringence en fonction de la composition des mélanges 1 et 2 (LmPE/LDPE-1 et BmPE/LDPE-2) respectivement. On peut noter un comportement différent pour les deux mélanges. Une déviation négative est observée dans le mélange 1 alors que celle-ci est positive dans le mélange 2. Dans la figure 4.15, on remarque que les films issus de la composition du mélange présente une plus grande biréfringence que les films issus des polyéthylènes purs. Lu et Su (2002) ont observé le même phénomène qu'ils ont expliqué par le mécanisme de co-cristallisation des deux polymères purs, c'est-à-dire que pendant que le premier se cristallise, le second continue à s'orienter.

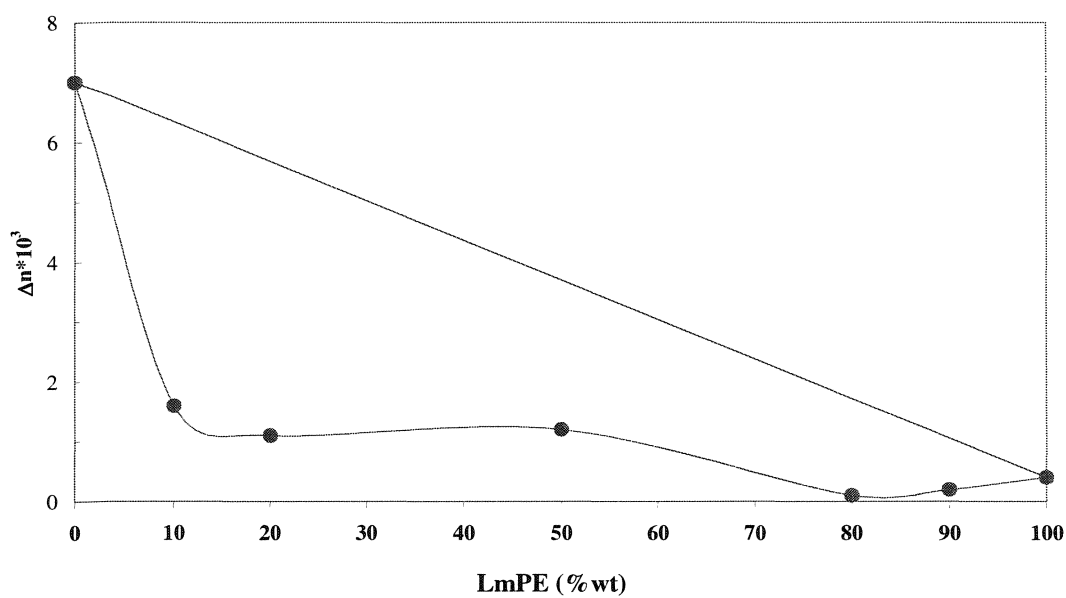


Figure 4.14. Variation de la biréfringence en fonction de la composition de LmPE dans le mélange-1 (TUR=40, BUR=1.5 et FLH=180mm).

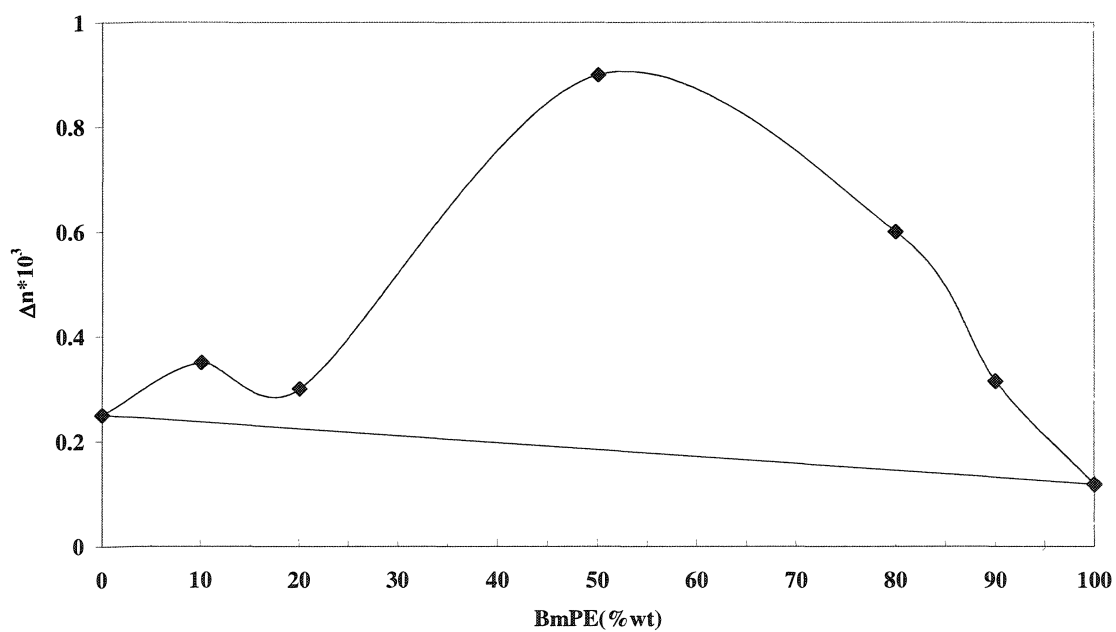


Figure 4.15. Variation de la biréfringence en fonction de la composition de BmPE dans le mélange-2 (TUR=20, BUR=1.5 et FLH=180mm).

4.3 Étude de la turbidité des films de polyéthylènes :

La turbidité est d'une importance majeure dans la fabrication des films de polyéthylène. Elle est due à des irrégularités de surface. Ces irrégularités de surface sont liées soit à une rugosité d'extrusion (induite par l'écoulement du fluide) ou de cristallisation (nature de la structure cristalline) (Johnson et al, 2000).

La figure 4.16 illustre la variation de la turbidité en fonction du taux de refroidissement (FLH). On note que la turbidité des films de LDPE-1 est peu influencée par le refroidissement. En effet, la turbidité augmente peu ou légèrement quand on augmente la FLH. Il semblerait que la turbidité induite par la cristallisation est négligeable dans le cas de LDPE-1. L'effet du taux d'étirage (TUR) sur la turbidité est présenté dans la figure 4.18. On peut observer que l'augmentation de TUR tend à diminuer la turbidité d'une manière significative (la turbidité a diminuée de moitié en passant de TUR=20 à 40). L'augmentation du taux d'étirage semble diminuer la rugosité de surface par une orientation des chaînes dans la direction machine. La dimension de la taille de la superstructure sphérolitiques diminue c'est-à-dire que la morphologie devient plus fine. Andréassen et al. (2002) ont rapporté que, pour le polyéthylène basse densité, le paramètre principal à l'origine de la rugosité de surface est l'élasticité du fluide.

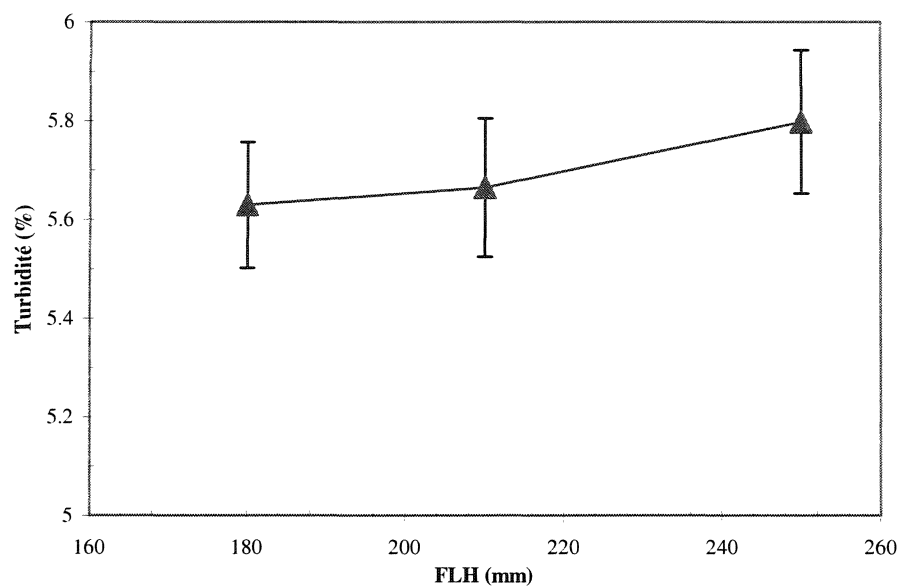


Figure 4.16 Effet du taux de refroidissement (FLH) sur la turbidité des films de LDPE-1 (TUR=40, BUR=1.5)

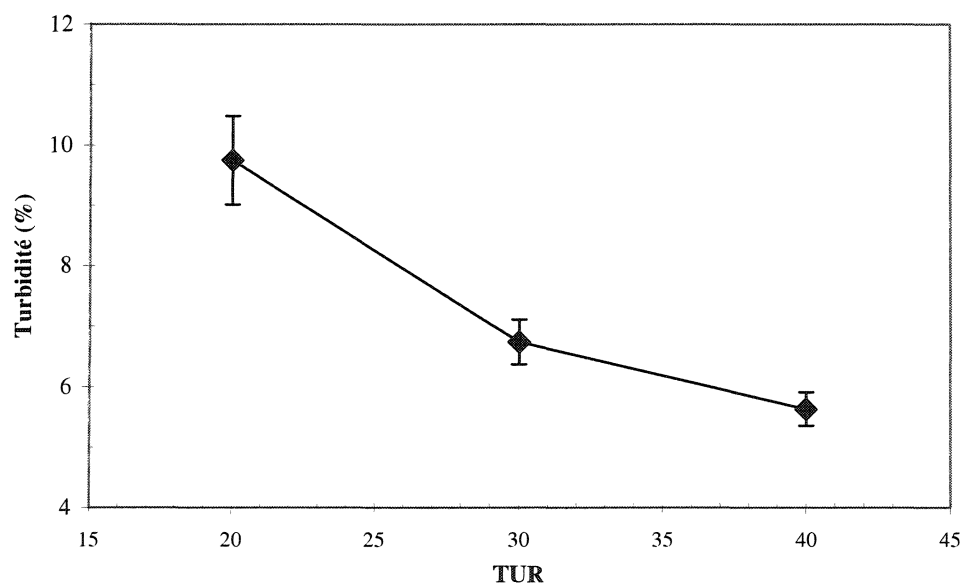


Figure 4.17. Effet du taux d'étirage sur la turbidité des films de LDPE-1, (BUR=1.5 et FLH=180mm).

Dans le tableau 4.1, les valeurs de la turbidité ont été données pour BUR=1.5 et 2. On note une très légère augmentation de la turbidité avec le taux de gonflage. Le taux de gonflage a peu d'effet sur la turbidité puisque celle-ci ne dépend que de la morphologie cristalline. Le tableau 4.2 regroupe les valeurs de la turbidité, pour les trois types de PE. On peut remarquer que la turbidité diminue dans l'ordre suivant :



La turbidité du LDPE-2 est très largement supérieure à celle de LDPE-1 et BmPE. Celui-ci présente la masse moléculaire la plus élevée et une distribution des masses la plus large (donc présente un degré de ramifications élevé) alors que BmPE a la distribution la plus étroite (peu de longue ramification). Une distribution moléculaire large augmente l'élasticité du fluide, donc favorise l'écoulement élastique du fluide, ce qui augmenterait la turbidité (Andréassen et al., 2002).

La composition du mélange peut affecter différemment la turbidité des films. Les figures 4.18 et 4.19 représentent la variation de la turbidité en fonction de la composition des mélanges 1 et 2 respectivement. La figure 4.18 révèle une déviation négative en fonction de la composition. La turbidité, des différentes compositions du mélange, est plus faible que dans le cas des polymères purs. Cette observation nous conduit à favoriser le mélange pour améliorer la clarté des films. Cette observation a été également faite par Jordens (2002) pour un mélange de LLDPE avec LDPE. Elle a été attribuée à la dislocation du processus de cristallisation de LLDPE qui conduirait à une

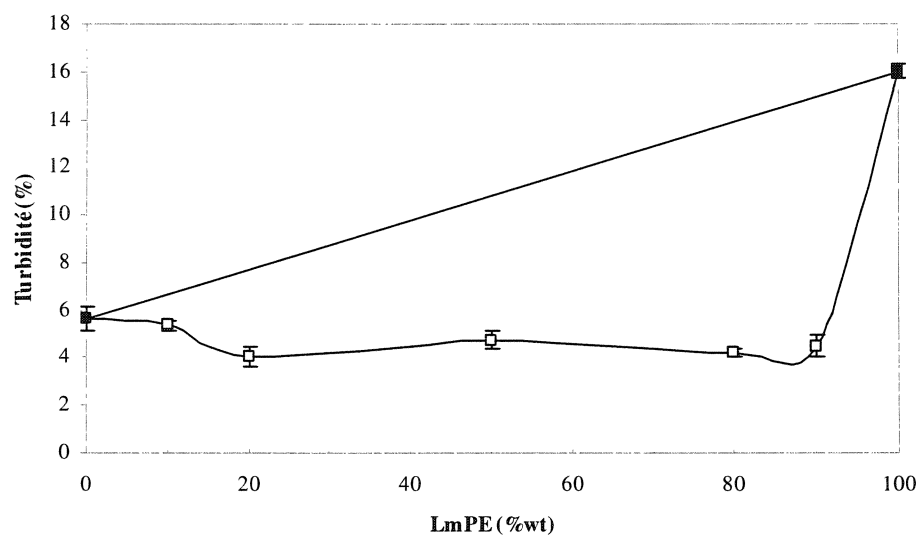


Figure 4.18 Variation de la turbidité en fonction de la composition du mélange-1,
(TUR=40, BUR=1.5 et FLH=180mm)

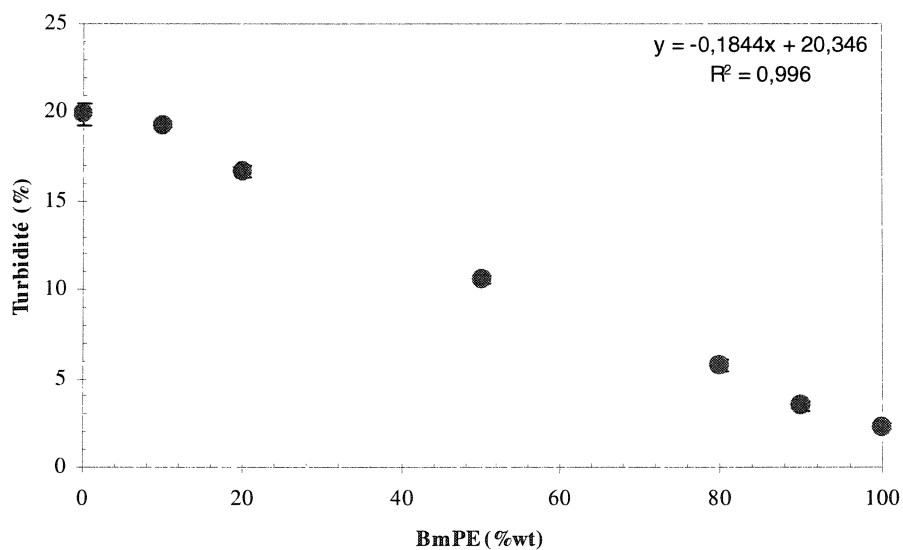


Figure 4.19 Variation de la turbidité en fonction de la composition du mélange-2,
(TUR=40, BUR=1.5 et FLH=180mm)

transformation structurale (des agrégats super structuraux sont transformés en structure ordonnée arrangée ``row structure``).

Dans la figure 4.19, la turbidité diminue linéairement en fonction de la composition du BmPE, avec une très forte corrélation. On peut dire que la loi d'additivité s'applique pour ce mélange. Ceci renseigne sur la compatibilité en toute proportion du mélange-2.

4.4. Propriétés mécaniques ultimes :

4.4.1. Les propriétés mécaniques en traction :

Les figures 4.20a, b, c, d, e et f représentent les courbes contrainte vs allongement, en traction, des films de LDPE-1, LDPE-2, LmPE, BmPE et les compositions 50/50 des deux mélanges -1 et -2 respectivement, dans les directions MD et TD. L'examen des graphiques montre que les courbes contrainte vs déformation de l'ensemble de films suivent deux allures de base :

- la première allure (type I) montre un point de relâchement, correspondant à une striction qui apparaît sur les échantillons déformés. Au-delà de ce point, on observe une diminution de la contrainte avec l'augmentation de la déformation. Après cela, la contrainte reste constante sur un intervalle de déformation. Ce phénomène est lié à la propagation de la striction. La contrainte va augmenter ensuite jusqu'à la rupture du matériau. Cette allure est particulièrement observée, pour les films LDPE-1, LDPE-2 et leurs mélanges, soumis à une traction dans la direction transversale (TD) (voir figure 4.20.a, b , e et f).

- la deuxième allure (type II) montre un faible point de relâchement (il n'est pas très apparent). La striction n'a pas été observée. Après ce point, la contrainte augmente de façon continue avec la déformation jusqu'à la rupture. Cette allure est observée pour les films LDPE-1 et LDPE-2 soumis à une traction dans le sens longitudinal (MD) ainsi que pour les films LmPE et BmPE dans les deux directions (figure 4.20. a, b c et d). Ces allures classiques sont obtenues par plusieurs auteurs. La déformation, des différents films, est fortement influencée par les paramètres d'orientation des lamelles et de leurs interconnexions (molécules liantes ou dites tie molecules). Ainsi, un ordre élevé dans les empilements lamellaires entraîne une tendance à la déformation du type II (Kim et al, 1997). Il faut noter, pour les films de LmPE et BmPE, que le mécanisme de déformation dans les directions MD et TD est du type II. Ce qui suggère, pour ces deux polymères, une orientation équilibrée dans les deux directions. Il y a lieu de remarquer que dans le cas des films de LmPE, la déformation dans le sens TD est supérieure à celle dans la direction MD.

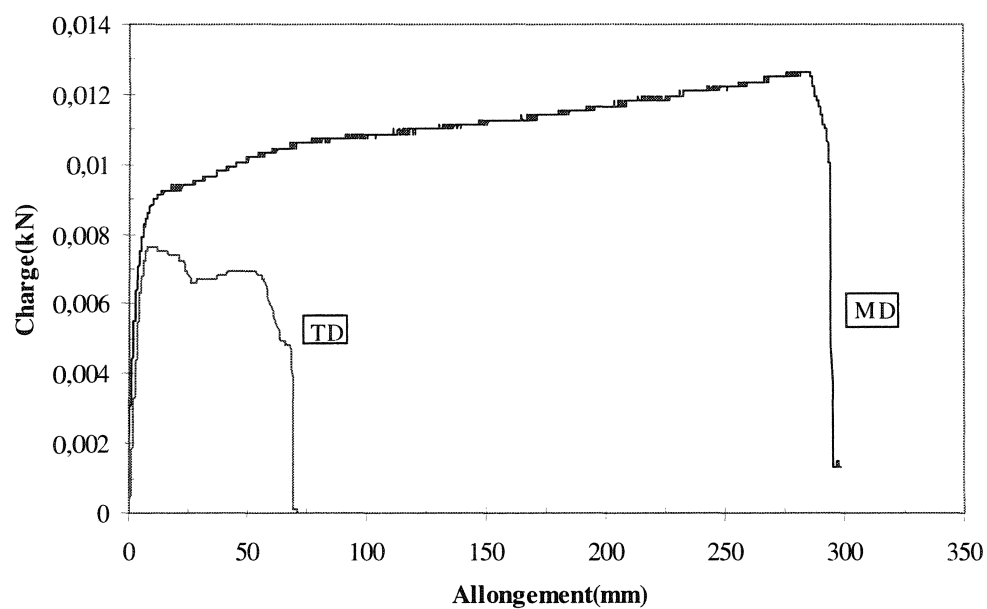


Figure 4.20a. Courbe de traction Charge vs Allongement, dans les directions MD et TD, de films de LDPE-1 (TUR=20, BUR=1.5 et FLH=180mm).

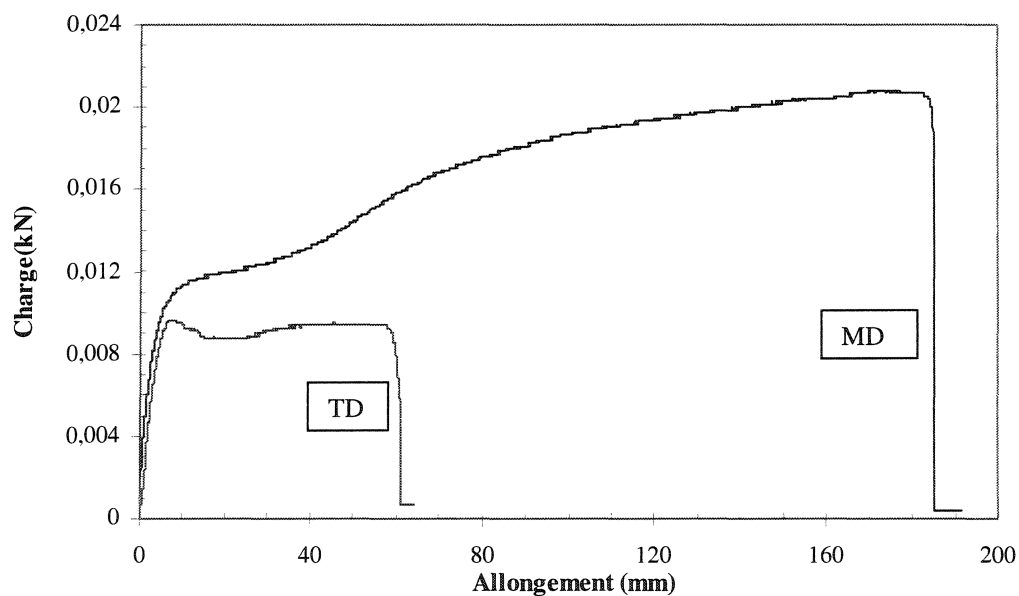


Figure 4.20.b Courbes de traction Charge vs Allongement, dans les directions MD et TD, des films de LDPE-2.

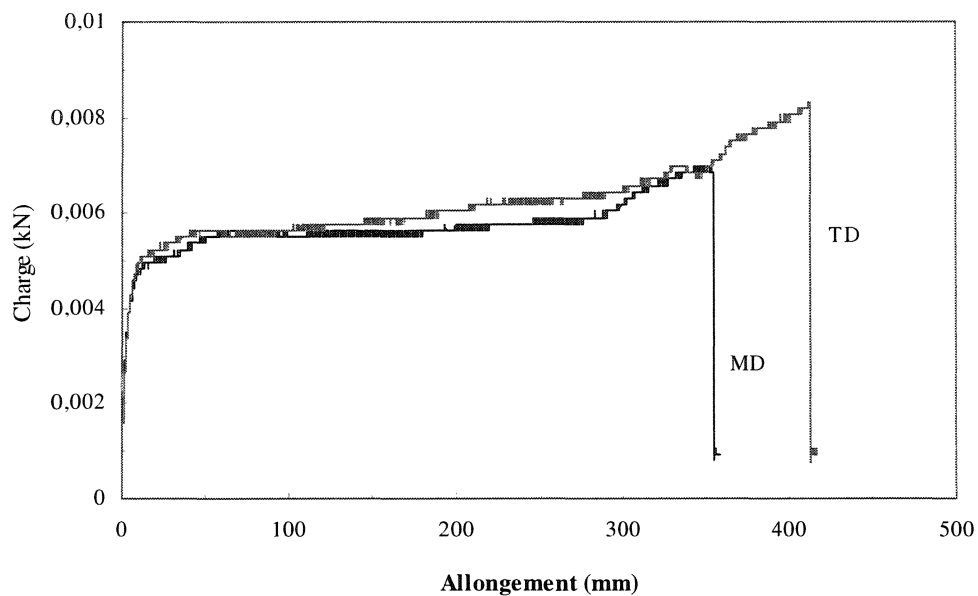


Figure 4.20c Courbe de traction Charge vs Allongement, dans les directions MD et TD, pour les films de LmPE

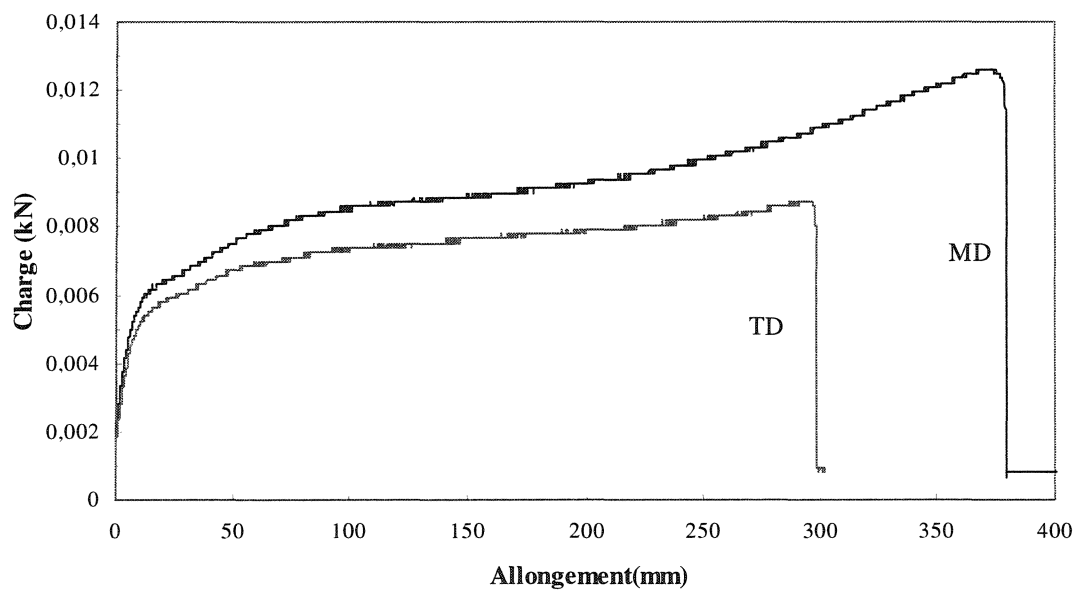


Figure 4.20d Courbe de traction charge vs Allongement, pour les films BmPE

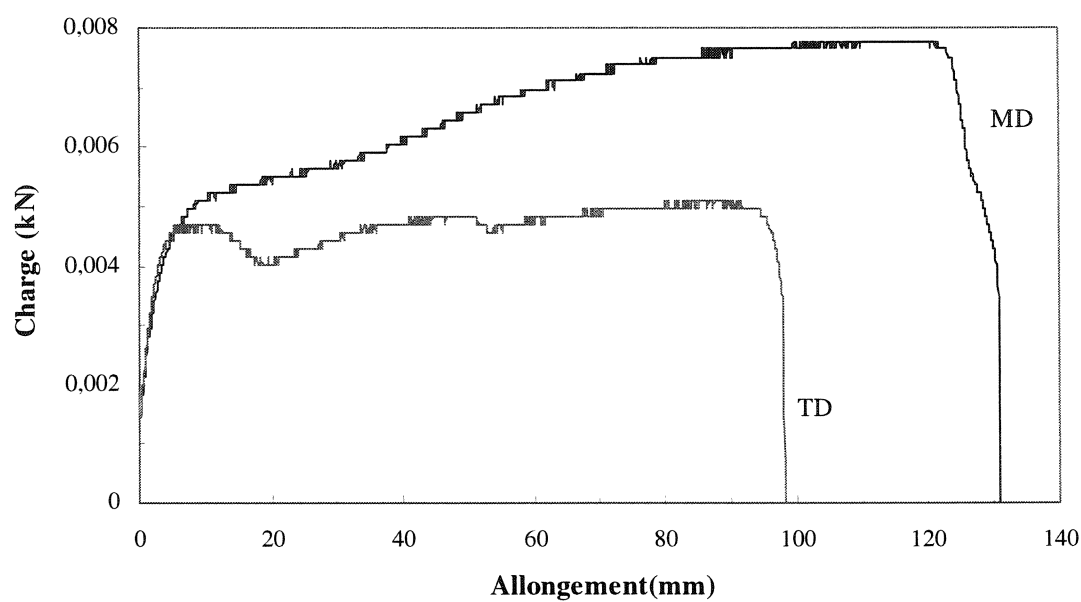


Figure 4.20 e Courbe charge vs allongement en traction, dans les directions MD et TD, pour des films issus d'un mélange 50/50 de LDPE-1 et LmPE

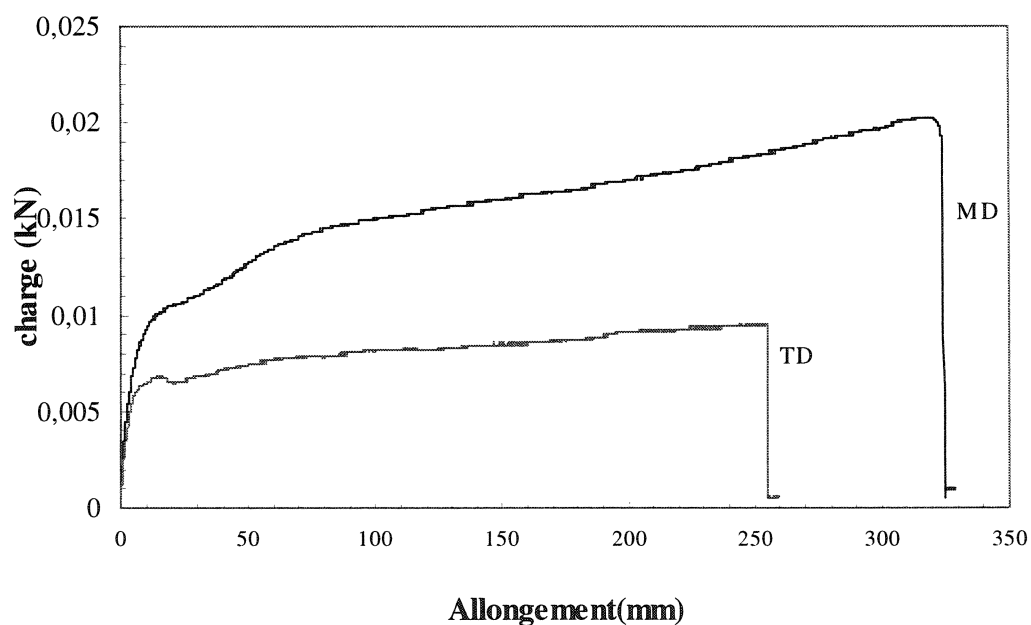


Figure 4.20.f. Courbe de traction charge vs allongement, dans les directions MD et TD, de films issus du mélange 50/50 de BmPE et LDPE-2

Les courbes contraintes- déformation, des différents films de PE et de leurs mélanges, ont permis de déduire les propriétés ultimes de traction (contrainte et la déformation à la rupture, le module de Young, ...). Ces propriétés ont été suivies sous différentes conditions d'extrusion soufflage. Elles sont affectées par la morphologie et la structure du film obtenu, particulièrement le module élastique.

La figure 4.21 montre l'effet du taux de refroidissement (FLH) sur les propriétés mécaniques en traction dans les directions longitudinale (MD) et transversale (TD). On note que la contrainte à la rupture dans la direction MD est peu affectée par le refroidissement mais une légère augmentation de la contrainte à la rupture apparaît dans la direction TD (courbes a). La déformation à la rupture diminue légèrement dans le sens MD alors qu'elle augmente dans la direction TD (figure b). Quant au module de Young, il présente une légère augmentation quand on diminue le taux de refroidissement. Ces observations, somme toute logique, peuvent s'expliquer d'une part par la structure du polymère (LDPE-1) et la relaxation de ses chaînes. Pour le type de PE étudié, le refroidissement (FLH) n'a probablement que peu d'effet sur la morphologie du matériau mais peut figer l'orientation de ses chaînes.

Dans la figure 4.22, les caractéristiques mécaniques en traction ont été représentées en fonction du taux d'étirage (TUR), dans les directions MD et TD. Dans la direction MD, on peut noter que la contrainte à la rupture augmente, quand TUR passe de 20 à 30, puis reste quelque peu constante pour $TUR = 40$ (figure 4.22.a). La contrainte à la rupture, dans la direction TD varie peu au début et diminue légèrement, ensuite.

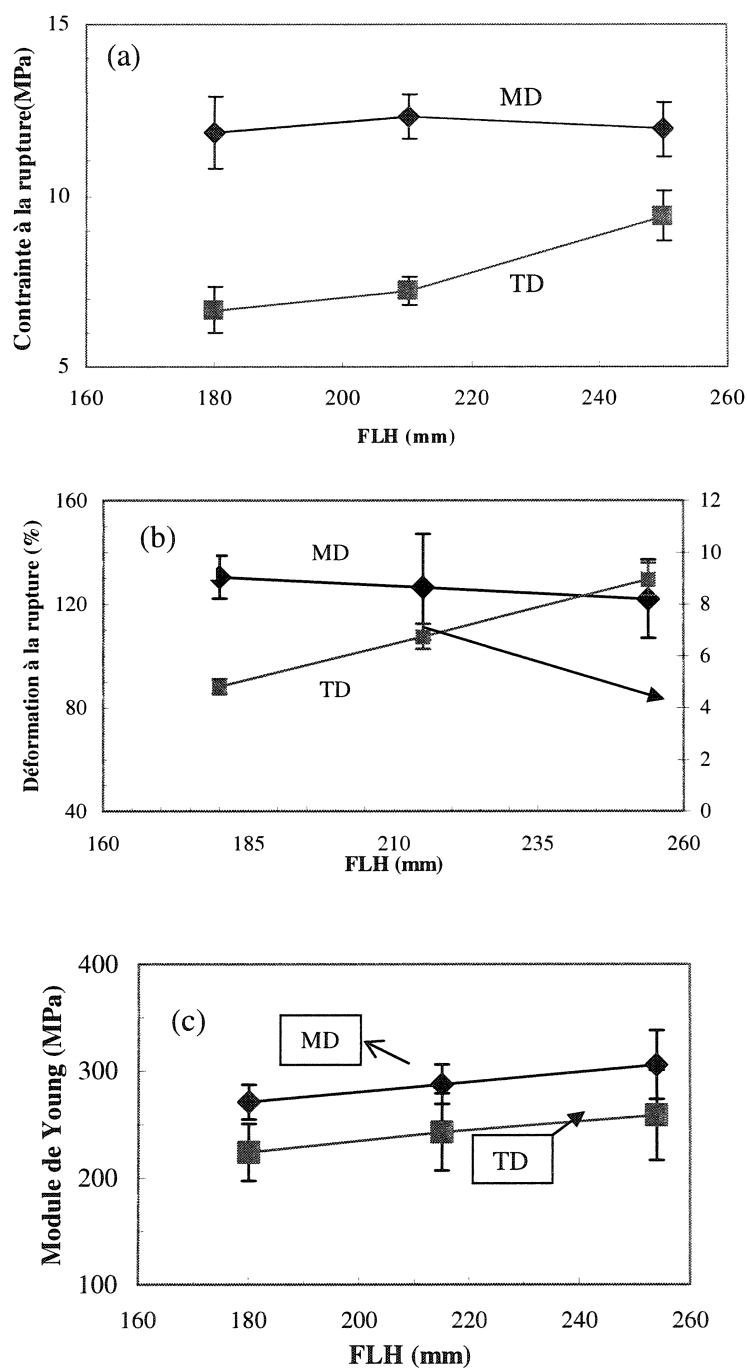


Figure 4.21 Effet de FLH sur les propriétés mécaniques en traction, des films de LDPE-1. (TUR=40, BUR=1.5)

a) La conainte à la rupture, b) la déformation à la rupture et c) Module de Young.

La déformation à la rupture diminue avec le TUR puis reste sans grand changement, dans la direction MD. Dans le sens TD, la déformation à la rupture augmente légèrement puis diminue pour $TUR=40$. Il faut noter, néanmoins, le niveau très faible de la déformation à la rupture (TD) quelque soit la valeur de TUR (figure 4.22.b). Le module de Young donne la même allure pour les deux directions. Le module augmente légèrement quand TUR passe de 20 à 30 et diminue pour $TUR=40$. La diminution est plus marquée dans le sens TD. Il y lieu de remarquer, dans tous les cas, que le module est toujours supérieur dans la direction TD. Ces résultats sont en accord avec les résultats publiés par Yamada (1999) pour les films de PE obtenu par casting.

Le tableau 4.3 regroupe toutes les valeurs des caractéristiques mécaniques ultimes du film LDPE-1, obtenues pour deux taux de gonflage (BUR) de 1.5 et 2. La contrainte à la rupture augmente avec le BUR dans les deux directions. La déformation à la rupture diminue dans la direction machine (MD) alors qu'elle augmente dans la direction transversale (TD). Quant au module de Young, il augmente dans le sens MD et diminue dans la direction TD. L'augmentation de BUR conduit à la diminution de l'orientation moléculaire dans la direction machine, ce qui aura pour effet de consolider la contrainte de rupture en diminuant la déformation de rupture. Par ailleurs, la diminution du module élastique peut être expliqué par l'orientation dans la phase amorphe (Patel et al, 1994).

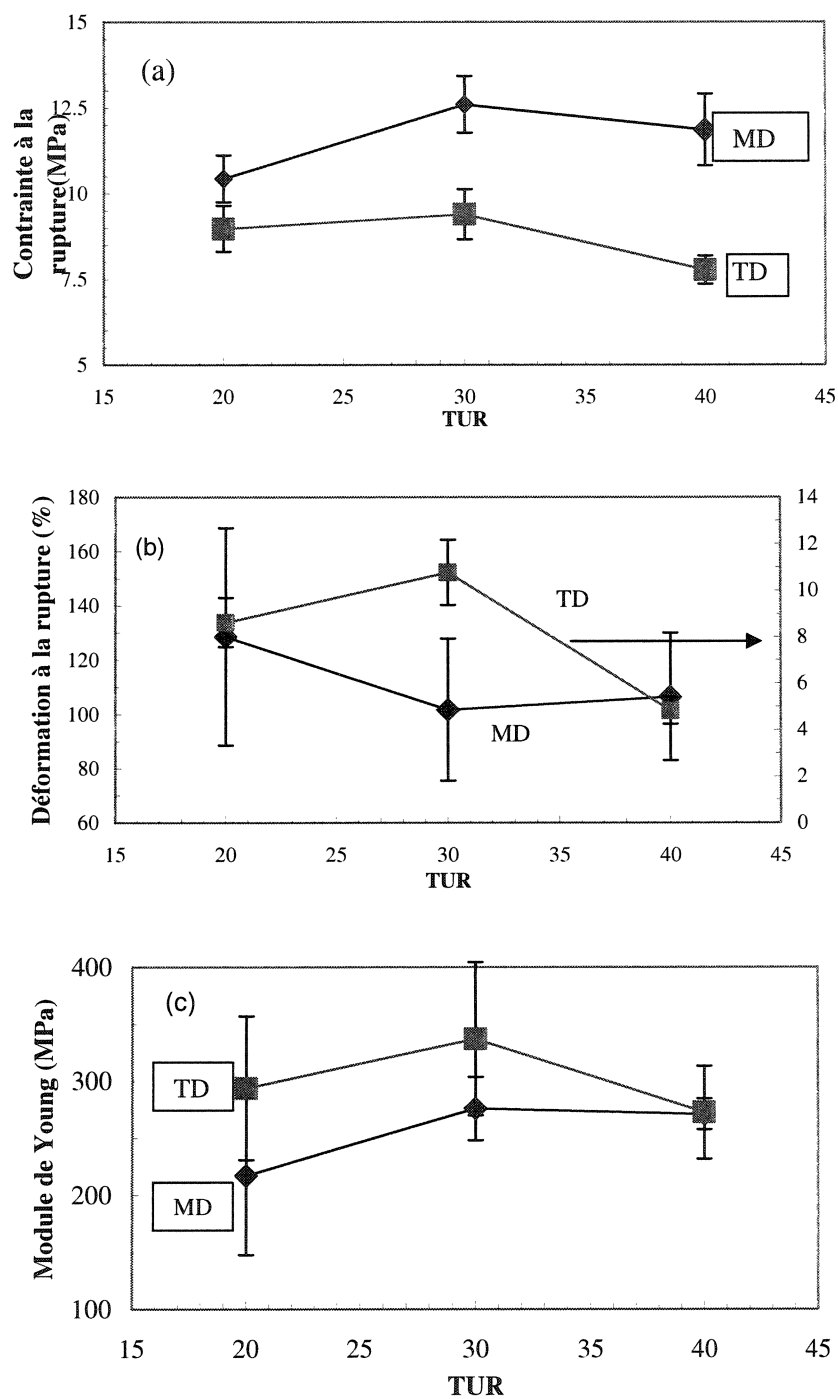


Figure 4.22 Effet du taux d'étirage (TUR) sur les propriétés mécaniques en traction en fonction du des films de LDPE-1. (FLH=180 mm, BUR=1.5)

La contrainte à la rupture, b) la déformation à la rupture et c) Module de Young.

Tableau 4.3 : Valeurs des caractéristiques mécaniques ultimes des films LDPE-1, pour deux différents taux de gonflage (BUR):

BUR	Direction	Résistance au déchirement (g/μm)	Résistance à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Module de Young (MPa)	Résistance à l'impact (g)
1.5	MD	8,312	11,75	130,46	217,1	24
	TD	11,01	7,77	6,75	293,86	
2.0	MD	11,13	12,52	116,36	275,8	28.2
	TD	11,85	8,136	11,85	281,34	

Tableau 4.4. Valeurs des caractéristiques mécaniques ultimes, pour différents PE.

Type Propriété	Direction	LDPE-1	LDPE-2	BmPE
Résistance à l'impact (g)	---	52,72	69	2545,5
Résistance au déchirement (g/μm)	MD	11,12	12,11	12,03
	TD	11,48	6,67	14,9
Contrainte à la rupture (MPa)	MD	11,86	17,22	11,51
	TD	6,65	8,97	9,45
Déformation à la rupture (%)	MD	128,5	182,46	389,04
	TD	8,61	79,63	383,75
Module de Young (MPa)	MD	217,09	263,99	74,5
	TD	293,86	227,39	76,13

Les caractéristiques mécaniques obtenues pour les films des polyéthylènes étudiés sont regroupées dans le tableau 4.4. On peut noter que la contrainte à la rupture (σ_r), dans les deux directions, croît comme suit :

$$\sigma_r (\text{LDPE-2})_{\text{MD}} > \sigma_r (\text{LDPE-1})_{\text{MD}} > \sigma_r (\text{BmPE})_{\text{MD}}$$

$$\sigma_r (\text{LDPE-2})_{\text{TD}} > \sigma_r (\text{BmPE})_{\text{TD}} > \sigma_r (\text{LDPE-1})_{\text{TD}}$$

La déformation à la rupture (ϵ_r) varie de la même façon dans les deux directions :

$$\epsilon_r (\text{BmPE})_{\text{MD}} > \epsilon_r (\text{LDPE-2})_{\text{MD}} > \epsilon_r (\text{LDPE-1})_{\text{MD}}$$

$$\epsilon_r (\text{BmPE})_{\text{TD}} > \epsilon_r (\text{LDPE-2})_{\text{TD}} > \epsilon_r (\text{LDPE-1})_{\text{TD}}.$$

Et pour le module de Young (E) :

$$E(\text{LDPE-2})_{\text{MD}} > E(\text{LDPE-1})_{\text{MD}} > E(\text{BmPE})_{\text{MD}}$$

$$E(\text{LDPE-1})_{\text{TD}} > E(\text{LDPE-2})_{\text{TD}} > E(\text{BmPE})_{\text{TD}}$$

Les films de LDPE-2 exhibent des caractéristiques mécaniques de loin meilleures que celles de LDPE-1. Cela confirme que l'échantillon ayant un poids moléculaire plus élevé et une distribution des poids moléculaires plus large présenterait de meilleures caractéristiques mécaniques ultimes.

Le module de Young des films de BmPE est faible par rapport aux deux autres polyéthylènes. Les valeurs du module dans les deux directions (MD et TD) sont proches. Les déformations à la rupture sont très élevées par rapport à celle des deux autres échantillons. Elles sont également proches dans les deux directions. Ce qui laisse suggérer qu'il s'agit d'un matériau souple et presque isotrope. L'orientation est équilibrée dans les deux directions. Le BmPE est le plus souple des trois échantillons. Les films LDPE-1 ont montré une rupture catastrophique dans la direction transversale.

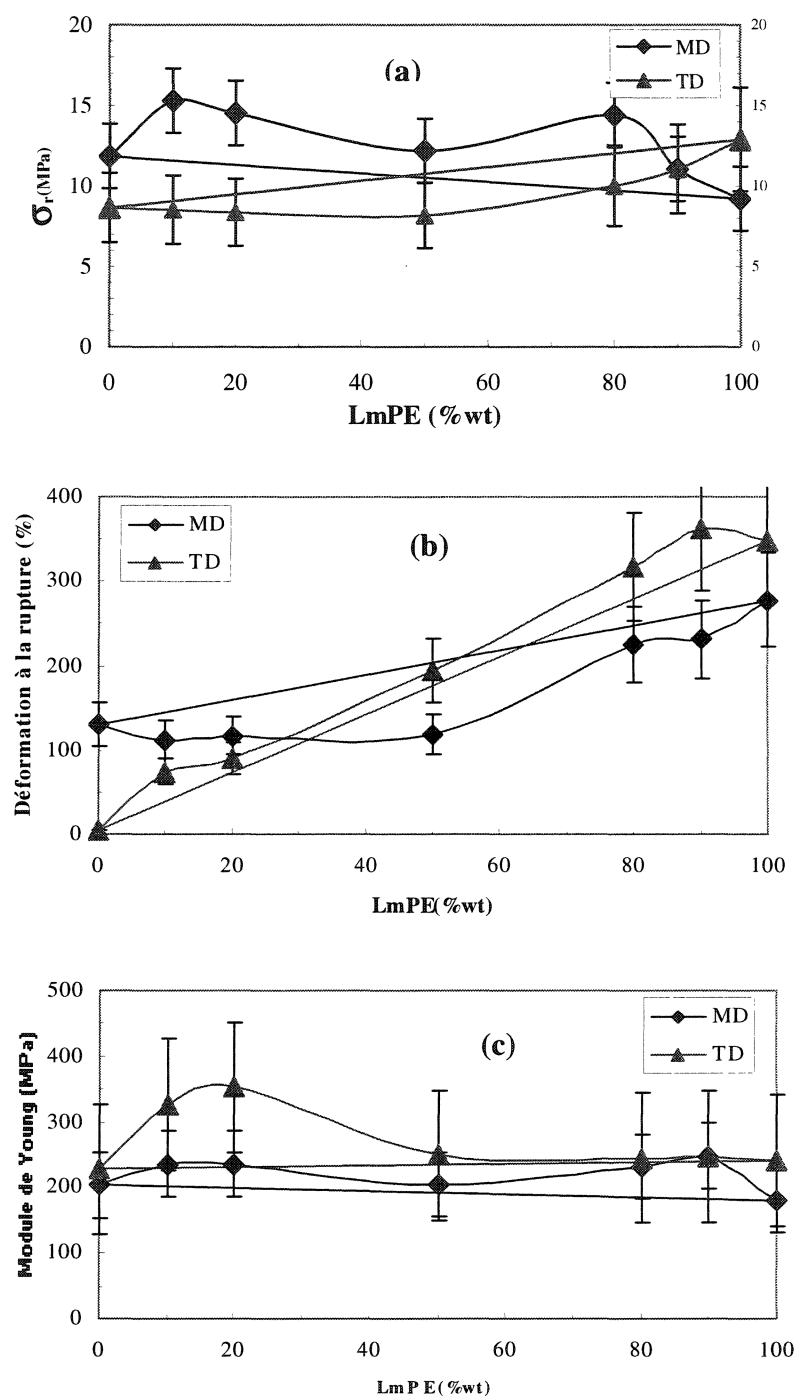


Figure 4.23 Variation des propriétés mécaniques en tension en fonction de la composition du mélange-1. a) Contrainte à la rupture, b) Déformation à la rupture et c) Module de Young.

Les courbes de variation des propriétés mécaniques des films du mélange-1 en fonction de la composition en LmPE sont présentées dans la figure 4.23. On remarque que les contraintes à la rupture des films issus du mélange sont plus élevées que celles des films issus des PE purs et en toute proportion (figure 4.23.a). Il s'agit d'une déviation positive c'est-à-dire que le mélange de LmPE et de LDPE-1 améliorerait la résistance mécanique dans le sens MD. Cependant, la résistance mécanique diminue légèrement, en toute proportion, par rapport aux polymères purs. La présence de LDPE-1 favorise l'orientation dans la direction TD. La figure 4.23.b montre une déviation négative, de la déformation à la rupture, en fonction de la composition dans la direction MD. Ainsi, le mélange des deux PE a tendance à diminuer l'allongement à la rupture. Dans la direction transversale, il est à noter une très légère déviation positive. La variation du module de Young en fonction de la composition du mélange-1, dans les directions MD et TD, est présentée dans la figure 4.23.c. On remarque que le module de Young dans la direction TD est largement supérieur à celui dans la direction longitudinale. Les courbes de variation du module de Young, dans les deux directions, montrent une déviation positive c'est-à-dire que les modules de Young des films de mélange sont plus élevés que ceux des films des PE purs. Le mélange du LDPE-1 avec LmPE conduit à des films ayant une meilleure résistance mécanique mais ils sont moins flexibles.

La figure 4.24 illustre l'effet du pourcentage de BmPE sur les propriétés mécaniques des films du mélange-2. On remarque que la contrainte à la rupture diminue linéairement avec la composition du mélange (mis à part une légère déviation du point à

20%), dans la direction MD. La linéarité est plus prononcée dans la direction TD (figure 4.24.a). La résistance mécanique reste constante, dans la direction TD, pour toutes les proportions. La déformation à la rupture augmente linéairement avec l'augmentation du pourcentage de BmPE dans le mélange, pour les deux directions comme on peut le constater La figure 4.24.b. Dans la direction TD, on remarque que la courbe de variation de la déformation à la rupture montre une légère déviation positive.

Le module de Young en fonction de la composition est représenté dans la figure 4.24.c. On note que le module de Young diminue linéairement en fonction du pourcentage de BmPE dans le mélange-2. Ces observations permettent de conclure que les films issus du mélange-2 jouissent d'une grande souplesse et la variation linéaire renseigne sur une compatibilité entre LDPE-2 et BmPE en toute proportion. On peut conclure que la loi d'additivité s'applique dans le cas du mélange de LDPE-2 et de BmPE; ce qui est une indication d'une miscibilité des deux PE.

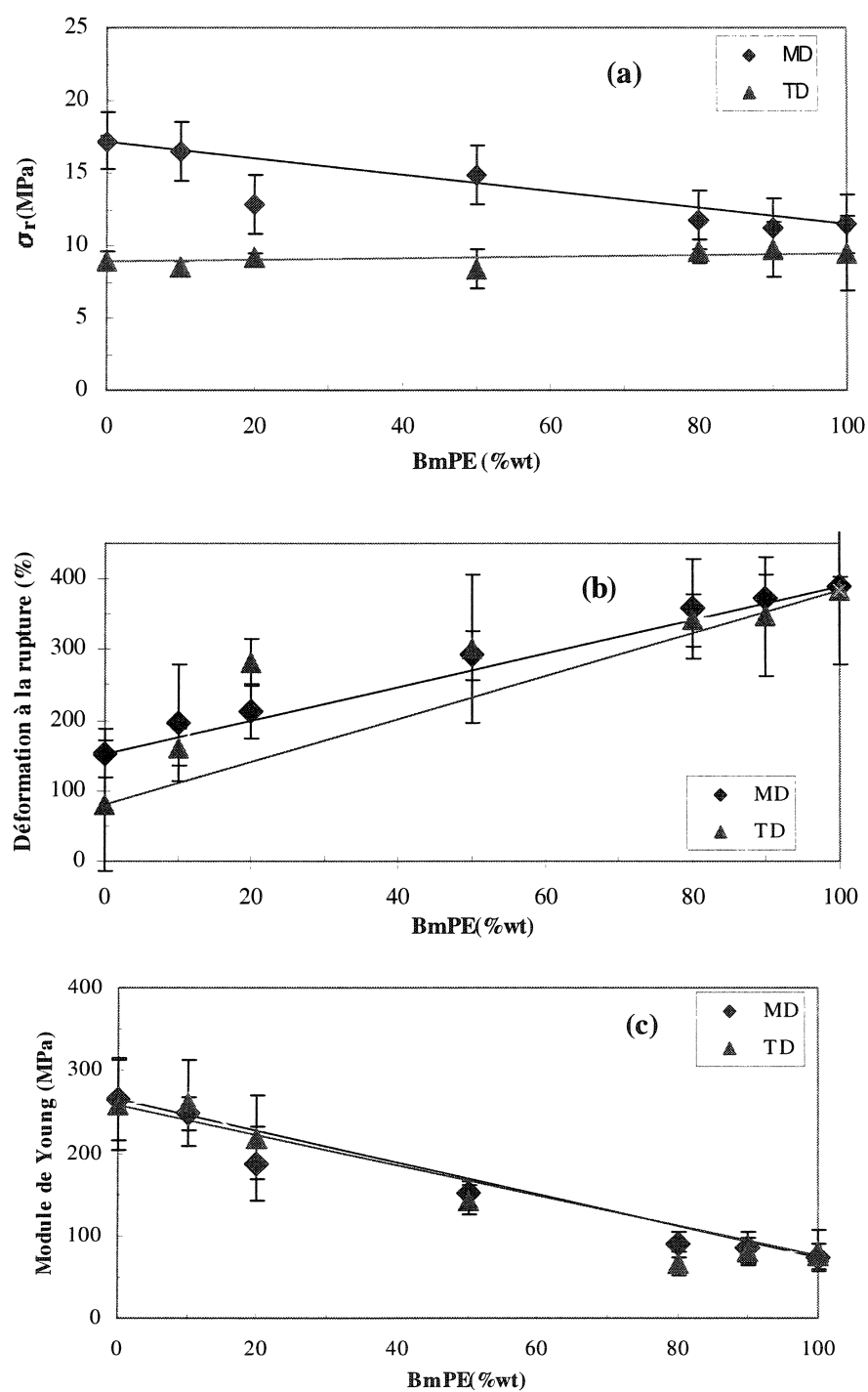


Figure 4.24 Variation des propriétés mécaniques en tension en fonction de la composition de BmPE dans le mélange-2. a) Contrainte à la rupture, b) Déformation à la rupture et c) Module de Young.

4.4.2. Résistance à l'impact :

La résistance à l'impact est l'énergie nécessaire pour causer la rupture d'un échantillon de films. Elle est exprimée par la masse d'un dard que l'on laisse tomber d'une certaine hauteur spécifiée sur un échantillon de telle sorte qu'il y ait 50% de chance pour que le film brise. La masse tombante provoque une déformation substantielle du film avant de le rompre. La résistance à l'impact a été déterminée pour différentes conditions de mise en forme et pour tous les échantillons.

La figure 4.25 montre la variation de la résistance à l'impact en fonction du taux de refroidissement (FLH). On peut aisément remarquer que la résistance à l'impact augmente avec l'augmentation de FLH. La résistance à l'impact augmente quand l'orientation des lamelles devient plus aléatoire c'est-à-dire que le niveau d'orientation lamellaire décroît (Krishnaswamy et Sukahdia, 2000). L'orientation est d'autant plus aléatoire que le taux de refroidissement est faible (FLH est élevée). La figure 4.26 confirme les observations ci-dessus. Il y a lieu de remarquer également que la résistance à l'impact des films de LDPE-1 est très faible.

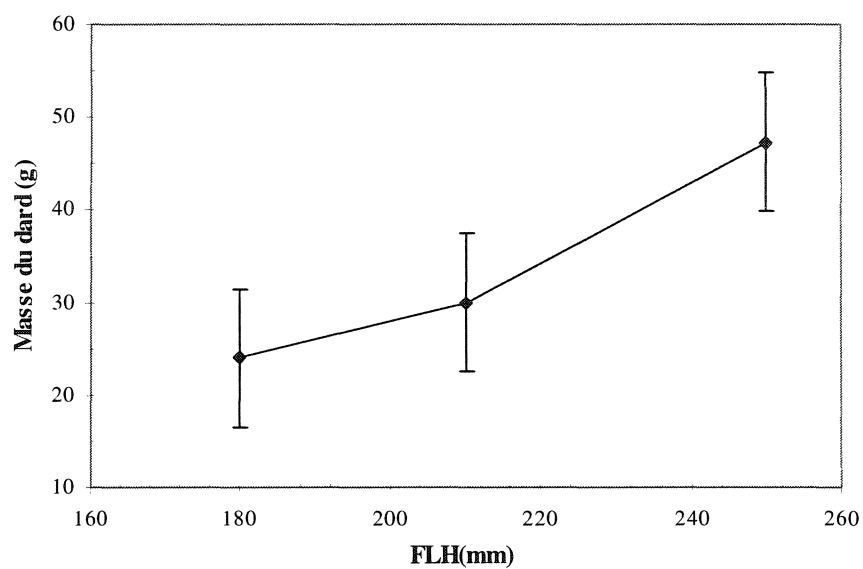


Figure 4.25 Effet du FLH sur la résistance à l'impact de films de LDPE-1.
(TUR=40 et BUR=1.5).

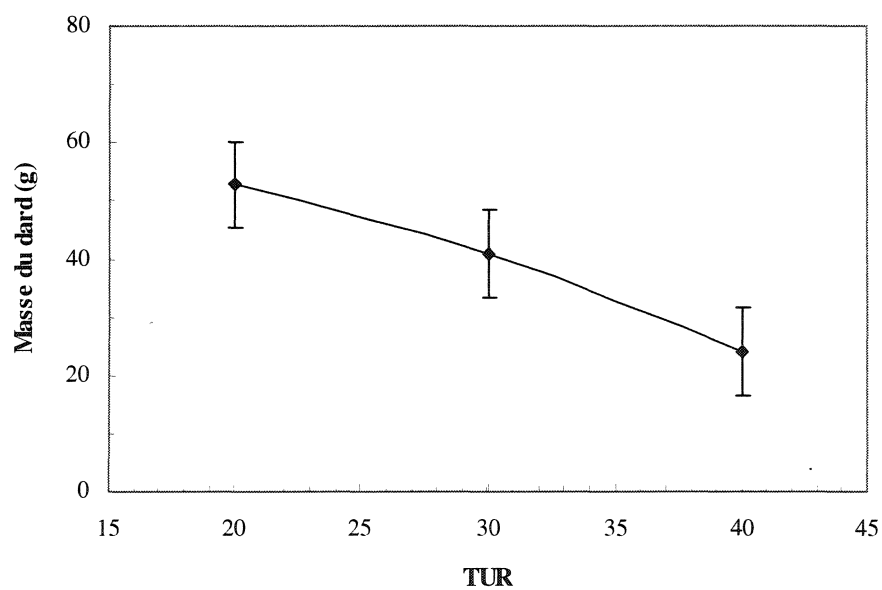


Figure 4.26 Effet du TUR sur la résistance à l'impact de films de LDPE-1.
(FLH=180mm et BUR=1.5).

L'effet du taux d'étirage sur la résistance à l'impact est mis en évidence par la figure 4.26. On constate que la résistance à l'impact des films de LDPE-1 s'affaiblit quand le TUR est élevé. L'augmentation de l'étirage aura pour conséquence d'orienter préférentiellement les chaînes dans la direction de la machine ce qui va entraîner un niveau d'orientation plus élevé, donc une plus faible résistance à l'impact.

Pour rendre compte de l'influence du taux de gonflage (BUR) sur la résistance à l'impact, les valeurs de la résistance à l'impact pour BUR=1.5 et 2 sont rassemblées dans le tableau 4.4. Il faut noter que la résistance à l'impact est, comme attendu, plus élevée pour les films ayant le BUR=2. Un taux de gonflage élevé conduit à orientation plus équilibrée donc plus aléatoire (Patel et al., 1994).

Pour rendre compte de l'effet de la structure moléculaire, les valeurs de la résistance à l'impact pour les différents polymères ont été données dans le tableau 4.5 ci-dessous.

Tableau 4.5 Valeurs de la résistance à l'impact pour les trois PE.

Type de PE	LDPE-1	LDPE-2	BmPE
Résistance à l'Impact (g)	5,72	69	2545,5

Il est clair que le BmPE jouit d'une excellente résistance à l'impact comparée à celle des deux autres. La distribution étroite du poids moléculaire pourrait être à l'origine de ce phénomène.

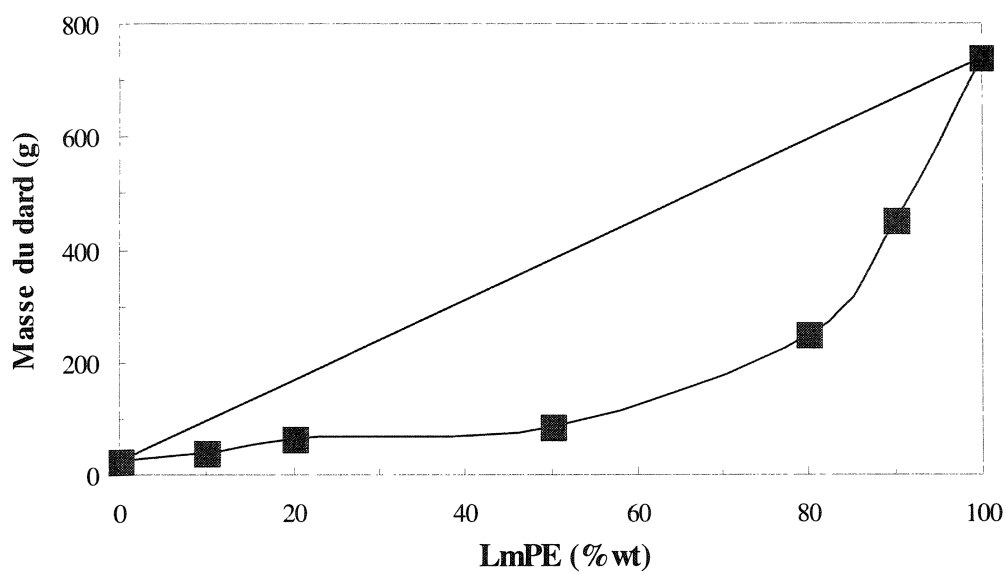


Figure 4.27 Variation de la résistance à l'impact en fonction de la composition de LmPE dans le mélange-1.

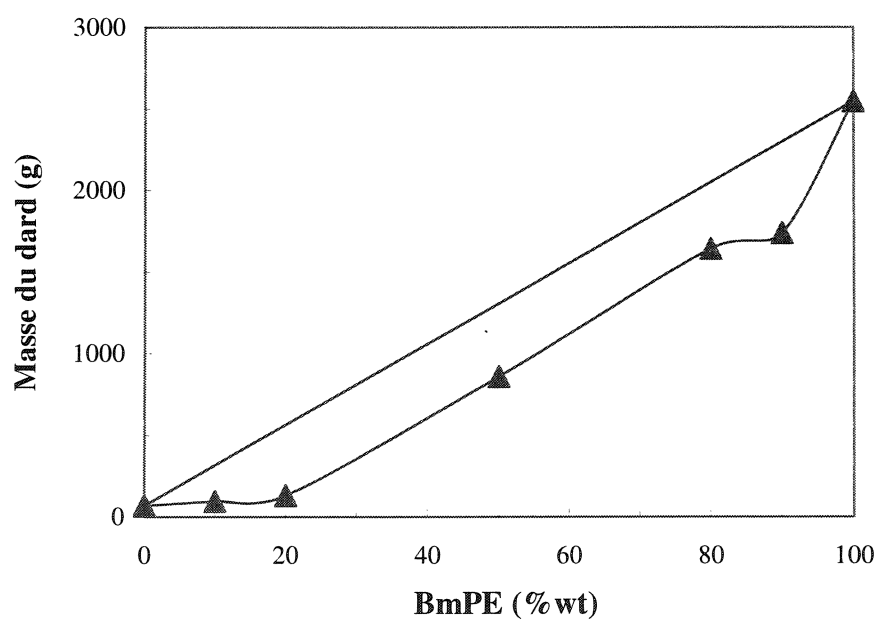


Figure 4.28 Variation de la résistance à l'impact en fonction de la composition de BmPE dans le mélange-2.

La voie de polymérisation (l'utilisation du catalyseur à base d'un métallocène) peut avoir également une influence. Chai et Osmont (2000) ont montré qu'une distribution étroite augmenterait la résistance à l'impact. Le LDPE-2 présente une meilleure résistance que le LDPE-1, bien que sa distribution des poids moléculaire soit plus large. Ceci est probablement lié à son poids moléculaire plus élevé qui a tendance à créer un plus grand nombre de molécules liantes qui consoliderait sa résistance à l'impact (Sukhadia, 1999).

La figure 4.27 illustre la variation de la résistance à l'impact, des films du mélange-1, en fonction de la composition en LmPE. On remarque que les films de LmPE pur présentent une résistance à l'impact très élevée par rapport à ceux de LDPE-1. La résistance à l'impact commence à diminuer drastiquement à partir de la composition de 50% de LDPE-1. La courbe laisse apparaître une déviation négative.

La variation de la résistance à l'impact des films issus du mélange-2 est présentée dans la figure 4.28. On note également une déviation négative. Cette déviation négative vient du mécanisme des enchevêtrement intermoléculaires dans le mélange classique de LDPE avec LLDPE (Oh, 1999).

4.4.3. Résistance au déchirement:

La résistance au déchirement mesurée conformément à la norme ASTM D1922. Elle est mesurée dans le sens longitudinale (MD) et transversale (TD), sous différentes conditions. On remarque que les valeurs de la résistance au déchirement dans la direction TD sont toujours plus grandes que dans la direction MD.

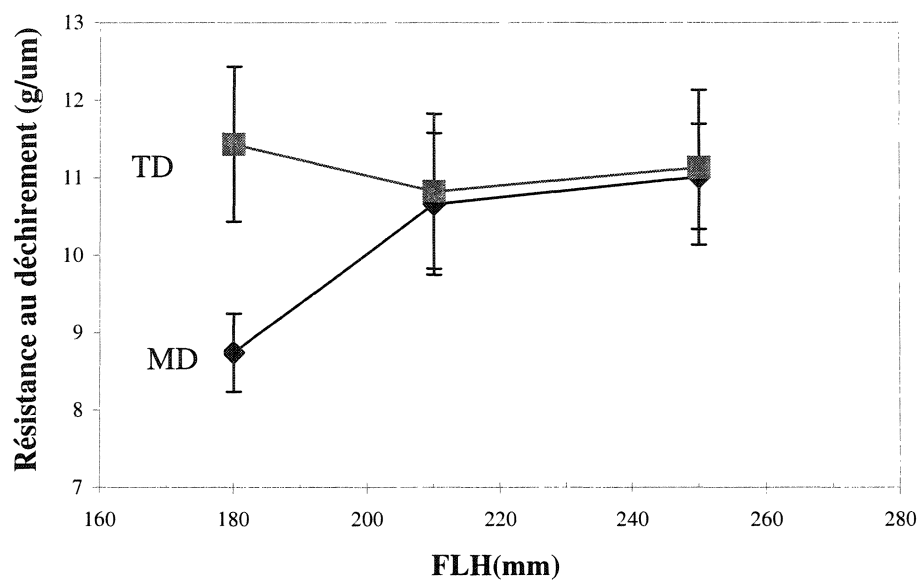


Figure 4.29 Effet du FLH sur la résistance déchirement des films de LDPE-1.
(TUR=40 et BUR=1.5).

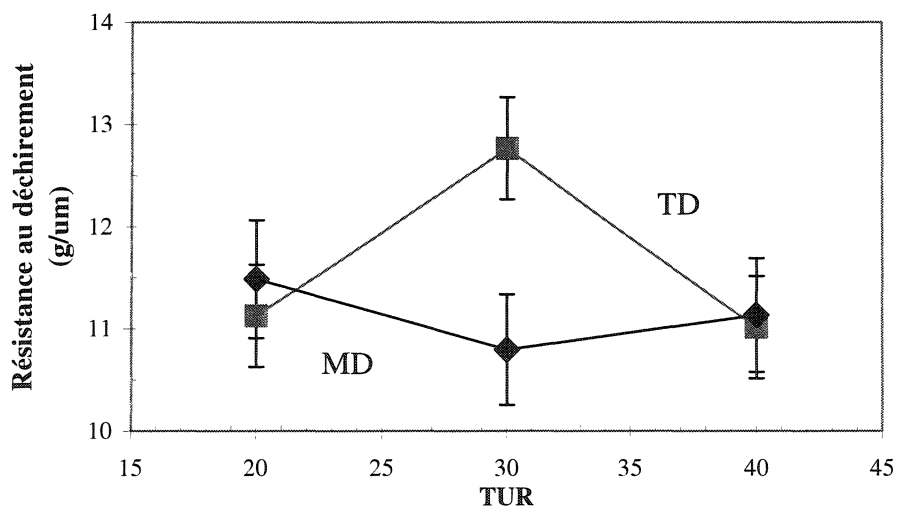


Figure 4.30 Effet du TUR sur la résistance au déchirement de films de LDPE-1 (FLH=180mm et BUR=1.5).

L'influence du refroidissement sur la résistance au déchirement est donnée par la courbe présentée dans la figure 4.29. Elle augmente légèrement avec l'augmentation de FLH (diminution de la vitesse de refroidissement) dans la direction TD et diminue dans le sens MD. A faible FLH, la résistance au déchirement dans la direction TD est de loin plus élevée que celle dans le sens MD. L'élévation de FLH conduit à un rapprochement des deux résistances au déchirement. A faible FLH qui correspond au refroidissement maximum, les chaînes sont figées dans leur orientation favorable dans la direction MD ce qui a pour conséquence une diminution drastique de la résistance au déchirement. L'augmentation de FLH entraînerait une relaxation des chaînes qui favoriserait l'orientation aléatoire des chaînes de polymères. Un équilibrage des deux résistances est favorisé.

La figure 4.30 représente la variation de la résistance au déchirement en fonction du taux d'étirage (TUR). On note que la résistance passe par un maximum. À de faibles TUR, les résistances au déchirement dans les deux directions (MD et TD) sont assez proches car le matériau est faiblement orienté ou en équilibre dans l'orientation (plus ou moins isotrope). L'augmentation de TUR a pour conséquence une orientation préférentielle dans la direction MD. Ce qui favorisera la résistance au déchirement dans la direction TD. A TUR élevé, l'orientation augmente mais les enchevêtrements aussi. Ce qui favoriserait l'équilibre des résistances dans les deux directions. L'orientation des chaînes peut expliquer une faible ou une haute résistance au déchirement. Zhang et al. (2004) ont utilisé le rapport des résistances TD et MD pour

mettre en évidence l'orientation. Ainsi, pour un rapport proche de l'unité, l'orientation est aléatoire.

Tableau 4.6 Valeurs de la résistance au déchirement, à BUR différent.

	Direction	BUR=1,5	BUR=2
Résistance au déchirement (g/ μm)	MD	8,312	11,13
	TD	11,01	11,85

Le tableau 4.6 montre l'effet du taux de gonflage (BUR) sur la résistance au déchirement. On note un net écart de résistance au déchirement dans les directions MD et TD quand BUR=1.5. L'écart devient négligeable suite à l'augmentation de BUR à 2. Un taux de gonflement élevé tend à élever la résistance dans la direction MD, suite à l'orientation favorable dans le sens transversal, qui va contrebalancer l'orientation dans le sens MD.

Pour mettre en évidence l'influence de la structure moléculaire sur la résistance au déchirement pour les différents types de PE, leurs valeurs ont été obtenues et regroupées dans le Tableau 4.7. On remarque que la résistance au déchirement augmente de LDPE-2 à LDPE-1 à BmPE dans la direction MD et de LDPE-1 à LDPE-2 et à BmPE dans le sens TD. On note également que l'écart entre les résistances TD et MD diminue de LDPE-2 à LDPE-1 et BmPE. Ceci est confirmé par l'orientation caractérisée par la biréfringence.

Tableau 4.7. Valeurs de la résistance au déchirement pour les différents PE

Type Propriété	Direction	LDPE-1	LDPE-2	BmPE
Résistance au déchirement (g/μm)	MD	9,23	6,67	12,23
	TD	11,82	12,11	14,9

La figure 4.31 illustre la variation de la résistance au déchirement, dans les deux directions MD et TD, en fonction du pourcentage massique de LmPE dans le mélange-1. On note que la résistance au déchirement montre une déviation positive c'est-à-dire que l'on obtient un effet synergétique. Dans la direction MD, il s'agit d'une déviation négative.

La figure 4.32 présente la résistance au déchirement des films issus du mélange de LDPE-2 et BmPE. On peut observer une forte déviation positive dans la direction TD. De plus, la résistance au déchirement est beaucoup plus affaiblie pour une proportion de BmPE inférieure à 50%.

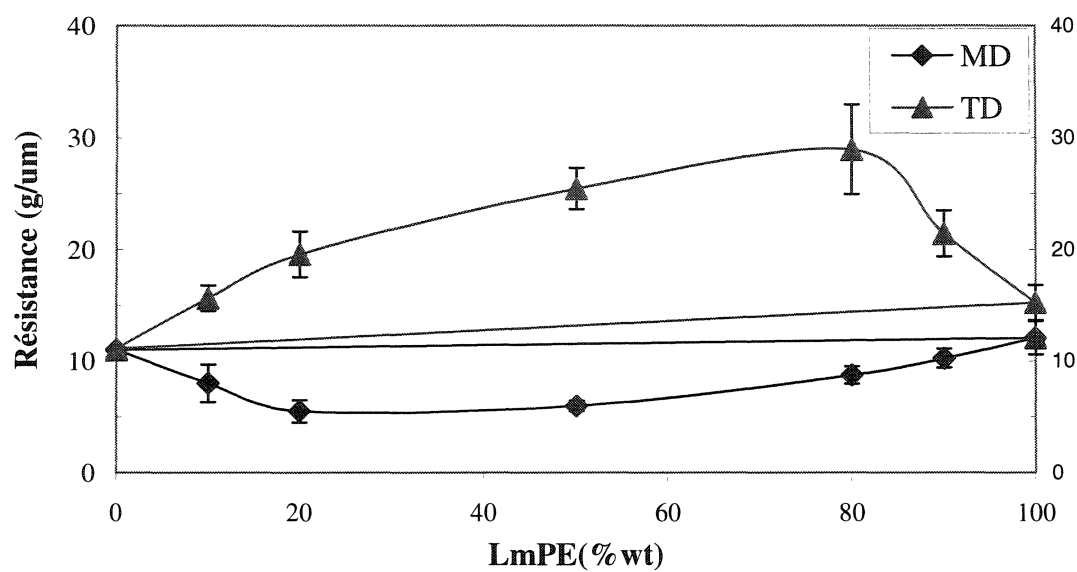


Figure 4.31 Effet de la composition de LmPE sur la résistance au déchirement de films du mélange-1. (FLH=180mm TUR= 40 et BUR=1.5).

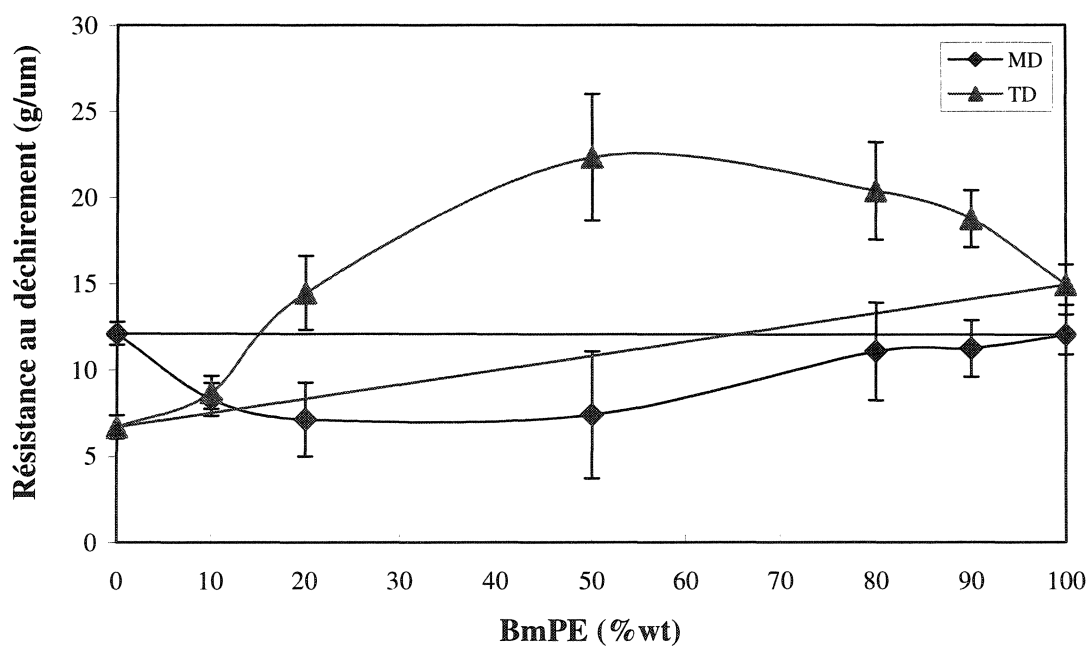


Figure 4.32 Effet du la composition de BmPE sur la résistance au déchirement de films du mélange-2. (FLH=180mm, TUR=20 et BUR=1.5).

CHAPITRE 5. CONCLUSION

Dans ce travail le transfert thermique dans la bulle ainsi que l'effet des conditions de mise en forme sur les propriétés optiques et mécaniques ont été étudiés.

L'évacuation de la chaleur dépend du taux de refroidissement et de la géométrie de la bulle. En effet, l'augmentation de la vitesse de refroidissement, soit la diminution de la ligne de figeage, entraîne une évacuation de la chaleur plus rapide. L'augmentation du taux de gonflage diminue la vitesse de refroidissement, ce qui aura pour conséquences le refroidissement plus lent de la bulle. La mesure de la température à l'intérieur de la bulle et la vitesse de refroidissement a permis d'introduire des données expérimentales, dans le modèle thermique pour le calcul de la température moyenne de la bulle et tracer son profil. L'écart entre les températures mesurées et celles estimées par le modèle est notable. Le coefficient de transfert de chaleur, calculé par la corrélation de Petrie, semble sous estimer la température de la bulle.

Une corrélation, reliant le coefficient de transfert de chaleur et la vitesse de refroidissement, a été obtenue à partir des résultats expérimentaux. Le coefficient de transfert de chaleur varie linéairement en fonction de la vitesse de refroidissement mais la pente varie avec les conditions de mise en forme.

La variation du coefficient de transfert de chaleur en fonction de la vitesse réduite est une courbe maîtresse unique. C'est une droite linéaire d'équation $Ln(h_e) = 1,4921Ln(w_{red}) + 3,8344$ (soit $h_e = 29,5 * (w_{red})^{1.5}$), avec une corrélation de 81%. Elle est indépendante du taux de refroidissement.

L'orientation moléculaire (caractérisée par la biréfringence dans le plan) dépend des conditions de mise en forme. La biréfringence augmente avec la diminution du FLH. Un taux de refroidissement élevé fige l'orientation des chaînes des films. L'augmentation du taux d'étirage a tendance à augmenter notablement la biréfringence. Les molécules s'orientent dans le sens de l'étirage à la suite d'un glissement lamellaire. Un taux de gonflement élevé diminue la biréfringence et contrebalance l'orientation des chaînes dans la direction MD. La structure moléculaire peut affecter l'orientation des chaînes. En effet, la biréfringence varie comme suit : $\Delta n \text{ (LDPE-2)} > \Delta n \text{ (LDPE-1)} > \Delta n \text{ (BmPE)}$.

Dépendant de la compatibilité des mélanges, la biréfringence subit une déviation positive dans le cas du mélange-2 de LDPE-2 avec BmPE alors que dans le cas du mélange-1 de LDPE-1 et LmPE, elle montre un effet antagonique c'est à dire que les compositions du mélange montrent des valeurs de biréfringence plus faibles que celles des polymères purs.

Les propriétés optiques ont été étudiées en mesurant la turbidité de tous les films. La turbidité augmente légèrement quand FLH augmente. Le refroidissement a peu d'effet sur la morphologie des films de LDPE-1. Ce qui veut dire que la turbidité induite par cristallisation est négligeable. L'élévation du taux d'étirage tend à diminuer la turbidité des films car la morphologie devient plus fine. La turbidité diminue dans l'ordre suivant : LDPE-2 $\longrightarrow$ LDPE-1 $\longrightarrow$ BmPE. La distribution du poids moléculaire plus étroite diminue l'élasticité du polymère fondu et conduit, donc, à des films moins turbides.

La variation de la turbidité en fonction de la composition est linéaire, dans le cas du mélange-2. En effet, les films issus du mélange de BmPE et de LDPE-2 montrent une additivité de la turbidité. Ceci tend à montrer que les deux polymères sont miscibles. Dans le cas des films du mélange-2, une déviation négative est observée. Ceci permet d'améliorer la transparence de LmPE, initialement faible.

Les propriétés mécaniques en tension des différents films ont été mesurées. À partir des courbes contrainte-allongement; le module de Young, la contrainte et la déformation à la rupture ont été déterminés.

Le refroidissement n'a que peu d'effet sur les propriétés mécaniques en tension. En effet, dans la direction transversale, la contrainte et la déformation à la rupture augmentent quand la FLH croît. Le module de Young augmente légèrement dans les deux directions. Au départ, l'augmentation du taux d'étirage (TUR) entraîne une élévation de la contrainte à la rupture et du module de Young (dans la direction MD) puis tend à diminuer légèrement ensuite. La déformation à la rupture, quant à elle, diminue au départ puis elle reste plus ou moins constante. L'augmentation du taux de gonflage diminue la contrainte à la rupture dans la direction MD alors qu'il l'augmente dans la direction TD. Dans le sens MD, le module de Young augmente et il diminue dans la direction transversale, probablement suite à un rééquilibrage de l'orientation moléculaire.

Les caractéristiques mécaniques dépendent de la structure moléculaire des polyéthylènes étudiés. Les films de BmPE jouissent des propriétés comparables dans les deux directions (MD et TD) car l'orientation moléculaire est aléatoire. C'est un

polymère très souple, isotrope et proche d'un comportement d'un élastomère. Les films de LDPE-2 présentent de meilleures propriétés mécaniques. Le poids moléculaire élevé dans le LDPE-2 en serait à l'origine.

La variation de la contrainte à la rupture et le module de Young , dans le sens MD, en fonction de la composition, dans le mélange-1, montre une déviation positive c'est-à-dire que les films issus du mélange de LDPE-1 avec LmPE ont ces deux caractéristiques plus grandes que les films purs. Cependant l'allongement à la rupture diminue dans la direction MD.

La contrainte et la déformation à la rupture ainsi que le module de Young, dans les deux directions TD et MD, varient presque linéairement en fonction du pourcentage en BmPE dans le mélange-2. Ce qui, de toute évidence, donne une indication de la miscibilité des deux polymères.

La résistance à l'impact augmente avec l'augmentation de FLH. Pour les valeurs de FLH élevées, les chaînes tendent à se relaxer pour entraîner une orientation moléculaire plus aléatoire qui conduirait à une amélioration la résistance au choc. L'augmentation du taux d'étirage (TUR) implique une certaine orientation des chaînes ce qui diminuerait la résistance à l'impact. L'élévation du taux de gonflage favorise une augmentation de la résistance à l'impact des films de LDPE-1. Le BmPE jouit d'une remarquable résistance à l'impact alors que LDPE-1 est le plus vulnérable.

Les films issus du mélange de LDPE-1 et LmPE montrent une déviation négative. À partir d'une composition de 40% de LDPE-1, la résistance à l'impact

diminue d'une manière drastique. Les films du mélange-2 montrent également une déviation négative, néanmoins moins abrupte que celle du mélange-1.

La résistance au déchirement, dans le sens longitudinal, diminue avec l'augmentation de FLH et augmente dans la direction transversale. Un refroidissement intense fige les chaînes orientées, dans la direction MD. L'augmentation du TUR a tendance à augmenter la résistance au déchirement jusqu'à un certain taux puis diminue.

Le taux de gonflage élevé favorise une amélioration de la résistance au déchirement dans la direction longitudinale alors que celle-ci reste relativement constante dans la direction TD. Les films de BmPE montrent une excellente résistance au déchirement, dans les deux directions ce qui confirme l'orientation aléatoire de ses chaînes.

Les films issus des deux mélanges ont une résistance au déchirement améliorée, dans la direction TD, en toute proportion.

Recommandations :

Il serait intéressant de compléter l'étude thermique de la bulle par d'autres mesures expérimentales (plus de points expérimentaux) pour affiner les profils de températures. L'utilisation d'un anémomètre à Laser Doppler permettrait une meilleure résolution et une mesure de la vitesse de refroidissement, à une, deux ou trois dimensions, aussi près que possible de la bulle sans la perturber (mesure sans contact). La corrélation obtenue entre le coefficient de transfert et la vitesse de refroidissement,

peut être utilisée dans les études de la simulation et la modélisation du refroidissement de la bulle avec l'anneau de refroidissement du CRASP.

L'étude de l'effet des conditions de mise en œuvre sur les autres types de PE (LDPE-2, LmPE et BmPE, ...) donnerait des informations supplémentaires quant à l'influence de la structure moléculaire sur les films gonflés.

L'utilisation de méthodes de caractérisation plus fines (Microscopie à force atomique, les rayons X, la spectroscopie FTIR dichroïque,...) permettrait de mieux cerner les variations morphologiques des échantillons de films étudiés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aggarwal S. L., Tilley G. P., (1955) "Determination of crystallinity of Polyethylene by X-Ray diffractometer", Journal of Polymer Science, **18**, p17.

Ajji, A., Cole, K.C., (1998), "Characterisation of biaxial orientation in polyolefin films", SPE ANTEC'98, 169.

Ajji, A., Guevremont, J., Mathews, R. G. and Dumoulin M. M., (1999), "Measurement of Absolute Birefringence of Biaxially Oriented Films and Sheets On-Line or Off-Line", SPE ANTEC'99, 2361.

Ajji, A., Zhang, X., (2002), "Biaxial Orientation Characterisation On-Line and Off-Line and Structure Properties Correlation in Films", Macromol. Symp., **185**, 3,

Ajji, A., Zhang, X., (2002), "Correlations Between Orientation and some Properties of Polymer Films and Sheets", SPE-ANTEC'02, 1651,

Ajji, A., Cole, K. C., Ben Dali, H, (1998), "Orientation Determination using Birefringence and Spectroscopic Techniques", SPE-ANTEC'98, 1534.

Akaike, O., Tsuji, T., Nagano, Y., (1999), "Simulation of Blown-Films process Taking Account of Cooling-air Effect", Intern. Polym. Proc. XIV, 168.

Alaie, S. M., Papanastasiou, T. C., (1993), "Modeling of Non-isothermal Film Blowing with Integral Constitutive Equations", Intern. Polym. Proc. VIII, 51.

Babel, A. K., Campbell, G. A., (1993), "Correlating the Plastic Strain with the Properties of the Linear Low Density Polyethylene Blown Film", SPE-ANTEC, 444.

Bafna, A., Beaucage, G., Mirabella, F., Skillas, G., Sukumaran, S., (2001), "Optical Properties and Orientation in Polyethylene Blown Films", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys., **39**, 2923.

Bin Wadud, S. E. et Baird D. G., (1999), "Rheology of Metallocene-Catalysed Polyethylenes-The Effect of Branching", SPE-ANTEC'99, 1200.

Bullwinkel, M. D., Cambell, G. A., Rasmussen, D. H., Brancewitz, C. J., (2001), "Structure Development During Film Blowing", SPE-ANTEC'01, 92.

Bullwinkel, M. D., Campbell, G. A., Rasmussen, D. H., Krexa, J. and Brancewitz, C. J., (2001), "Crystallization Studies of LLDPE During Tubular Blown Film Processing", Intern. Polym. Proc. XVI, **39**, 39-47.

Butler, T. I., Lai, S., Patel, R. P., Spuria J. E., (1994), "Blown Film Frost Line- Freeze Line Interactions", SPE-ANTEC'94, 15-27.

Campbell, G. A., Ganesh, N., Campbell, S. W., Burl, L., (2003), "An Investigation into Cooling of Film", SPE-ANTEC'03, 49.

Campbell, G. A., Obot, N. T., Cao B., (1992), "Aerodynamics in the Blown Film Process, Polym. Eng. Sci, **32 (11)**, 751.

Cantor, K., (2000), "Understanding the Interrelationship Between Blown Film Process Variables and Bubbles Geometry Using a Blown Film Extrusion Simulator", SPE-ANTEC'00, 341.

Cao, B., Campbell, G. A., (1990), "Viscoelastic-Elastic Modeling of Tubular film Processing", AIChE J., **36(3)**, 420.

Cao, B., Sweeney, P., Campbell, G. A., (1990), "Simultaneous Surface and Bulk Temperature Measurement of Polyethylene During Blowing", J. Plastic Film and Sheeting, **6**, 117.

Chai, C. K., Selo, J-L., Osmont, E., (2000), "Influence of Molecular Weight Distribution on LLDPE Blown Film Processing Conditions and Property Sensitivity", SPE-ANTEC'00, 331.

Chambon, F., S. Srinivas, S., (1999), "Orientation Analysis of Cast and Blown Polyethylene Films", SPE-ANTEC, 1775.

Chang, A. C., Tau, L., Hiltner, A., Baer, E., (2002), "Structure of blown film from blends of polyethylene and high melt strength polypropylene", Polymer, **43**, 4923.

Chau, C. C., (2002), "Internal Stress and Stretch ability in Blown Oriented Polystyrene Films", ANTEC, 1656.

Choi K., Spruiell J. E., White J. L., (1982), "Orientation and Morphology of High Density Polyethylene Film Produced by Tubular Blowing Method and its Relationship to Process Conditions", J. Polym. Sci.: Polymer Physics Edition, **20**, 27.

Dantec Dynamics (2003), "Measurement Principles of Laser Doppler Anemometer", www.dantecdynamics.com.

Debbaut, B., Goublomme, A., Homerin, O., Koopmans, R., Liebman, D., Meissner, J., Schroeter, B., Reckmann, B., Daponte, T., Vershaeren, P., Agassant, J-F., Vergnes, B., Venet, C., (1998), "Development of High Quality LLDPE and Optimised Processing for Film Blowing", Fiber and Films, Intern. Polym. Process., **XIII** (3), 262.

Doufas, A. K., McHugh, A. J., (2000), "Simulation of Film Blowing including Flow-Induced Crystallization", *J. Rheol.*, **45**(5), 1085-1104.

Doufas, A. K., Dairanieh, I. S., McHugh, A. J., (1999) "A Continuum Model For Flow-Induced Crystallization in Polymer Melts" *J. Rheol.*, **43**, 85.

Fang, Y., Carreau, P. J., Lafleur, P. G., (2003), "Rheological Effects of Polyethylenes in Film Blowing", *Polym. Eng. Sci.*, **43**(7), 1391.

Fang, Y., Carreau, P. J., Lafleur, P. G., (2003), "Thermal and Rheological Properties of mPE/LDPE Blends", *SPE ANTEC'03*, 965.

Feron, B., Wolf, D., Wortberg, J., (1997), "Optimised Cooling and Gauge Tolerances in Blowing Film Extrusion", *Polym. Eng. Sci.*, **37**(5), 876.

Fruitwala, H., Shirodkar, D., (1994), "Characterization of Blown Film Morphology", *SPE ANTEC'94*, 2252.

Gamache, E., Laffargue, J., Lafleur, P.G., Demay, Y., Agassant, J-F., (2003), "Simulation of the Film Blowing Process Using a Non-Orthogonal Mapping Scheme: Heat Transfer Effect", *Europe- Africa meeting PPS*, Athens, Greece.

Ghaneh-Fard, A., (1999), "Effect of Film Blowing Conditions on Molecular Orientation and Mechanical Properties of Polyethylene Films", *J. Plast. Film and Sheet.*, **15**, 194.

Ghaneh-Fard, A., Carreau, P. J. and Lafleur, P. G., (1996a), "Application of Birefringence to Film Blowing", *J. Plast. Film and Sheet.*, **12**, 68.

Ghaneh-Fard, A., Carreau, P. J. and Lafleur, P. G., (1996b) "On-Line Birefringence Measurement in Film Blowing of Linear Low Density Polyethylene", Int. Polym. Process., **2**, 136.

Godshall, D., Wilkes, G., Krishnaswamy, R., Sukhadia, A. M., (2003), "Processing-Structure-Property Investigation of Blown HDPE Films Containing Both Machine and Transverse Direction Oriented Lamellar Stacks", Polymer, **44**, 5397-5406.

Guichon, O., Séguéla, R., David, L., Vigier, G., (2003), "Influence of the Molecular Architecture of Low-Density Polyethylene on the Texture and Mechanical Properties of Blown Films", Journal of Polymer Science: Part B, Vol. **41**, 327-340.

Gupta, R., K., Metzner, A., B. and Wissbrun, K., F., (1982), "Modeling of Polymeric Film-Blowing Processes", Polym. Eng. Sci., **22**, 172.

Han, C. D., (1976), "Rheology in polymer processing", ACADEMIC PRESS, New York.

Han, C.D. and Park, J.Y., (1975a), "Studies of Blown Film Extrusion. I. Experimental Determination of Elongational Viscosity", J. Appl. Polym. Sci., **19**, 3257.

Han, C.D. and Park, J.Y., (1975B), "Studies of Blown Film Extrusion. II. Analysis of the Deformation and Heat Transfer Process", J. Appl. Polym. Sci., **19**, 3257.

Harris, W. D., Van Kerckhoven, C. A. A., Cantu, L. K., (1991), "Effects of Bubble Cooling on Performance and Properties of HMW-HDPE Film Resins", SPE ANTEC'91, 178.

Hauck, J., Michaeli, W., (1998), "Investigation into The Cooling Characteristics of

Blown Film Extrusion Lines”, SPE ANTEC’98, 762.

Holmes, D. R. and Palmer R. P., (1953), “Crossed amorphous and Crystalline Chain Orientation in Polythene Film”, Nature, (20juin 1953), 171, 1104.

Johnson, A. D., McNally, G. M., Murphy, W. R., Bilham, M. H., Garrett, G., (2003), “The Effect of Frostline Height Changes on Blown Film Using Metallocene Catalysed Polyethylene”, SPE-ANTEC, 3236.

Johnson, M. B., Wilkes, G. L., Sukhadia, A. M., Rohlfing, D. C., (2000), “Optical Properties of Blown and Cast Polyethylene Films: Surface Versus Bulk Structural Considerations”, J. Appl. Polym. Sci., **77**, 2845.

Jordens, K., (2002), “The Influence of Small Amounts of LDPE on the Morphology and Resulting Haze of LLDPE Blown Films”, SPE-ANTEC, 245.

Kanai, T., White, J.L., Kinematics, (1984), “Dynamics and Stability of Tubular Film Extrusion of Various Polyethylenes”, Polym. Eng. Sci., **24(15)**, 1185.

Keith, H. D., (2003), “A different Approach to Morphological Diversity and Surface Nucleation in Linear Polyethylene”, Polymer, **44**, 703.

Kim, Y-M., Kim C-H., Park J-K., Min, T-I., (1997), “Morphological Considerations on the Mechanical Properties of Blown High-Density Polyethylene Films”, J. Appl. Polym. Sci., **63**, 289.

Krishnaswamy, R. K., Lamborn, M. J., (2000b), “Tensile Properties of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Blown Films”, SPE-ANTEC’00, 336.

Krishnaswamy, R. K., Sukhadia, A. M., (2000a), "Orientation Characteristics of LLDPE Blown Films and their Implication on Elmendorf Tear Performance", Polymer, **41**, 9205,

Krishnaswamy, R. K., Sukhadia, A. M., (2002), "The Influence of Solid-State Morphology on Impact Strength of Linear Low-Density Polyethylene Blown Films", SPE-ANTEC'02, 2395.

Krishnaswamy, R. K., Sukhadia, A. M., (1999), "The Relative Influence of Process and Resin Time-Scales on the MD Tear Strength of Polyethylene Blown Films", In "Metallocene Technology in Commercial applications", Benedikt, G. M. Editor , 121.

Kundu, P. P., Biswas, J., Kim, H., Choe, S., (2003), "Influence of Film Preparation Procedures on the Crystallinity, Morphology and Mechanical Properties of LLDPE Films", Eur. Polym. J., **39**, 1585.

Kwack, T. H., Han, C. D., (1988), "Development of Crystalline Structure During Tubular Film Blowing of Low-Density Polyethylene", J. Appl. Polym. Sci., **35**, 363.

Kwack, T. H., Han, C. D., (1983), "Rheology-Processing-Property Relationship in Tubular Blown Film Extrusion. II. Low-Pressure Low-Density Polyethylene", J. Appl. Polym. Sci., **28**, 3419.

Kwack, T. H., Han, C. D., (1983), "Rheology-Processing-Property Relationship in Tubular Blown Film Extrusion. I. High-Pressure Low-Density Polyethylene", J. Appl. Polym. Sci., **28**, 3399.

Kwack, T. H., Han, C. D., (1975), "Studies on Blown Film Extrusion. II. Analysis of

the Deformation and Heat Transfer Processes”, J. appl. Polym. Sci., **19**, 3277.

Kwack, T. H., (1999), “Processing Variables and the Scaling Parameters in Blown Film Extrusion”, SPE-ANTEC'99, 401.

Larena, A., Pinto, G., (1993), “The Effect of Surface Roughness and Crystallinity on the Light Scattering of Polyethylene Tubular Blown Films”, Polym. Eng. Sci., **33(12)**, 742.

Legros, N., Ghanh-Fard, A., Cole, K. C., Ajji, A., Dumoulin, M. M., “Tensile Properties and Orientation Evolution Conditions in Polyethylene Blown Films”, SPE-ANTEC'98.

Lu, J., Sue, H.-J., Rieker, T. P., (2001), “Dual Crystalline in HDPE Texture Films and Its Implication on Mechanical Properties”, Polymer, **42**, 4635.

Lu, J., Sue, H.-J., (2002), “Morphology and Mechanical Properties of Blown films of Low-Density polyethylene/Linear low-Density Polyethylene Blend”, J. Polym. Sci.: Part B: Polym Phys., **40**, 507.

Lu, J., Sue, H.-J., (2000), “Morphology and Mechanical Property Relationship in Linear Low-Density Polyethylene Blown Films”, J. Mat. Sci, **35**, 5169.

Majumdar, A., Kale, D. D., (2001), “Properties of Films Made From Ternary Blends of Metallocene and Conventional Polyolefins”, J. Appl. Polym. Sci., **81**, 53.

Menges, G., Predöhl, W. O., (1975), “Certain Aspects of Blowing of Low-Density Polyethylene”, Polym. Eng. Sci., **15 (5)**, 394.

Michaeli, W., Ohlendorf, F., Hauck, J., (2001), "Blow Aix-Simulation Program as a development Tool for the Blown Film Extrusion Process", J. Polym. Eng., **21(2-3)**, 167.

Millar, B. G., McNally, G. M., Murphy, W. R., (2003), "The Effect of Orientation on the Mechanical Performance and Thermal Properties of Extrusion Cast Metallocene Polyethylenes", ANTEC'03, 44, (2003).

Milligan, G., Marks, A., McNally, G. M., Murphy, W. R., Leathem, M., (2002), "Comparison of the Mechanical Performance and Crystallinity of Medium Density Polyethylene Films Manufactured on IBC and Conventional Blown Film Extrusion Lines", SPE-ANTEC'02, 3841, (2002).

Muslet, I. A., Kamal, M. R., (2003), "Computer Simulation of the Film Blowing Process Incorporating Crystallization and Viscoelastic Effects", SPE-ANTEC'03, 3241.

Nagarajan, G., Campbell, G. A., (1995), "Experimental Determination of Heat Transfer Coefficient in Blown Film Process", SPE-ANTEC'95, 162.

Oh, J-H., (1999), "Blown Film Extrusion of LLDPE/LDPE Blends", J. Reinforced Plastics And Composites, **18(7)**, 662.

Ohlendorf, F., Hauk, J., Michaeli, W., (2001), "Predicting the Cooling Conditions at Blown Film Extrusion Lines by Modeling the Cooling Air Stream", SPE-ANTEC'01, 74.

Osaki, S., (1994), "A New Method for the Determination of Polymer Optical Anisotropy",

J. Appl. Phys., **76(7)**, 4323.

Patel, R. M., Buttler, T. I., Walton, K. L., (1994), "Investigation of Processing-Structure- Properties Relationships in Polyethylene Blown Films", Polym. Eng. Sci., **34(19)**, 1506.

Pearson J. R., et Petrie C. J. S., (1970a), "The Flow of Tubular Film. Part 1. Formal Mathematical Representation", J. of Fluid Mech., **40**, 1.

Pearson J. R., et Petrie C. J. S., (1970b), "The Flow of Tubular Film. Part 2. Interpretation of Model and Discussion of Solutions", J. of Fluid Mech., **42**, 609.

Pendley, M. W., Wobser, M. D., (1992), "Optimization of HMW-HDPE Film Properties Utilising IBC Systems", J. Plast. Film and Sheet., **8**, 48.

Pennings, A. J., (1967), "Fractionation of Polymers by Crystallization Solution II.", Journal of Polymer Science; Polymer Symposia, **16(2)**, 1799.

Petrie C. J. S., (1975), "A Comparaison of Theoretical Predictions with Published Experimental Measurements on the Blown Film Process", AIChE J., **21**, 275.

Petrie C. J. S., (1974a), "Mathematical Modelling and the System Approach in Plastic Processing: The Blown Film Process", Polym. Eng. Sci., **15**, 708.

Petrie C. J. S., (1974b), "Mathematical Modelling of Heat Transfer in Film Blowing: a Case Study", Plastics and Polymers, **42**, 259.

Shih, H-H., Wong, C-M., Huang, C-J., Wu, C-C., (1999), "Hot Tack of Metallocene Catalysed Polyethylene and Low-Density Polyethylene Blend", J. Appl. Polym. Sci.,

73, 1769.

Schuur, G., Van Der Vegt, (1975), "Orientation of Films and Fibrillation", Chapitre 12 in Structure And Properties of Oriented Polymers, John Wiley and Sons, New York.

Sidiropoulos, V., Wood, P. E., Vlachopoulos, J., (1999), "The Aerodynamics of Cooling of Blown Film Bubbles", J. Reinforced Plastics and composites, **18(6)**, 529.

Sidiropoulos, V., Vlachopoulos, J., (2000), "An Investigation of Venturi and Coanda effects in Blown film Cooling", Intern. Polym. Proc. XV, **40**.

Sidiropoulos, V., Vlachopoulos, J., (2002), "Numerical Simulation of Blown Film Cooling", J. Reinforced Plastics and composites, **21(7)**, 629.

Sidiropoulos, V., Vlachopoulos, J., (2001), "Numerical Study of Internal Bubble Cooling (IBC) in Film Blowing", Intern. Polym. Proc. XVI, **48**.

Siegman, A., Nir, Y., (1987), "Structure-Property Relationships in Blends of Linear Low- and Conventional Low-Density Polyethylene as Blown Films", Polym. Eng. Sci., **27(15)**, 182.

Simpson, D. M., Harrison, I. R., (1993), "The Effect of Processing on the Morphologies and Mechanical Properties of Polyethylene Blown Films", SPE-ANTEC'93, 1206.

Smith, G. D., Spares, R., Martyn, M. T., Woodhead, M., Coates P. D., (2003), "Blown Film Characterization", SPE-ANTEC'03, 34.

Smith, P. F., Chun, I., Liu, G., Dimitrievich, D., Rasburn, J., Vancso, G. J., (1996), "Studies of Optical haze and Surface Morphology of Blown Polyethylene films Using Atomic force Microscopy", Polym. Eng. Sci., **36(16)**, 2129.

Spencer R. S., Gilmor, (1950), G. D., Journal of Applied Physics, **21**, 523.

Stasiek J., (2000), "Review of a Mathematical Treatment of the Heat Transfer in Multi-layer Film Blowing", Prog. Rub. Plast. Tech., **16(3)**, 183.

Stephens, C. H., Hiltner, A., Baer, A., (2003), "Phase Behavior of Partially Miscible Blends of Linear and Branched Polyethylenes", Macromol., **36**, 2733.

Sukhadia, A. M., Rohlfing, D. C., Johnson, M. B., Wilkes, G. L., A (2002), "Comprehensive Investigation of the Origins of Surface Roughness and Haze in Polyethylene Blown Films", J. appl. Polym. Sci., **85**, 2396.

Sukhadia, A. M, (1999), «Trade-offs in Blown Film: Processing-Structure-Property Behavior of LLDPE Type Resins From Chromonium, Metallocene and Ziegler-Natta Catalysts», in Metallocen Technology, Benedikt Editor, SPE, Norwich.

Tas P. P., (1994), "Film Blowing: from Polymer to Product", Thèse de Doctorat, Université de Technologie, Eindhoven.

Van Kerckhoven, C. A. A., Harris, W. D., Cantu, L. K., (1991), "Quality Performance Optimization Tools for the Fabrication of HMW-HDPE Blown Film", J. plast. Film and sheet., **7**, 68.

Wagner, M. H., (1978), "Experimental Investigation into the Analysis of the Film Blowing Process", Kunststoffe, **68**, 15.

Wang, L., Kamal, M. R., Rey, A. D., (2001), "Light Transmission and Haze of Polyethylene Blown Thin Films", Polym. Eng. Sci., **41(2)**, 358.

Ward I., M., (1975), "Structure and Properties of Oriented Polymers", John Wiley and Sons, Ward Edition, New York.

Wang, X.C., Marshall, S., Kale, L., (2003), "A Predictive Model for Dart Impact Strengths of Solution Octene LLDPE Film Resins", SPE-ANTEC'03, 1386.

Wilkes, G. L., Johnson, M. B., Sukhadia, A. M., Rohfing, D. C., (2000), "Optical Haze Properties of Polyethylene Blown Films: PART 1- Surface versus Bulk Structural Consideration", Polym. Eng. Sci., **40**, 2385.

Wilkes, G. L., Johnson, M. B., Sukhadia, A. M., Rohfing, D. C., (2001), "Optical Haze Properties of Polyethylene Blown Films : PART 2- The Origins of Various Surface Roughness Mechanisms", SPE -ANTEC'01

Wolf, D., Feron, B., Wortberg, J., (1997), "Numerical Analysis of Cooling Air Systems in Film Blowing", Intern. Polym. Proc. XII, 38.

Xu, J., Xu, X., Zheng, Q., Feng, L., Chen, W., (2002), "Dynamic Rheological Behavior of Metallocene-Based Ethylene-Butene Copolymers and Their Blends with Low-Density Polyethylene", Eur. Polym. J., **38**, 365.

Yamada T., (1999), "Theoretical Analysis of Film Deformation Behavior in Casting", in Film Processing, Kanai and Campbell Editors, Hanser Publishers, Munich.

Yamane, H and White, J. L., (1987), "Simulation of Tubular Film Extrusion of Polymer Melts", Int. Polym. Process., **2**, 107.

Yu, T-H. and Wilkes, G. L., (1996), "Orientation Determination and Morphological Study of High Density Polyethylene (HDPE) Extruded Tubular Films : Effect of Processing Variables and Molecular Weight Distribution", Polymer, **37(21)**, 4675.

Zappenfeld, R., (1971), Kunststoff, **61**, 147.

Zhang, X. M., Elkoun, S., Ajji, A. and Huneault, M., A., (2004), "Oriented Structure and Anisotropy Properties of Polymer Blown Films: HDPE, LLDPE and LDPE", Polymer, **45**, 217-229.