

Mécanismes d'action des "Polymer Processing Aids" (PPA) dans l'élimination du défaut de peau de requin en extrusion

Claire Dubrocq-Baritaud, Nicolas Devaux, Evelyne Darque-Ceretti, Bruno Vergnes

▶ **To cite this version:**

Claire Dubrocq-Baritaud, Nicolas Devaux, Evelyne Darque-Ceretti, Bruno Vergnes. Mécanismes d'action des "Polymer Processing Aids" (PPA) dans l'élimination du défaut de peau de requin en extrusion. Rhéologie, 2007, 13, pp. 19-26 - http://www.legfr.fr/larevue/?Page=article&Vol=0012&NumArticle=3. hal-00509534

HAL Id: hal-00509534

https://minesparis-psl.hal.science/hal-00509534

Submitted on 13 Aug 2010

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

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

Mécanismes d'action des "Polymer Processing Aids" (PPA) dans l'élimination du défaut de peau de requin en extrusion

C. Dubrocq-Baritaud[1, 2], N. Devaux[2], E. Darque-Ceretti[1] et B. Vergnes[1]

[1)] *Cemef, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex*

[2)] *Cerdato, Arkema, 27470 Serquigny*

Reçu le 1er septembre 2007 - Version finale acceptée le 31 octobre 2007

Résumé : Depuis plus de vingt ans, des **"**Polymer Processing Aids**"** (PPA) fluorés sont utilisés industriellement pour éliminer les défauts de peau de requin en extrusion. L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes d'action de ces PPA. L'influence des PPA sur la pression en filière et sur l'aspect des extrudats est d'abord étudiée, montrant simultanément une chute de pression et une élimination progressive du défaut. La formation d'un dépôt en filière est ensuite analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). On constate l'existence d'un dépôt hétérogène de fluoropolymère, sous forme de lignes parallèles à l'écoulement, qui apparaît en deux temps. Enfin, l'évolution des profils de vitesse permet de corréler la chute de pression en filière à l'apparition de glissement à la paroi, ainsi que le glissement obtenu à la densité de dépôt.

Mots-clé : Polymer Processing Aids, Fluoropolymère, Défaut, Peau de requin, Extrusion, Polyéthylène

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Dans un monde industriel où l'amélioration du rendement est une priorité, les transformateurs de polymères se trouvent souvent confrontés au problème de défauts de surface sur le produit extrudé, pouvant apparaître à bas débit de production. Ces défauts, généralement appelés peau de requin, sont présents notamment dans le cas d'extrusion de polymères linéaires, comme le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) [1]. Ils sont connus pour prendre naissance en sortie de filière où de fortes contraintes élongationnelles sont présentes en peau d'extrudats [2-4].

Depuis plus de vingt ans, des **"**Polymer Processing Aids**"** (PPA) à base de fluoropolymères sont utilisés industriellement pour éliminer ces défauts, mais aussi car ils permettent de diminuer sensiblement la pression en filière [5, 6]. Cependant, le mode d'action réel de ces PPA est encore mal connu.

On sait depuis longtemps que les fluoropolymères doivent recouvrir la filière [5, 7] et notamment la sortie de celle-ci [8], mais le mécanisme de dépôt n'est pas encore totalement compris. Kharchenko et al. [8] pensent par exemple à un dépôt qui se fait par migration, de l'entrée de la filière vers la sortie, sous l'effet du cisaillement à la paroi.

Par ailleurs, certaines études montrent que le dépôt de PPA provoque un glissement à la paroi [9, 10], ce qui entraîne la chute de pression en filière et la disparition du défaut de peau de requin. Toutefois, ici aussi les mécanismes sont mal connus. Migler et al. [9] pensent qu'il s'agit de glissement interfacial partiel entre l'écoulement et la couche de dépôt, alors que Kulikov et al. [11] font l'hypothèse d'un glissement par séparation ou fissuration, qui se propagerait comme une onde élastique à l'interface dépôt/écoulement. Ainsi, beaucoup de questions fondamentales quant aux actions des PPA en procédé d'extrusion restent ouvertes et nécessitent des études expérimentales poussées.

L'objectif de ce travail est donc de comprendre les mécanismes d'action des PPA, que ce soit à l'échelle macroscopique ou à l'échelle microscopique. La corrélation de l'action des PPA à plusieurs échelles pourrait nous apporter des informations utiles sur le fonctionnement global des PPA en extrusion.

Pour cela, nous avons mené une étude sur une extrudeuse de laboratoire munie d'une filière

transparente, où pression, profils de vitesse et dépôts éventuels en filière peuvent être suivis au cours du temps.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels

Le PPA testé (KynarFlex®), commercialisé par la société Arkema, est un copolymère thermoplastique de difluorure de vinyldène et d'hexafluoropropène. Son action est étudiée sur un polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) de la société Innovène (Innovex LL0209AA), qui présente une large gamme de taux de cisaillement où le défaut de peau de requin est marqué. Les principales caractéristiques des polymères de l'étude sont présentées dans le Tableau 1.

Résine	T_m (°C)	Densité (g/cm^3)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_z (g/mol)
PEBDL	122	0.920	25000	122500	495500
PVDF-HFP	164	1,8	–	–	–

Tableau 1. Principales caractéristiques des résines.

Un mélange-maître à 5 % en masse de PPA dans le PEBDL a été préparé par extrusion bivis, permettant d'obtenir un mélange homogène avec des particules de taille moyenne de 4,1 ± 1,1 µm.

Les expériences sont réalisées sur une extrudeuse de laboratoire (Brabender, D = 19 mm, L/D = 25), en série avec une filière plate transparente (Fig. 1). Celle-ci est munie de deux fenêtres parallèles en pyrex et de deux inserts amovibles, créant une contraction brusque.

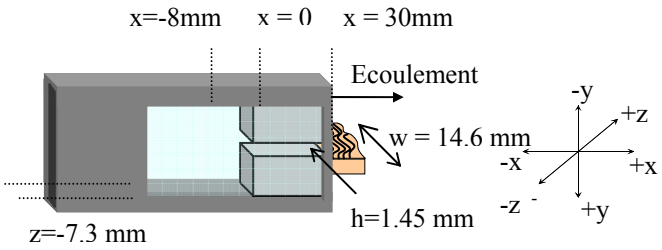


Figure 1. Schéma de la filière plate transparente

Les inserts en acier trempé D45/40CrMnMo8 sont rectifiés parallèlement à la direction de l'écoulement et ont une rugosité R_a = 0,5 µm et R_z = 3,8 µm. La géométrie de la contraction est : L = 30 mm, h = 1,45 mm et w = 14,6 mm, soit un rapport de 10 entre la largeur et l'épaisseur de la filière-fente, de manière à limiter les effets de bord [12]. Un capteur de pression est positionné à 8 mm en amont de la contraction. Le système de repérage des axes est indiqué sur la Figure 1 : x parallèle à l'écoulement, y et z respectivement parallèles à l'épaisseur et à la largeur de la filière.

2.2 Conditions opératoires

Des concentrations de 125 à 2000 ppm en PPA sont préparées par mélange à sec des granulés du mélange-maître et du PEBDL.

Un profil de température de 175-180-185°C est imposé le long de l'extrudeuse, la filière étant maintenue à 180°C. On travaille à une vitesse de rotation constante, pour laquelle le défaut est bien développé. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau 2.

Vitesse de vis (tr/min)	Température en sortie de filière (°C)	Taux de cisaillement apparent en filière (s^{-1})	Contrainte apparente en filière (MPa)
60	186	135	0,2
Temps de séjour (s)	**Quantité de défaut (%)**	**Amplitude du défaut (µm)**	**Période du défaut (µm)**
105	100	92 ± 8	485 ± 7

Tableau 2. Conditions expérimentales en extrusion.

Avant chaque essai, les inserts sont préalablement nettoyés par chauffage puis par ultrason dans un bain d'éthanol. La filière est ensuite remontée en positionnant les deux inserts en vis-à-vis, puis les hublots en verre.

On commence par extruder le PEBDL pur jusqu'à stabilisation de l'écoulement. Le mélange des granulés PEBDL+PPA est ensuite introduit à t = 0. La pression en amont de la contraction est mesurée en continu toutes les secondes. Le débit est obtenu par pesée hors ligne d'extrudats collectés pendant 36 s. D'autres échantillons sont récupérés et refroidis à l'air pour évaluer la quantité de défaut de peau de requin au cours du temps. Pendant certains essais, nous avons utilisé la technique de vélocimétrie laser Doppler (LDV) pour étudier l'évolution des profils de vitesse $V_x(y)$ dans la contraction. A la fin de chaque extrusion, les inserts sont récupérés et rapidement trempés dans de l'eau distillée pour décoller le polymère et permettre l'analyse ultérieure de la surface métallique et de la surface polymère directement en contact avec les inserts. D'autres méthodes présentées dans la littérature ont été testées pour récupérer le dépôt de fluoropolymère (pelage à chaud [13], trempage dans l'acide chlorhydrique [8], dissolution au xylène [14]), mais

elles semblent moins efficaces et reproductibles qu'une trempe courte à l'eau.

Après chaque essai, l'extrudeuse et la filière sont purgées pendant 30 minutes à l'aide d'un polyéthylène fortement chargé en silice (Polyclean natural KC 30, Schulman). Pour les expériences à forte concentration en PPA (> 500 ppm), la filière est démontée puis microbillée et le fourreau et la vis de l'extrudeuse sont nettoyés séparément à l'aide de brosses en laiton.

2.3 Méthodes d'analyse

Au cours de l'essai, la surface des extrudats initialement affectée par le défaut de peau de requin devient progressivement lisse, suite à l'apparition de génératrices sans défaut qui s'élargissent graduellement au détriment de la surface fracturée. Pour caractériser cette évolution, on mesure le rapport de la largeur de l'échantillon présentant des défauts sur la largeur totale, qui varie donc de 100 % à 0 pendant l'essai.

La surface des inserts est analysée au microscope électronique à balayage (MEB) en mode Hivac (Philips, XL30 ESEM LaB6), celle du polymère en mode pression contrôlée (0,8 mbar H_2O). Les images sont acquises avec le détecteur d'électrons secondaires (SE) quand la surface est inclinée, sinon avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE). Une analyse locale EDX permet de déterminer les éléments chimiques en surface. Des analyses complémentaires sont réalisées à l'extrême surface par spectroscopie de masse d'ions secondaires TOF-SIMS (Physical Electronics, TRIFT III).

Par ailleurs, des mesures de vitesse dans l'écoulement sont menées par LDV (Dantec Dynamics). Cette technique permet de mesurer la vitesse de particules dans le volume créé par le croisement de faisceaux laser, où un champ d'interférence est généré. Pour cela, un laser He-Ne (λ_0 = 632.8 nm) est divisé en deux faisceaux cohérents qui sont ensuite focalisés pour former le volume de mesure (ellipsoïde de 54 µm x 54 µm x 637 µm). Les faisceaux laser sont positionnés dans le plan (x, z) de manière à mesurer le profil de vitesse V_x parallèle à x à travers l'épaisseur de la filière. Chaque mesure nécessite au moins 100 bouffées Doppler [12]. Comme le PEBDL ne contient pas assez de particules réfléchissant la lumière, des microbilles de silice creuse argentée (Dantec Dynamics) sont ajoutées à une faible concentration de 20-30 ppm en masse, permettant ainsi un temps de mesure de 5 s à chaque position. Par ailleurs, nous avons vérifié que l'introduction de ces particules d'ensemencement ne perturbe pas l'écoulement et les phénomènes étudiés, puisque ni les courbes de pression ni les dépôts de PPA à la surface des inserts ne sont modifiés.

3. Etude de l'action des PPA en extrusion

3.1 Action des PPA sur la pression en filière et le défaut de peau de requin

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution des paramètres macroscopiques d'extrusion après introduction de 250 ppm de PPA. On constate qu'après un court temps de latence, la pression en filière commence à chuter, pour finalement se stabiliser au bout de 20 minutes environ à une pression inférieure de 13 % à la pression initiale (Fig. 2a). L'expérience a été répétée 4 fois et révèle une très bonne reproductibilité du phénomène. Parallèlement, on note une légère augmentation du débit (2,5 %) qui passe de 2,00 kg/h à 2,05 kg/h.

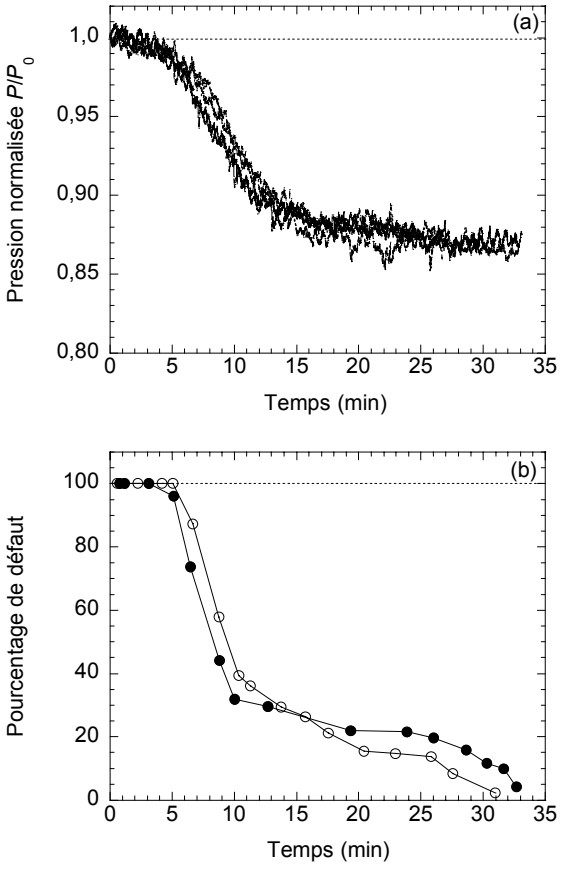
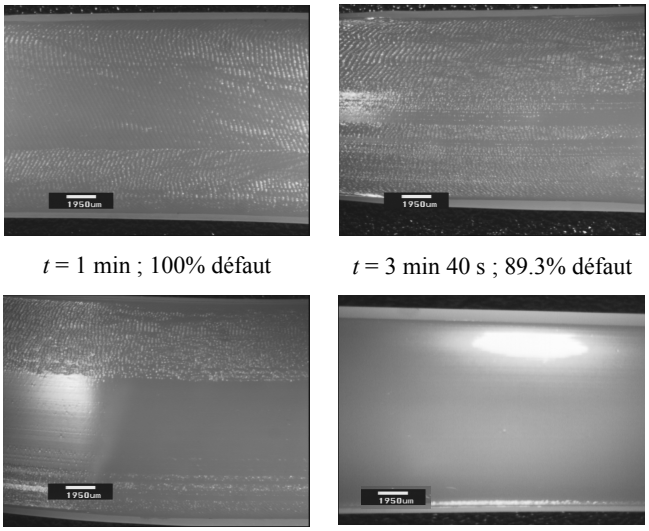


Figure 2. Evolution des paramètres macroscopiques d'extrusion après introduction de 250 ppm de PPA.
(a) Pression en filière (normalisée par la pression initiale).
(b) Pourcentage de surface affectée par la peau de requin.

Par ailleurs, la Figure 2b montre que le défaut est complètement éliminé de la surface des extrudats en

30 minutes environ. Là encore, la courbe d'élimination du défaut est bien reproductible. Comme indiqué auparavant, le défaut de peau de requin est progressivement remplacé par des génératrices lisses, parallèles au sens de l'écoulement. Elles se densifient et s'élargissent du centre vers la périphérie (Fig. 3). La rugosité finale des extrudats est inférieure au micromètre, les PPA enlèvent donc toute trace de défaut de surface.



t = 1 min ; 100% défaut — *t* = 3 min 40 s ; 89.3% défaut

t = 4 min 20 s ; 49.2% défaut — *t* = 26 min ; 2.2% défaut

Figure 3. Evolution de la surface des extrudats après introduction de 250 ppm de PPA. Echelle : 1950 µm

On constate que la chute de pression en filière et la disparition des défauts de surface se font simultanément. Par conséquent, les fluoropolymères agissent avec une certaine cinétique, entraînant ensuite un nouvel équilibre à pression en filière plus basse et sans défaut de surface. Il est donc intéressant de voir l'influence de la concentration en PPA fluorés introduite.

La Figure 4a montre que plus la concentration en PPA est grande, plus la pression en filière chute tôt, plus cette chute est rapide et plus la pression finale est basse.

En ce qui concerne l'état de surface des extrudats, il suit la même tendance que pour la chute de pression, c'est à dire que plus la concentration en PPA est élevée, plus le défaut est éliminé rapidement (Fig. 4b). Des observations similaires ont été faites par Blong et al. [15] mais seulement sur les évolutions du défaut de peau de requin.

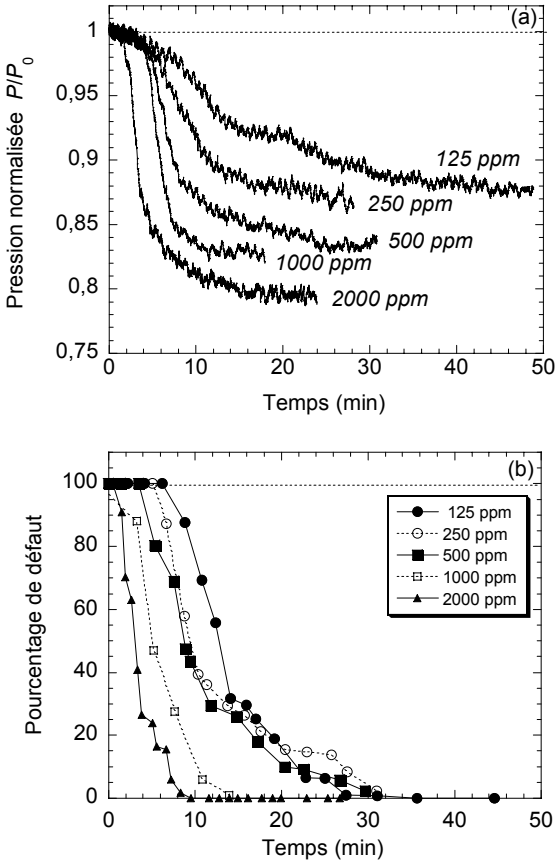


Figure 4. Evolution des paramètres macroscopiques d'extrusion pour différentes concentrations de PPA. (a) Pression en filière (normalisée par la pression initiale). (b) Pourcentage de surface affectée par la peau de requin.

3.2 Mécanisme de dépôt en filière

Dans un deuxième temps, nous avons observé au MEB la surface des inserts récupérés après une extrusion de 45 minutes à 250 ppm de PPA. On distingue un dépôt qui, en régime permanent, se présente sous forme de lignes parallèles à l'écoulement (Fig. 5). L'analyse EDX de la surface confirme bien que ce sont des dépôts de fluoropolymère.

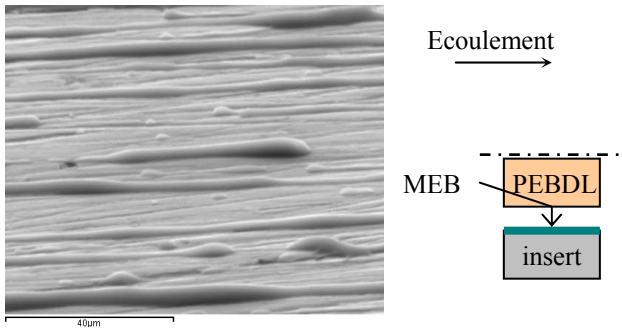


Figure 5. Photo du dépôt de PPA au milieu de l'insert après une extrusion de 45 minutes à 250 ppm de PPA (MEB, Détecteur SE, surface inclinée à 70°, 20 keV).

Du côté de la surface du polymère en contact avec les inserts refroidis, on retrouve l'empreinte du dépôt et quelques petites gouttes de PPA (en blanc) restées ancrées dans le polyéthylène (Fig. 6).

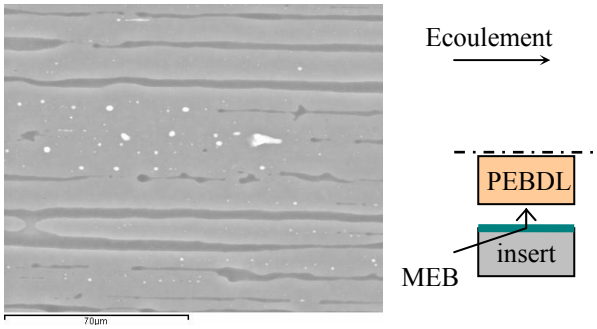


Figure 6. Exemple de photo de la surface polymère en contact avec l'insert après une extrusion de 45 minutes à 250 ppm de PPA (MEB, Détecteur BSE, 20 keV).

Le dépôt de fluoropolymère reste ainsi préférentiellement accroché du côté acier. Lors de la trempe rapide, le fluoropolymère, dont la température de cristallisation est beaucoup plus élevée que celle du polyéthylène, cristallise rapidement, tandis que le polyéthylène ne cristallise qu'une fois dans l'air, rendant possible une rupture à l'interface polyéthylène/fluoropolymère lors de la trempe à l'eau. Toutefois, l'analyse des deux surfaces, insert et polymère, est systématiquement réalisée au MEB, de manière à reconstituer la totalité de la couche de PPA située entre l'écoulement et les inserts.

Par ailleurs, une analyse chimique plus fine de l'extrême surface des inserts au TOF-SIMS a permis de vérifier qu'il n'y avait aucun dépôt entre les lignes de fluoropolymère.

Il est important de noter que le dépôt est différent suivant la position sur l'insert : proche de l'entrée de la filière (le premier mm), le dépôt se présente plutôt sous forme d'amas allongés (Fig. 7a). Au-delà, le dépôt se trouve sous forme de lignes, d'autant plus denses que l'on se rapproche de la sortie (Figs. 7b et 7c). Par contre, le dépôt apparaît moins dense sur les bords latéraux (Fig. 7d). Enfin, comme le montre la Figure 8, les lignes de dépôt semblent s'écouler hors de la filière à la sortie de celle-ci, suggérant un renouvellement permanent du dépôt lorsque l'on est en régime d'équilibre (pression stabilisée et défaut supprimé).

En ce qui concerne la morphologie des lignes de dépôt, elles sont d'une épaisseur moyenne de 3,1 ± 0,5 µm et large de 5-6 µm, quel que soit leur emplacement sur la filière. Notons que Ho-Kei Lo et al. [7] avaient trouvé par une technique de profilométrie SIMS une épaisseur de dépôt de 3,5 µm, très similaire à ce que nous avons observé.

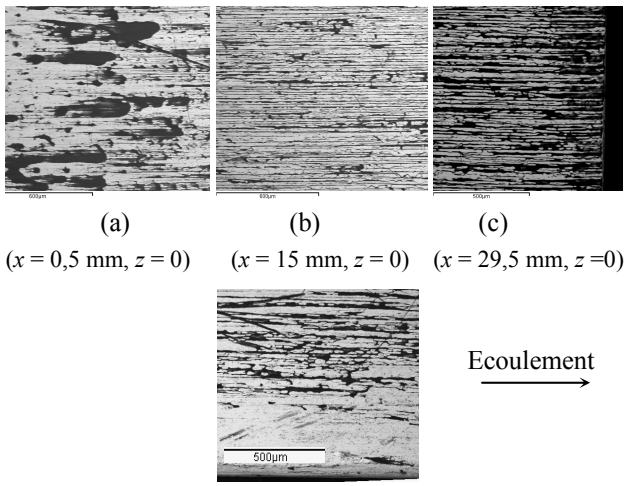


Figure 7. Photo du dépôt de PPA à différentes positions sur l'insert après une extrusion de 45 minutes à 250 ppm de PPA (MEB, Détecteur BSE, 20 keV).
Echelle : 600 µm (a,b,c) et 500 µm (d).

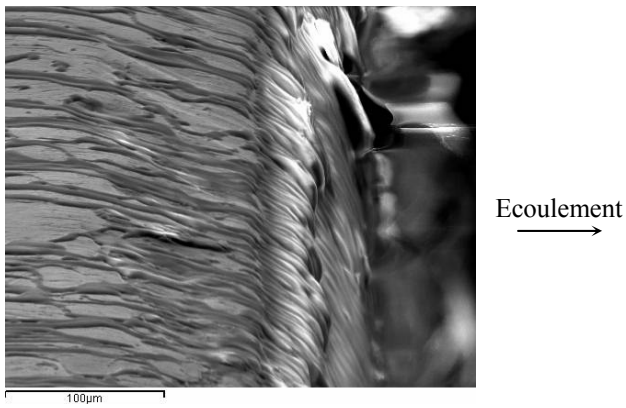


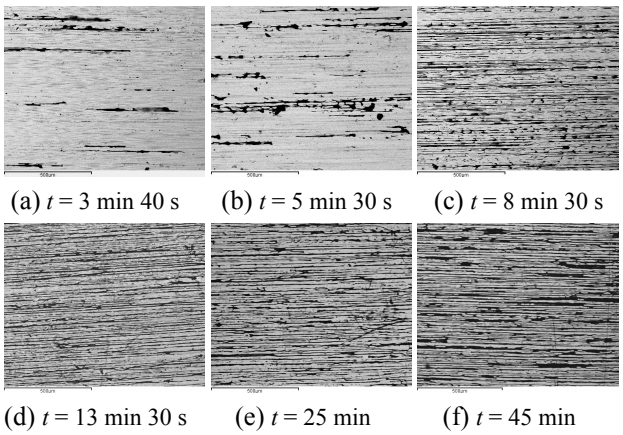
Figure 8. Photo du dépôt en sortie de filière après une extrusion de 45 minutes à 250 ppm de PPA (MEB, Détecteur SE, surface inclinée à 70°, 20 keV).

Cependant, seule l'étude du dépôt dans le régime transitoire permet d'analyser son mécanisme. Pour cela, nous avons stoppé des extrusions à 250 ppm de PPA à différents temps du régime transitoire.

L'évolution du dépôt au cours du temps révèle un mécanisme de dépôt en deux grandes phases :

- D'abord, des amas de PPA se déposent et s'allongent sous l'effet du cisaillement, partout sur la filière, sauf proche des bords latéraux et de l'entrée (Figs. 9a et 9b). Le dépôt est alors composé d'agrégats allongés de fluoropolymère recouvrant de manière disparate et aléatoire la filière. Ces observations infirment l'hypothèse de Kharchenko et

al. [8] selon laquelle les PPA se déposent en entrée puis migrent vers la sortie de la filière.



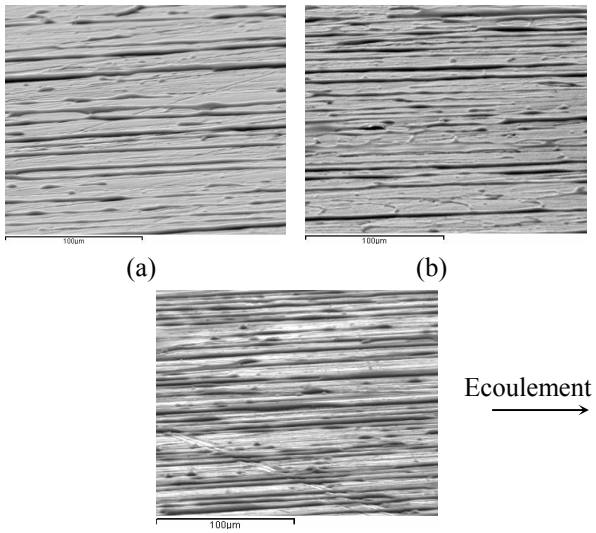
(a) t = 3 min 40 s (b) t = 5 min 30 s (c) t = 8 min 30 s

(d) t = 13 min 30 s (e) t = 25 min (f) t = 45 min

Figure 9. Evolution du dépôt au milieu de l'insert avec le temps après extrusions à 250 ppm de PPA (MEB, Détecteur BSE, 20 keV). Echelle : 500 µm.

- Ensuite, des lignes continues apparaissent le long de la filière pendant la chute de pression (Figs. 9c et 9d). Elles deviennent de plus en plus denses et interconnectées jusqu'à ce que la densité de dépôt ne semble plus évoluer (Figs. 9e et 9f). On constate que ces lignes ont, dans le régime transitoire, les mêmes largeur et épaisseur que dans le nouvel état d'équilibre.

Enfin, de même que pour l'étude des paramètres macroscopiques d'extrusion, nous avons regardé l'influence de la concentration introduite en PPA sur le dépôt.



(a) (b)

(c)

Figure 10. Photo du dépôt au milieu de l'insert (MEB, Détecteur SE, surface inclinée à 70°, 20 keV). Concentration introduite en PPA : (a) 250 ppm ; (b) 500 ppm ; (c) 1000 ppm. Echelle : 100 µm.

La Figure 10 montre que, quand on introduit une plus grande concentration en PPA, le dépôt en régime permanent est plus dense, surtout au milieu de la filière. Par contre, la concentration en PPA n'a pas d'influence sur la taille des lignes de dépôt.

3.3 Evolution de la vitesse à la paroi

Nous avons vu précédemment que les PPA modifiaient l'état de surface de la filière, ce qui peut changer les conditions d'écoulement à la paroi. Nous avons donc suivi par LDV les profils de vitesse $V_x(y)$ dans l'épaisseur de l'écoulement après la contraction. La Figure 11a montre que les profils de vitesse obtenus avant introduction des PPA ou avant leur action (chute de pression) sont des profils de vitesse classiques, de type Poiseuille, avec contact collant à la paroi. Après action des PPA, le profil de vitesse s'aplatit, avec apparition de glissement à la paroi (Fig. 11b).

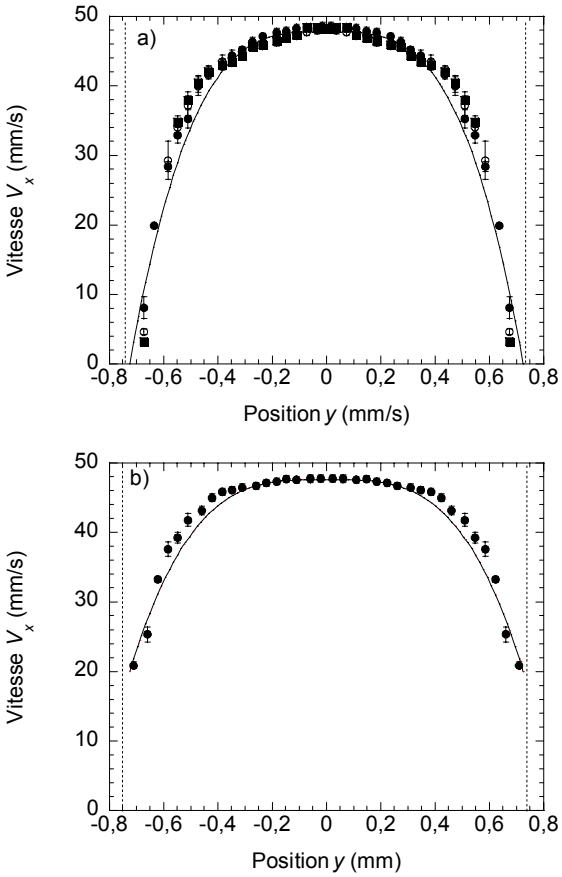


Figure 11. Profils de vitesse dans l'écoulement après la contraction (x = 26 mm, z = 0). (a) Avant action des PPA : (■) – 9 min, (○) – 2 min, (●) +30 s. (b) Après action des PPA (+ 24 min). Les lignes continues correspondent au profil théorique (Eq. (1)).

Les profils de vitesse obtenus peuvent être lissés par une loi puissance (Eq. (1)), avec comme paramètre la vitesse à la paroi V_s :

$$V_x(y) = V_s + (V_{\max} - V_s)\left[1 - \left(\frac{2y}{h}\right)^{1+1/m}\right] \quad (1)$$

V_{max} est la vitesse maximale mesurée au centre de l'écoulement. L'indice m est obtenu à partir de la courbe de viscosité du PEBDL à 135 s^{-1} et vaut dans notre cas 0,425. Le lissage obtenu est satisfaisant, quelles que soient les conditions à la paroi [16].

L'analyse de V_s au cours du temps nous permet de suivre l'évolution des conditions d'écoulement à la paroi. La Figure 12 indique que le glissement à la paroi apparaît simultanément à la chute de pression et dépend de la localisation le long de la filière. Le glissement est d'un tiers plus important en sortie de filière (x = 26 mm) par rapport au milieu de celle-ci (x = 15 mm) ou par rapport à l'entrée (x = 4 mm) (Fig. 12a). Il est par contre deux tiers plus faible sur le bord (z = -4.8 mm) par rapport au milieu de la filière (z = 0 mm) (Fig. 12b).

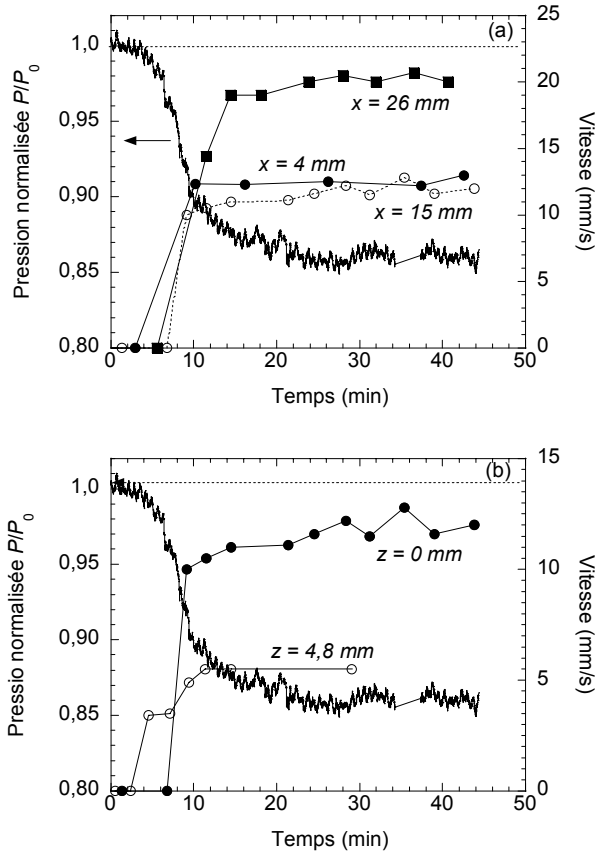


Figure 12. Evolution simultanée de la pression et de la vitesse à la paroi. (a) Le long de la filière (z = 0). (b) Suivant la largeur (x = 15 mm).

Ces résultats, comparés aux observations faites sur le dépôt (Fig. 7), montrent que les zones de fort dépôt sont aussi celles de fort glissement.

Par ailleurs, l'influence de la concentration en PPA confirme cette tendance. On constate ainsi que, plus la concentration introduite en PPA est grande, plus le glissement au milieu de la filière apparaît tôt et est plus important (Fig. 13). Nous avions aussi noté dans la section précédente que le dépôt est, au même endroit, plus dense à 500 ppm qu'à 250 ppm (Fig. 10).

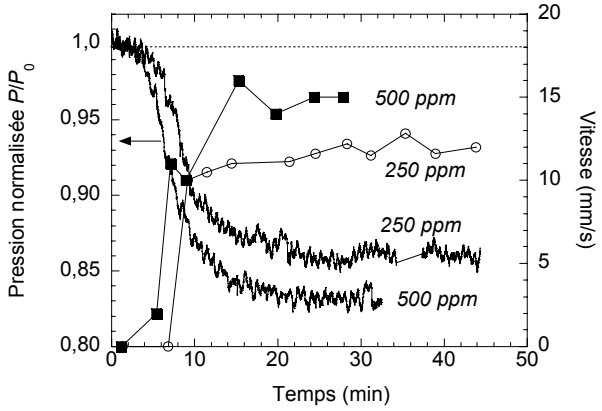


Figure 13. Evolution simultanée de la pression et de la vitesse à la paroi pour différentes concentrations en PPA. (x = 15 mm, z = 0).

4. Conclusions

L'action des PPA fluorés en extrusion a été étudiée à plusieurs échelles. Nous avons d'abord vu que les PPA agissent sur les paramètres macroscopiques de l'écoulement : élimination du défaut de surface sur les extrudats, diminution simultanée de la pression en filière et légère augmentation du débit. Nous avons ensuite étudié l'action des PPA au niveau de la surface de la filière : elle se traduit par la formation d'un dépôt hétérogène de fluoropolymère, sous forme de lignes parallèles à l'écoulement. La morphologie du dépôt (épaisseur et largeur des lignes) doit principalement dépendre de l'écoulement et des propriétés intrinsèques du fluoropolymère, étant donné que les paramètres cinétiques (temps, concentration) n'ont pas d'influence. Enfin, l'analyse des conditions d'écoulement à l'échelle mésoscopique a confirmé l'apparition de glissement aux parois de la filière, comme déjà observé dans la littérature, mais seulement dans le cas d'une filière initialement recouverte de fluoropolymères [9, 10]. De plus, c'est la première fois à notre connaissance qu'une corrélation est établie entre densité surfacique de dépôt et glissement en filière.

Remerciements

Cette étude a été possible grâce à la société Arkema que nous remercions pour son soutien financier et scientifique.

Références bibliographiques

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

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

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

[4] El Kissi, N., Piau, J. M., Adhesion of linear low-density polyethylene for flow regimes with sharkskin. *J. Rheol*, 38, 1447-1463 (1994).

[5] Nam, S., Mechanism of fluoroelastomer processing aid in extrusion of LLDPE, *Intern. Polym. Proc.* 1, 98-101 (1987).

[6] Rudin, A., Schreiber, H.P., Duchesne, D., Use of fluorocarbon elastomers as processing additives for polyolefins, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 29, 199-234 (1990).

[7] Ho-Kei Lo, H., Chan, C., Zhu, S., Characterization of the lubricant layer formed at the interface between the extrudate and the die wall during the extrusion of HDPE and FE blends by XPS, SIMS and SEM, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 721-732 (1999).

[8] Kharchenko, S.B., McGuiggan, P.M., Migler, K.B., Flow induced coating of fluoropolymer additives: development of frustrated total internal reflection imaging, *J. Rheol.*, 47, 1523-1545 (2003).

[9] Migler, K.B., Lavallée, C., Dillon, M.P., Woods, S.S., Gettinger, C.L., Visualizing the elimination of sharkskin through fluoropolymer additives: coating and polymer-polymer slippage, *J. Rheol.*, 45, 565-581 (2001).

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

[11] Kulikov, O., Hornung, K., Wagner, M., Silanols cured by borates as lubricants in extrusion of LLDPE. Impact of elasticity of the lubricant on sliding friction. *Rheol. Acta*, 46, 741-754 (2007).

[12] Robert, L., Demay, Y., Vergnes, B., Stick-slip flow of high density polyethylene in a transparent slit die investigated by laser Doppler velocimetry, *Rheol. Acta*, 43, 89-98 (2004).

[13] Lavallée, C., Advances in polymer processing additives (PPA), *Polyethylene 2005 Maack Conference*, Zurich (2005).

[14] Lee, E., White, J. L., Extrusion characteristics of thermoplastic melts containing fluoropolymers, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 327-339 (1999).

[15] Blong, T.J., Focquet, K., Lavallée, C., Polymer processing additives and antioxidants… extruding under the influence, *ANTEC'97*, 3011-3017 (1997).

[16] Dubrocq, C., Devaux, N., Darque-Ceretti, E., Vergnes, B., On the use of Polymer Processing Aids (PPA) to eliminate sharkskin defect in LLDPE extrusion, *4th Annual European Rheology Conference*, Naples (2007).

[Abridged English version]

Mechanisms of "Polymer Processing Aids" (PPA) action in the suppression of sharkskin defect in extrusion

Fluoropolymer polymer processing aids (PPA) are commonly used to suppress sharkskin defect in polyolefin extrusion. The aim of this work is to investigate the mechanism of PPA action and its influence on PPA efficiency in linear low-density polyethylene (LLDPE) extrusion, using a modular die allowing to measure die pressure and velocity profiles, and to follow die coating. The effect of PPA on die pressure and sharkskin defect showed out that both parameters decrease with time, after an induction time of several minutes. This decrease is quicker and more important when PPA concentration is increased. Analyses of die steel surface by Scanning Electronic Microscopy show that fluoropolymer coating appears as lines parallel to the flow. The observation of coating at different times reveals that the entire die surface is first covered by small elongated deposits of fluoropolymer, then coating progresses to form continuous lines that induce slip and pressure drop. Velocity profiles measured by Laser Doppler Velocimetry indicate that wall slip depends on the location in the channel, in agreement with coating observations: it is higher where the observed coating is denser.

Key words: Polymer Processing Aids, Fluoropolymer, Sharkskin, Defects, LLDPE, Extrusion.