



# Défauts d'extrusion et instabilités d'écoulement des polymères fondus

Bruno Vergnes

## ► To cite this version:

Bruno Vergnes. Défauts d'extrusion et instabilités d'écoulement des polymères fondus. Rhéologie, 2014, 25, pp.1 - 25. hal-01109308

**HAL Id: hal-01109308**

**<https://minesparis-psl.hal.science/hal-01109308>**

Submitted on 26 Jan 2015

**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.

# Défauts d'extrusion et instabilités d'écoulement des polymères fondus

Bruno VERGNES

*MINES ParisTech, CEMEF, UMR CNRS 7635, CS 10207, 06904 Sophia Antipolis*

## 1. Introduction

Lorsque certaines conditions critiques sont dépassées, un écoulement de polymère à l'état fondu devient instable, ce qui donne lieu à des phénomènes particuliers qui font l'objet du présent article. Ces instabilités constituent un problème industriel de la première importance, car elles sont la clé de la productivité des procédés de mise en forme : en effet, leur apparition se traduit par l'obtention de produits inacceptables. Elles sont également un passionnant problème scientifique car, bien qu'étudiées depuis plus d'un demi-siècle, elles demeurent encore partiellement incomprises et leurs mécanismes sont encore parfois sujets à controverse.

Les instabilités d'extrusion s'observent lorsqu'un polymère fondu s'écoule à travers une filière : à faible débit, l'extrudat est lisse, de section constante, et l'écoulement est parfaitement stable. Au-delà d'une valeur critique de débit, l'écoulement va devenir instable et le jonc extrudé va présenter des défauts, que ce soit au niveau de sa surface ou de tout son volume. Ces instabilités, regroupées en anglais sous le terme générique (et mal choisi) de « melt fracture », ont fait l'objet de nombreuses revues dans la littérature depuis plus de quarante ans [1-9].

## 2. Présentation générale des défauts d'extrusion

### 2.1. Les différents défauts

Les défauts d'extrusion sont généralement observés en sortie de filière, lorsque des conditions critiques ont été dépassées dans l'écoulement. Nous parlerons essentiellement dans la suite des défauts observés sur des filières cylindriques, du type de celles utilisées en rhéométrie capillaire, mais les résultats sont généralisables à toute géométrie de filière.

Les principaux défauts rencontrés sont présentés à la Figure 1. On distingue habituellement :

- des défauts de surface (Fig. 1a), généralement appelés « peau de requin » ;

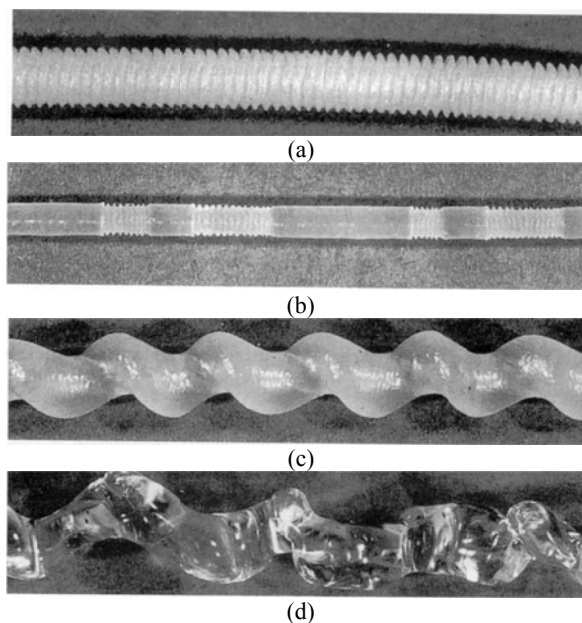


Figure 1. Exemples d'instabilités d'extrusion : a) « peau de requin », b) défaut « oscillant », c,d) défauts de volume

- des défauts dits « oscillants » (Fig. 1b), présentant une alternance régulière de deux morphologies différentes, l'une en « peau de requin », l'autre lisse ;

- des défauts volumiques, qui peuvent être plus ou moins organisés : certains joncs ont une forme hélicoïdale régulière (Fig. 1c), d'autres ont un aspect totalement chaotique (Fig. 1d).

### 2.2. Les grandes familles de défauts et de polymères

L'étude des défauts d'extrusion a débuté après la deuxième guerre mondiale [10] et est restée assez confuse pendant de nombreuses années, en raison d'une absence de classification et de la description souvent très imparfaite des défauts observés. Ce n'est qu'au début des années 70, grâce en particulier aux travaux de Den Otter [11, 12], que l'on est arrivé à classer les différents défauts en fonction de leur position sur une courbe d'écoulement (c'est à dire une relation pression/débit ou, ce qui est équivalent, contrainte de cisaillement/taux de cisaillement) et de la structure moléculaire des polymères. Com-

me la plupart des études de cette époque concernaient les polyéthylènes, cette classification a permis de mettre d'un côté les polymères à structure linéaire comme le PEHD, de l'autre ceux à structure ramifiée comme le PEBD. Bien sûr, ceci est un peu simpliste et peut être sujet à caution, dans la mesure où tous les mécanismes responsables ne sont pas encore identifiés et où certaines exceptions existent. Nous l'utiliserons néanmoins dans la suite par souci de simplicité et nous distinguerons deux types de comportements :

- celui des polymères linéaires flexibles (PEHD, PEBDL, polybutadiène...). Pour ces matériaux, on observe une courbe d'écoulement discontinue, avec deux branches stables séparées par une zone instable (Fig. 2). Le long de la première branche, l'extrudat est d'abord lisse, puis présente un défaut surfacique de « peau de requin ». Au-dessus d'un débit critique  $Q_1$  apparaît le défaut « oscillant » (auss appelé défaut « bouchon »), qui est accompagné, lorsque l'on travaille à débit imposé, d'oscillations de pression. Au-delà d'un deuxième débit critique  $Q_2$ , les oscillations cessent et l'écoulement redevient stable. Le long de cette deuxième branche, quand on continue à augmenter le débit, l'extrudat est d'abord lisse, puis devient rapidement chaotique.

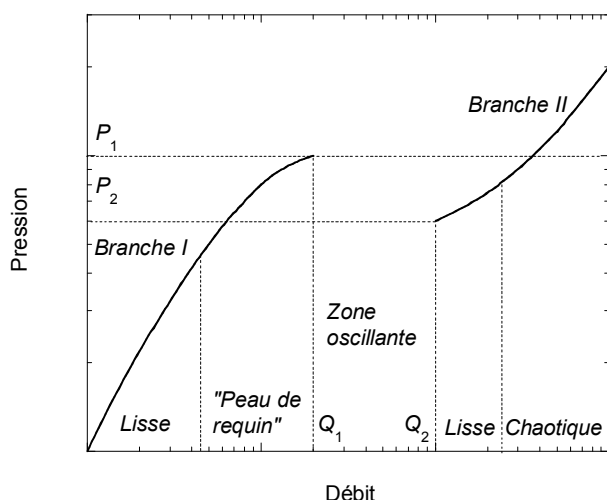


Figure 2. Courbe d'écoulement et défauts caractéristiques d'un polymère linéaire (PEHD)

- celui des polymères ramifiés (PEBD) ou présentant une forte composante élastique (polystyrène, polypropylène...). La courbe d'écoulement de ces polymères est parfaitement continue (Fig. 3), avec une zone de défaut de « peau de requin » le plus souvent inexistante. Des défauts volumiques apparaissent au-delà d'un débit critique. Suivant le polymère considéré et les conditions d'écoulement, ils peuvent être de type hélicoïdal ou chaotique.

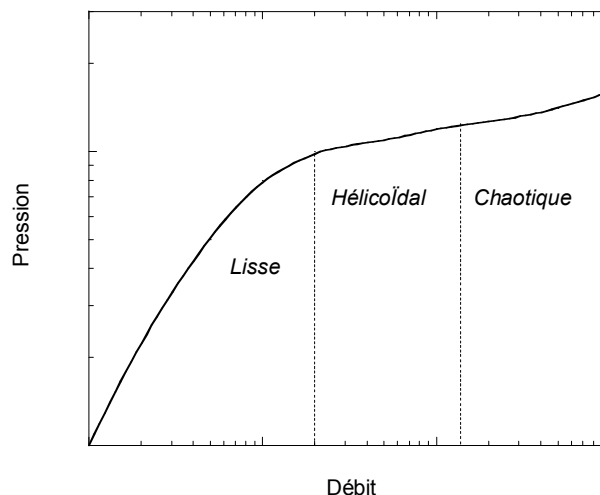


Figure 3. Courbe d'écoulement et défauts caractéristiques d'un polymère ramifié

Ce classement entre polymères linéaires et ramifiés, bien que pratique, demeure très simplifié car, au sein d'une même famille, un polymère pourra éventuellement passer d'un type de comportement à un autre en fonction de sa polymolécularité ou de sa masse molaire. De même, certains polymères, comme le polypropylène, semblent échapper à cette classification : malgré une structure linéaire, le PP a plutôt tendance, en effet, à donner des défauts de type volumique, surtout si la masse et la polymolécularité sont importantes [13-15]. Par contre, l'identification d'un défaut par rapport à sa position sur la courbe d'écoulement est très utile, car elle permet de définir sans ambiguïté sa nature et donc le mécanisme correspondant. En effet, ces différents défauts obéissent à des mécanismes physiques différents, que l'on va expliciter dans la suite de ce texte.

### 3. Le défaut de « peau de requin »

#### 3.1. Description des phénomènes

Le défaut de « peau de requin » est le premier qui apparaît pour un polymère linéaire le long de la première branche de la courbe d'écoulement. Il se présente sous la forme d'un défaut de surface, qui s'aggrave et s'organise au fur et à mesure que le débit augmente. Son apparition se traduit au départ par une perte de transparence de l'extrudat, dont la surface devient matte. On peut ensuite observer à l'œil nu de petites irrégularités, qui finissent par former des vagues très régulières, de faible période, et perpendiculaires à la direction d'écoulement, donnant à la surface un aspect très caractéristique. Cette évolution progressive est visible sur la Figure 4, qui montre des observations en microscopie optique de la surface d'un extrudat de PEBDL [16]. Les coupes transversales des échantillons, présentées Figure 5, permettent de se faire une meilleure idée de

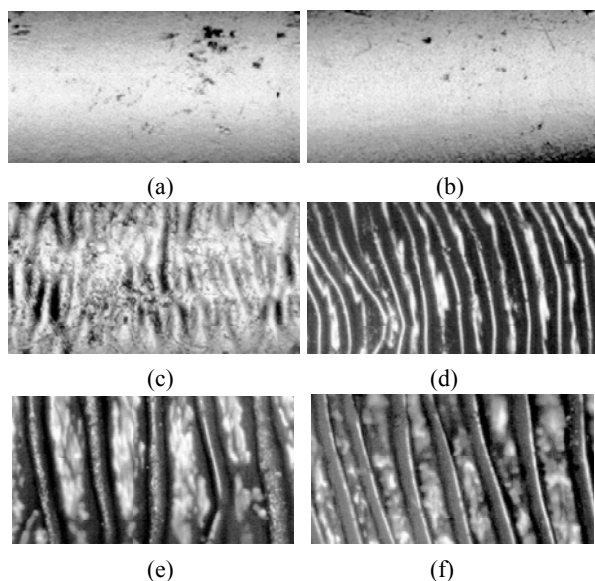


Figure 4. Exemple d'évolution de la surface d'un jonc extrudé avec le taux de cisaillement (PEBDL, grossissement 120, a)  $18 \text{ s}^{-1}$ , b)  $32 \text{ s}^{-1}$ , c)  $57 \text{ s}^{-1}$ , d)  $99 \text{ s}^{-1}$ , e)  $183 \text{ s}^{-1}$ , f)  $320 \text{ s}^{-1}$ ) (d'après [16])

la morphologie du défaut de « peau de requin ». Lorsque le défaut est bien établi, il se présente sous la forme de vagues asymétriques, de période et d'amplitude très régulières. Ce défaut est le plus souvent de faible dimension (amplitude de quelques dizaines de microns), mais il peut, dans certains cas, présenter des amplitudes très marquées [17].

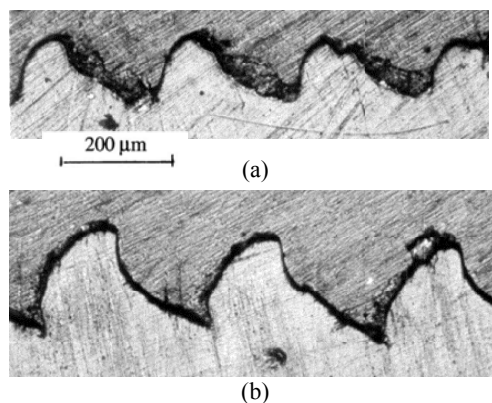


Figure 5. Sections transversales de la surface de l'extrudat pour différents taux de cisaillement : a)  $244 \text{ s}^{-1}$ , b)  $763 \text{ s}^{-1}$  (l'écoulement se fait de la gauche vers la droite, l'extrudat est à la partie basse de la photo) (d'après [16])

Pour définir les mécanismes potentiels à l'origine de ce défaut, il est important de pouvoir le quantifier. On s'est longtemps contenté d'observations visuelles ou à l'aide d'un microscope optique ou à balayage, qui permettent une détection plus ou moins précise de l'apparition du défaut, mais plus difficilement sa quantification, en terme de fréquence ou d'amplitude [17-21]. En fait, des progrès décisifs ont été accomplis quand on a commencé à mesurer précisément la

fréquence et l'amplitude de l'instabilité. Pour cela, différentes techniques sont possibles, la plupart présentant l'inconvénient de caractériser un extrudat solidifié, c'est-à-dire dont la morphologie a pu évoluer et se relaxer pendant le refroidissement : observations de sections transversales [22-23], rugosimétrie [24], analyse d'image [25]. Venet en 1996 [16] a montré la nécessité d'associer différentes techniques (microscopie optique, observations de sections longitudinales et rugosimétrie) pour quantifier le défaut sans ambiguïtés. La Figure 6 montre, dans le cas d'un PEBDL extrudé à  $190^\circ\text{C}$ , comment l'amplitude et la période du défaut varient lorsque la contrainte à la paroi (ou le taux de cisaillement) augmente : après une zone où l'amplitude est faible ( $\approx 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) et la période non mesurable (premiers clichés de la Fig. 4), on observe le développement progressif de la rugosité de la surface. La période ne devient mesurable que lorsque le défaut a déjà une amplitude marquée (10 à  $20 \text{ }\mu\text{m}$ ). Il faut noter que le défaut n'apparaît à l'œil nu que lorsque son amplitude est de l'ordre de quelques micromètres. La simple observation visuelle peut donc être insuffisante pour détecter les premières perturbations de la surface. Ceci peut expliquer certaines divergences dans la bibliographie sur la notion de paramètre critique ou sur l'influence des conditions d'écoulement, lorsque le défaut n'est pas précisément mesuré.

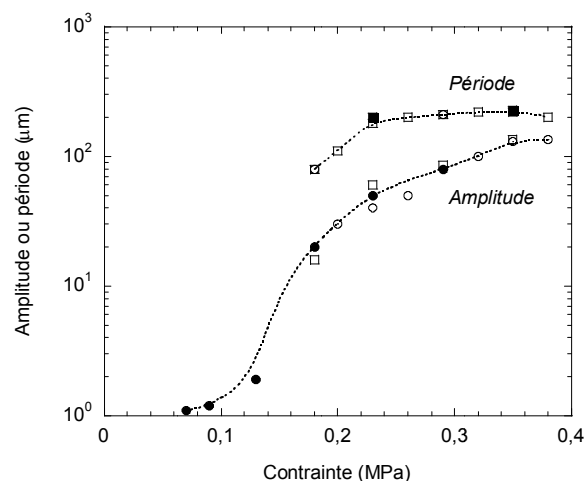


Figure 6. Evolution de l'amplitude et de la période du défaut de « peau de requin » avec la contrainte (PEBDL,  $190^\circ\text{C}$ ) (les symboles différents correspondent à des techniques de mesure différentes) (d'après [26]).

### 3.2. Influence des paramètres

L'apparition et le développement du défaut de « peau de requin » dépendent de nombreux paramètres, liés au polymère lui-même (structure moléculaire) et aux conditions d'écoulement (géométrie, température, nature des surfaces ...).

Ce défaut est généralement observé pour des polymères dont la distribution de masse est étroite, ce qui explique qu'il est souvent très présent sur les polymères métallocènes. Il est inexistant pour des distributions larges [22, 27-28]. A polymolécularité fixée, l'amplitude du défaut augmente avec la masse molaire [12, 28].

Le défaut de « peau de requin » est sensible à la température. En règle générale, une augmentation de température repousse son apparition à des débits plus élevés [24, 29]. Il a été montré que l'on pouvait obtenir une courbe maîtresse en traçant l'amplitude ou la période du défaut en fonction de la contrainte réduite, c'est à dire le produit de la contrainte à la paroi par  $T/T_0$ ,  $T_0$  étant une température de référence [26, 30-31] (Fig. 7).

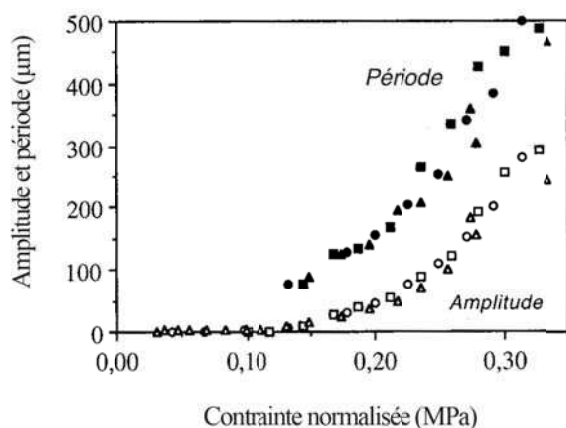


Figure 7. Evolution de la période et de l'amplitude du défaut avec la contrainte réduite, pour différentes températures (PEBDL,  $T_0 = 190^\circ\text{C}$ ,  $\square$  :  $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $\square$  :  $T = 190^\circ\text{C}$ ,  $\Delta$  :  $T = 210^\circ\text{C}$ ) (d'après [26])

Tous les auteurs ont constaté que l'amplitude du défaut augmente avec le débit. Par contre, l'effet sur la période est moins clair.

L'influence de la géométrie de l'écoulement a été longtemps controversée dans la bibliographie. La plupart des études concernées ont utilisé une géométrie axisymétrique (capillaire) et ont tenté de définir l'influence du diamètre, de l'angle du convergent et de la longueur d'écoulement. L'angle d'entrée n'a pas d'effet sur le défaut [24]. L'augmentation du rapport  $L/D$  est favorable à la diminution du défaut pour certains auteurs [32-34], à l'aggravation pour d'autres [35-36]. Il semble que le manque de mesures précises de l'amplitude du défaut puisse être à l'origine de ces dissensions. En effectuant ces mesures, nous avons clairement démontré que la longueur de l'écoulement n'avait pas d'influence (pour des rapports  $L/D$  de 4, 8 et 16), excepté pour une filière orifice ( $L \approx 0$ ), qui présente des défauts de même amplitude mais de fréquence beaucoup plus impor-

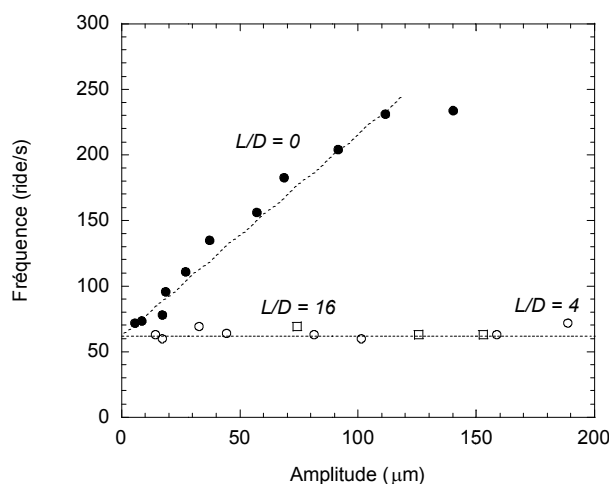


Figure 8. Evolution de la fréquence du défaut avec l'amplitude, pour différents rapports  $L/D$  (PEBDL,  $190^\circ\text{C}$ ) (d'après [26]).

tante et qui augmente linéairement avec l'amplitude (Fig. 8) [26].

Un dernier paramètre important est la nature du matériau constituant la filière. Ramamurthy [19] a été le premier à montrer que le défaut de « peau de requin » pouvait être largement diminué en utilisant du bronze ou du laiton pour remplacer l'acier. De nombreux auteurs ont montré depuis que l'utilisation d'additifs fluorés [37-39] ou de faible masse molaire [40], ou de parois de faible énergie de surface [32, 39-45] permettait de supprimer complètement le défaut. Toutes ces solutions induisent du glissement à la paroi, dont on verra au paragraphe suivant comment il peut agir sur le défaut de « peau de requin ».

### 3.3. Mécanismes et interprétations

Pour commencer à interpréter les mécanismes conduisant à une instabilité, il faut d'abord savoir où et quand se produisent les problèmes. Pour le défaut qui nous intéresse ici, la non-influence de la longueur d'écoulement et de l'angle d'entrée semble indiquer qu'il s'agit d'un problème prenant naissance à la sortie, lorsque le polymère quitte la filière. Ce point, qui a fait l'objet de nombreux débats dans le passé, est maintenant clairement acquis et a été confirmé par de nombreuses observations. Par exemple, El Kissi et Piau [17] visualisent la formation de craquelures, puis de fissures, à la surface de l'extrudat. El Kissi et al. [46] et Inn et al. [47] observent la rupture de la peau, suivie d'un « pelage » conduisant au défaut périodique. En utilisant les techniques de biréfringence d'écoulement, Sornberger et al. [40] ou Beaufils et al. [24] notent que le cliché (et donc les conditions d'écoulement) est parfaitement stable dans le réservoir et le long du capillaire, alors que le défaut de « peau de requin » est présent en sortie.

Par contre, Piau et al. [48], Legrand et Piau [49] et Barone et Wang [50-51] ont observé des pulsations du cliché en sortie de filière, avec la même fréquence que celle du défaut. De même, des mesures de vitesse par vélocimétrie laser Doppler ne montrent aucune perturbation du champ de vitesse le long de l'écoulement et jusqu'à la sortie de la filière [53-53].

La sortie de la filière est donc la zone où se développe le défaut de « peau de requin ». Il est aujourd'hui couramment admis que ce défaut résulte de l'état des contraintes et des vitesses à la sortie de l'écoulement. Le coin de sortie de la filière est en effet caractérisé par une forte concentration de contraintes et un taux d'élongation important, que l'on peut calculer à l'aide de codes de calcul appropriés [30, 54-55]. Ces conditions d'écoulement peuvent alors créer le défaut de « peau de requin » suivant deux mécanismes possibles, qui sont encore en discussion aujourd'hui :

- une suite de glissement/adhésion ou enchevêtrement/désenchevêtrement à la paroi, juste avant la sortie de la filière, comme ce que l'on peut observer dans la zone oscillante, que l'on verra plus loin en détail [31, 56-64]. Ce changement périodique des conditions aux limites entraînerait des variations régulières du gonflement en sortie de filière, conduisant ainsi au défaut de « peau de requin ». Il faut toutefois signaler que toutes les études pour mettre en évidence un phénomène local de ce type au voisinage de la sortie ont été jusqu'ici infructueuses, que ce soit par diffusion de la lumière [65], biréfringence locale [66-67] ou suivi de particules [68].

- une rupture de la peau de l'extrudat, sous l'effet des contraintes élongationnelles subies juste après la sortie de la filière [23-28, 41, 69]. En effet, la vitesse passe d'un profil parabolique dans la filière à un profil plat dans le jonc extrudé et la peau de l'extrudat subit donc, sur une distance très courte, une forte accélération et des contraintes élongationnelles importantes (Fig. 9). Lorsque ces effets combinés dépassent un certain seuil, la peau va se fracturer à intervalles réguliers, créant ainsi le défaut de « peau de requin ».

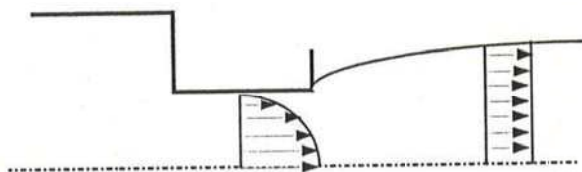


Figure 9. Réorganisation du profil de vitesse en sortie de filière

Ces deux interprétations sont cohérentes avec les effets positifs du glissement à la paroi : en effet, si le

polymère glisse, l'accélération de sortie est diminuée ou même totalement supprimée et les contraintes à la paroi seront beaucoup plus faibles [70].

En ce qui nous concerne, nous privilégions le deuxième mécanisme. En effet, les sections d'échantillons (Fig. 5) montrent plutôt un faciès de rupture qu'une variation de gonflement. De plus, le calcul de l'écoulement autour de la sortie de la filière (Fig. 10a) met clairement en évidence une zone périphérique, juste après la sortie, où les contraintes tangentielles sont positives (contraintes de traction) [71].

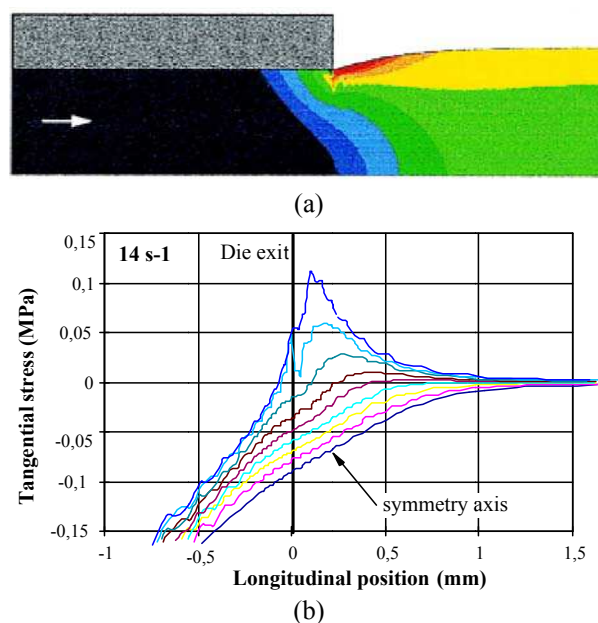


Figure 10. (a) Carte des contraintes tangentielles en sortie du capillaire (valeurs allant de -0,2 à 0,15 MPa en passant du bleu au rouge ; la valeur 0 est entre vert et jaune). (b) Evolution des contraintes tangentielles le long des lignes de courant (d'après [71]).

La Figure 10b montre, sur une zone de quelques millimètres précédant et suivant la sortie, l'évolution des contraintes tangentielles s'exerçant le long des lignes de courant, pour différentes lignes comprises entre l'axe de symétrie et une ligne périphérique située à 50 µm sous la surface. On constate qu'il existe, juste à la sortie de la filière, une petite zone périphérique en traction (contraintes positives), de quelques dizaines de microns d'épaisseur. C'est dans cette zone restreinte que le matériau va pouvoir se fracturer et la fracture se propager. Quand le débit augmente, on peut montrer que l'état de contrainte augmente, mais que la profondeur de la zone en traction évolue peu, en restant de l'ordre de grandeur des amplitudes mesurées expérimentalement, soit de 20 à 150 µm [71]. Ces résultats sont supportés par le fait que, en augmentant très localement la température matière près des parois, il est possible de réduire

significativement l'amplitude du défaut [72].

D'autres mécanismes ont également été proposés dans la bibliographie, mais ils semblent moins réalistes au vu de l'ensemble des résultats expérimentaux : cavitation en sortie [73], oscillation [74] ou propagation [75] d'une couche limite le long de la filière, ou mouillage/démouillage de la paroi externe de la filière [76].

Enfin, il est important de signaler qu'il y a eu, pendant longtemps des controverses sur le rôle effectif du glissement à la paroi. En effet, dès 1984, Kurtz [77] avait remarqué la coïncidence entre l'apparition visuelle du défaut de « peau de requin » et une rupture de pente de la courbe d'écoulement (contrainte en paroi/taux de cisaillement apparent). D'autres auteurs [19-20] avaient confirmé le fait et proposé d'expliquer le déclenchement du défaut par une perte de l'adhésion entre polymère et métal, et l'apparition d'un glissement à la paroi. Cependant, des mesures directes de glissement pendant le défaut, par vélocimétrie laser Doppler ou autre, se sont toujours révélées négatives [42, 78]. De plus, l'idée d'attribuer l'origine de ce défaut à un phénomène de glissement a été totalement remise en cause par de nombreuses études qui ont montré, au contraire, que l'on pouvait complètement supprimer le défaut, soit en rajoutant au polymère des additifs fluorés ou de faible masse moléculaire [37-40, 79], soit en utilisant des parois de faible énergie de surface [32-33, 43, 48], deux solutions qui favorisent largement le glissement à la paroi. Par conséquent, même si un glissement faible peut exister pendant un régime de « peau de requin », il ne peut en aucun cas être à l'origine du défaut.

Pour expliquer pourquoi ce défaut de « peau de requin » apparaît pour les polymères linéaires et pas pour d'autres, nous avons proposé un modèle qui considère que c'est l'énergie élastique stockée dans le matériau pendant l'écoulement qui est responsable de la fracturation de la surface [80]. En se fondant sur les théories de Griffith [81] et de Gennes [82] et en écrivant que l'énergie stockée par unité de volume en tête de fissure sert à ouvrir celle-ci, on obtient une expression de la contrainte critique élongationnelle :

$$\sigma_c = \frac{G_N^0}{2} \frac{M_e}{\sqrt{M_n}} \quad (1)$$

où  $G_N^0$  est le module de plateau,  $M_e$  la masse entre enchevêtrements et  $M_n$  la masse moyenne en nombre. On a donc un critère moléculaire qui permet de prédire, pour un polymère donné, à partir de quelle contrainte la peau de l'extrudat va pouvoir commencer à se fissurer. On montre également que cette contrainte critique a la même forme et le même

ordre de grandeur que la contrainte de transition glissement faible/glissement fort à la paroi de l'écoulement [83], ce qui pourrait expliquer la relation parfois confuse établie entre l'apparition du défaut de « peau de requin » et celle du glissement à la paroi, bien qu'il n'y ait aucun lien de cause à effet entre les deux phénomènes.

Pour obtenir un critère d'existence du défaut de « peau de requin », il faut ensuite que l'énergie stockée soit supérieure au travail de la contrainte élongationnelle nécessaire pour ouvrir la fissure. En faisant un certain nombre d'hypothèses, on arrive à une condition d'existence. Le défaut de « peau de requin » peut exister si [83] :

$$\frac{M_w}{M_e} > I_p \sqrt{N_e} \quad (2)$$

où  $M_w$  est la masse molaire en poids,  $N_e$  le nombre de monomères entre enchevêtrements et  $I_p$  l'indice de polymolécularité. La Figure 11 montre que ce critère est bien validé expérimentalement.

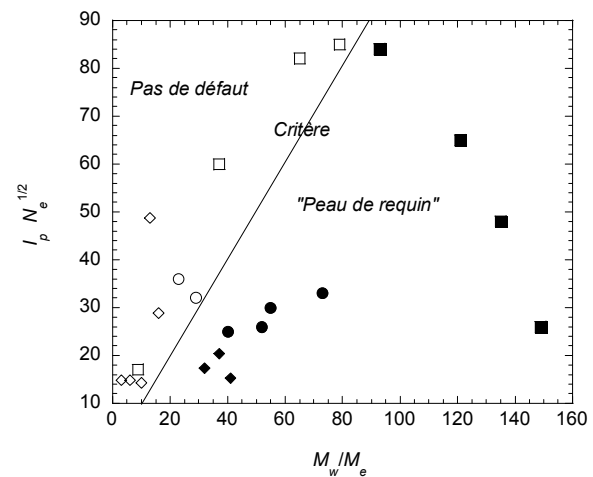


Figure 11. Validation du critère d'existence du défaut de « peau de requin » sur divers polymères ; symboles ouverts : pas de défaut, symboles pleins : présence de défaut (ronds : PP, carrés : PE, losanges : PS) (d'après [83]).

### 3.4. Remèdes et solutions

Si le défaut de « peau de requin » provient, comme on vient de le voir, de la différence de vitesse en paroi avant et après la sortie de la filière, la meilleure façon de le supprimer est de gommer cette différence en favorisant le glissement à la paroi. Pour cela, on peut jouer sur :

- la nature chimique des surfaces ;
- la distribution des masses molaires du polymère extrudé ;
- l'ajout d'additifs, couramment appelés « Polymer Processing Aids » (PPA).

Dans le premier cas, on pourrait remplacer la surface en acier habituelle des outillages par une surface de plus faible énergie. Il a été prouvé, à l'échelle du laboratoire, que des filières en laiton ou avec un revêtement spécifique permettent d'augmenter largement les débits sans défaut de surface [19, 42-43, 84-85]. Malheureusement, ces surfaces sont a priori moins résistantes à l'abrasion et une telle utilisation à l'échelle industrielle n'est pas réellement développée.

Dans le deuxième cas, il s'agit de modifier l'architecture moléculaire, en se fondant sur le critère défini par l'Eq. (2), pour que le défaut ne puisse se développer. On voit en effet que si la distribution de masse molaire est telle que  $M_n$  soit plus petit que  $M_e \sqrt{N_e}$ , le polymère considéré ne donnera pas de défaut de « peau de requin » (Fig. 12) [86].

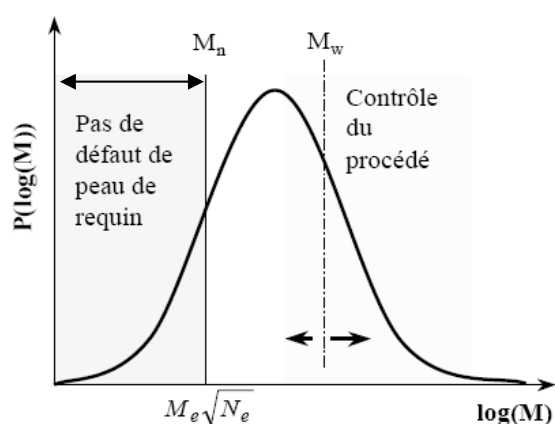


Figure 12. Forme de la distribution de masse molaire permettant d'éviter le défaut de « peau de requin » : si  $M_n$  est dans la zone indiquée, il n'y aura pas de défaut (d'après [86])

Enfin, comme déjà indiqué, la méthode la plus courante consiste à ajouter au polymère en écoulement de très faibles doses (généralement inférieures à 1000 ppm) d'additifs fluorés (PPA) [79, 87]. Après un temps d'induction d'une dizaine de minutes, on observe une chute de la pression en tête d'extrudeuse, ainsi qu'une disparition progressive du défaut de « peau de requin » (Fig. 13) [88].

L'action de ces PPA fluorés s'explique de la façon suivante : en raison des affinités respectives entre le PPA, l'acier de la filière et le polymère en écoulement (la plupart du temps, un polyéthylène linéaire), des gouttelettes de PPA viennent se déposer sur les parois, formant un dépôt discontinu sous forme de lignes. Ce dépôt, qui se renouvelle en permanence, reste toujours sous une forme discontinue. Des mesures de vitesse par vélocimétrie laser Doppler montrent que le profil passe d'une forme parabolique classique avant introduction des PPA

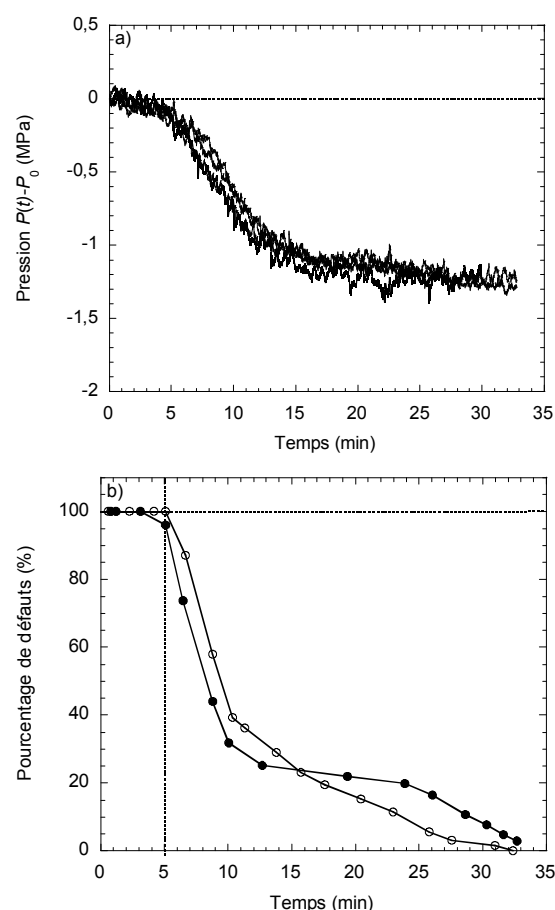
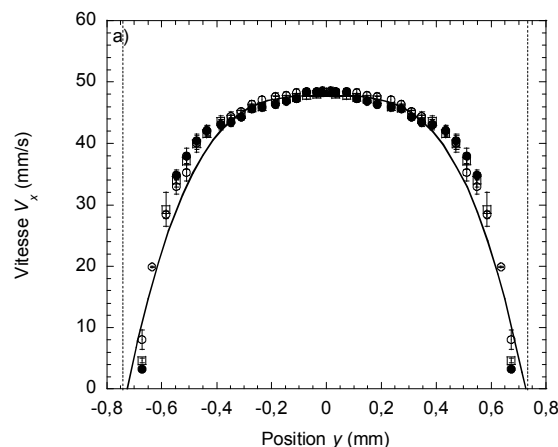


Figure 13. (a) évolution de la pression normalisée avec le temps après introduction de PPA ; (b) évolution du pourcentage de défaut (surface occupée par le défaut sur surface totale) avec le temps (d'après [88]).

(Fig. 14a) à une forme plus aplatie, avec un fort glissement à la paroi, lorsque le défaut a disparu (Fig. 14b). Le dépôt de PPA, quoique discontinu, induit donc bien un glissement à la paroi, qui explique leur efficacité. On peut montrer également que ce dépôt dépend fortement de la rugosité de la surface, de sa nature chimique et du type de fluoropolymère utilisé [79, 89-90].



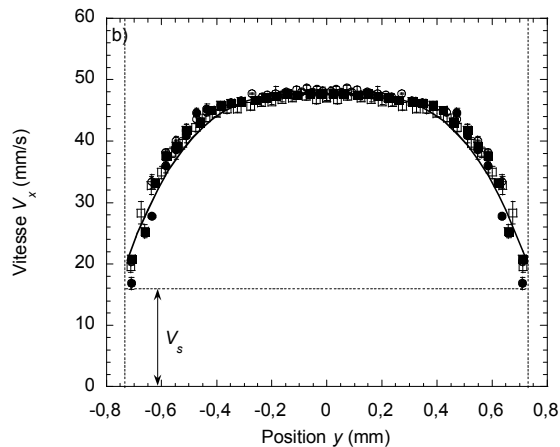


Figure 14. Profil de vitesse dans l'écoulement avant (a) et après (b) l'introduction de PPA (d'après [88]).

#### 4. Le défaut « oscillant »

La terminologie pour définir ce défaut n'est pas unique et on l'appelle aussi défaut « bouchon ». En anglais, on le désigne par différents termes, comme « oscillating defect », « stick-slip », « cyclic melt fracture », « spurt », ...

##### 4.1. Description des phénomènes

Comme indiqué précédemment, les polymères linéaires présentent en général une courbe d'écoulement discontinue, avec deux branches stables séparées par une zone instable, où peut, suivant les conditions opératoires, se développer un défaut oscillant. La Figure 15 montre un exemple de cette courbe discontinue pour un polyéthylène haute densité.

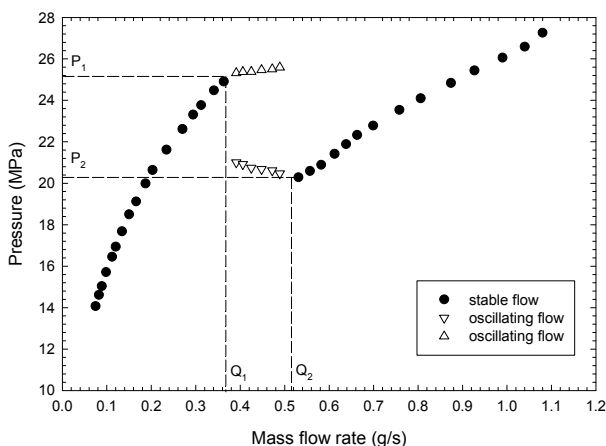


Figure 15. Courbe d'écoulement à deux branches pour un polyéthylène haute densité (d'après [91]).

Lorsque l'on travaille à débit imposé, une augmentation progressive de celui-ci permet de se déplacer sur la branche I, le long de laquelle peut apparaître le défaut de « peau de requin » évoqué précédemment. Au-delà d'un débit limite  $Q_1$ , la pression n'est plus stable, mais oscille de manière très régulière, avec

un extrudat présentant de manière alternée des zones de morphologie différente, le plus souvent lisse et « peau de requin » (voir Fig. 1b). Cette zone oscillante perdure sur une certaine plage de débits. Au-delà d'un deuxième débit critique  $Q_2$ , la pression redevient stable et l'extrudat présente de nouveau un aspect lisse, avant de devenir chaotique à plus forts débits. Quand on travaille à pression imposée, on n'observe plus d'oscillations, mais des sauts de débit, à  $P_1$  pour passer de la branche I à la branche II et à  $P_2$  pour repasser de la branche II à la branche I quand la pression diminue.

Le fait que ces sauts de débits interviennent à des pressions différentes implique l'existence d'un cycle d'hystérésis entre les deux branches stables, qui est parcouru périodiquement pendant les oscillations. Ce comportement très particulier des polymères linéaires a été décrit par Bagley et al. dès 1958 [92] et confirmé rapidement ensuite par de nombreux auteurs [93-95].

La Figure 15 montre un exemple caractéristique des oscillations simultanées de pression et de débit pendant le cycle oscillant.

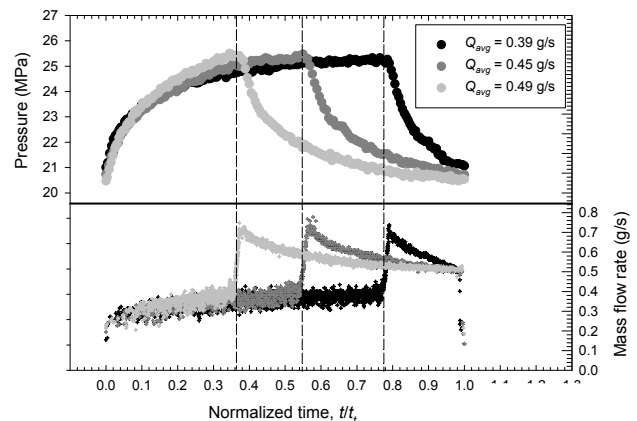


Figure 15. Oscillations de pression et de débit en fonction du temps normalisé, pour trois débits imposés dans le cycle oscillant (d'après [91]).

A un débit fixé, pendant l'augmentation de pression, le débit de sortie augmente lui aussi, mais faiblement, ce qui correspond à un déplacement le long de la branche I. L'extrudat présente alors l'aspect caractéristique observé sur la branche I. Au maximum de pression, le débit augmente brutalement, ce qui correspond au saut sur la branche II. Ensuite, pression et débit décroissent simultanément alors que l'on redescend le long de la branche II, avec un extrudat généralement lisse, correspondant aux conditions spécifiques d'écoulement sur cette branche. Au minimum de pression, le débit diminue instantanément, ce qui correspond au saut de retour sur la branche I, puis le cycle recommence. Il est évident

que l'intégrale du débit de sortie au cours du cycle est égale au débit imposé par le déplacement du piston.

Au cours de la phase d'extrusion, lorsque le réservoir du rhéomètre se vide, on observe que l'amplitude des oscillations reste à peu près constante, mais que la période diminue, ce qui met en évidence le rôle moteur joué par la compressibilité du matériau [20, 95-97]. La Figure 16 montre de plus que cette diminution de la période est linéaire et qu'elle affecte aussi bien la phase de montée en pression ( $t_1$ ) que celle de diminution de pression ( $t_2$ ).

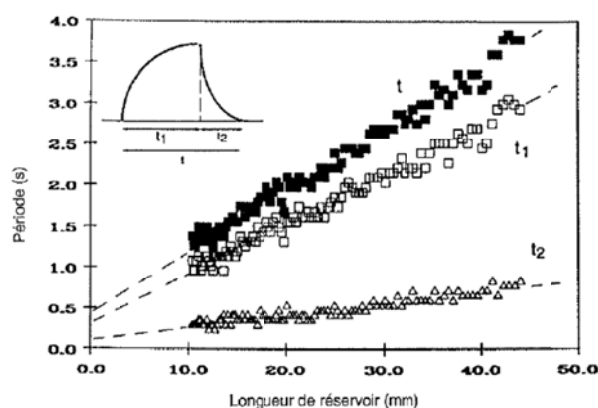


Figure 16. Evolution de la période totale ( $t$ ) et des temps de montée ( $t_1$ ) et de descente ( $t_2$ ) en pression avec la longueur du réservoir (d'après [98]).

Tous les auteurs ont constaté que le volume compressible est plus important que le simple volume du réservoir [91, 98]. Toutefois, ce résultat n'a jamais reçu jusqu'ici d'interprétation satisfaisante [99].

On peut constater sur la Figure 15 que la forme des oscillations varie avec le débit imposé. Pour mieux visualiser ces effets, le temps propre de l'oscillation est divisé par la période correspondante, ce qui permet de tracer les oscillations pour des temps réduits compris entre 0 et 1 [100]. Lorsque le débit imposé est proche de la branche I, le temps de compression est très long par rapport au temps de décompression. Lorsque ce débit imposé augmente, on observe une diminution du temps de compression en faveur du temps de décompression. En fin de cycle (près de la branche II), le temps de décompression devient majoritaire par rapport à celui de compression. En pratique, cela signifie que les trajectoires le long du cycle d'hystérésis sont toujours les mêmes, mais qu'elles sont parcourues d'autant plus vite que le débit imposé est élevé. En couplant les mesures de pression et de débit de la Figure 15, il est possible de tracer le cycle expérimental (Fig. 17), qui montre bien l'invariance des trajectoires pour plusieurs débits.

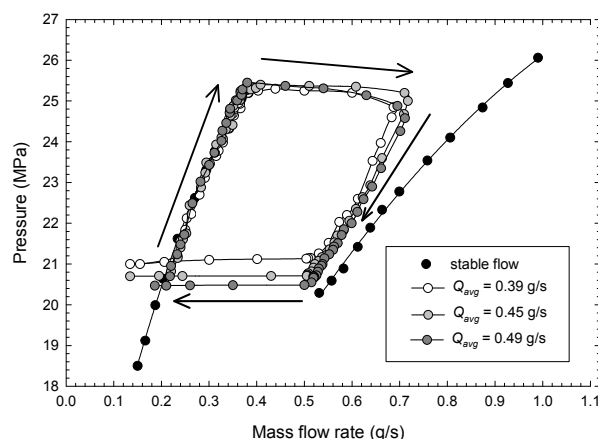


Figure 17. Reconstruction du cycle oscillant à partir des oscillations de pression et de débit, pour plusieurs valeurs de débit imposé (d'après [91]).

Il faut noter que, dans certains cas, il est possible d'observer une deuxième zone oscillante, généralement d'ampleur plus réduite et à très forts débits [16, 100-103], voire plusieurs zones imbriquées [104], ce qui montre bien toute la complexité de ce mécanisme oscillant.

#### 4.2. Influence des paramètres

L'instabilité oscillante est très sensible à la géométrie de l'écoulement. La Figure 18 montre que son ampleur, à la fois en variation de pression et de débit (ou de cisaillement apparent), est directement fonction du rapport  $L/D$  du capillaire [11, 17, 35, 78, 96, 105-106]. En particulier, pour une filière orifice ( $L/D \approx 0$ ), on n'observe plus aucune oscillation de pression. L'angle du convergent n'a par contre pas d'effet marqué sur le défaut oscillant [11, 107-108].

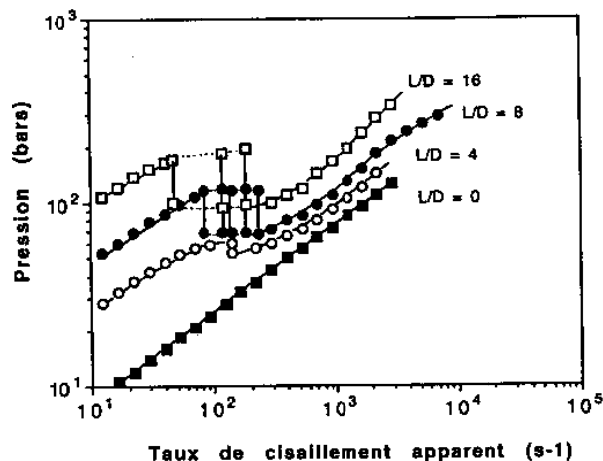


Figure 18. Influence du rapport  $L/D$  sur la zone oscillante d'un PEHD (d'après [109]).

Lorsque la température augmente, les débits critiques  $Q_1$  et  $Q_2$  sont repoussés à des valeurs plus élevées et l'amplitude des oscillations diminue [105-107, 109-112]. La branche II, et plus spécialement

son extrémité au voisinage de  $Q_2$ , est très sensible à de légères variations de la température [113].

Enfin, l'ampleur de la zone oscillante est fonction des paramètres moléculaires. Elle est d'autant plus marquée que la masse moléculaire est élevée : il est connu qu'on n'observe plus de discontinuité de la courbe d'écoulement pour les polymères de faible masse [78, 93, 100, 114-115]. Par contre, elle sera d'autant plus faible que la polymolécularité sera importante. Myerholtz [111] signale que la zone oscillante disparaît pour des valeurs de  $M_w/M_n$  supérieures à 30. En fait, comme masse et polymolécularité évoluent souvent en même temps, l'effet de ces paramètres sur le défaut n'apparaît pas toujours très clair.

Jusqu'ici, nous avons présenté les oscillations en terme de variables primitives, c'est-à-dire pression et débit. En fait, dans la bibliographie, beaucoup d'auteurs les présentent en terme de contraintes à la paroi, ce qui pose certains problèmes. En effet, pour accéder aux contraintes, il est nécessaire d'effectuer les corrections de Bagley. Or, dans la zone oscillante et sur la branche II, ces corrections sont faites dans des conditions qui ne correspondent plus aux hypothèses initiales, ce qui peut remettre en cause leur validité. Quoiqu'il en soit, ce traitement a malgré tout été effectué par la plupart des auteurs, y compris d'ailleurs par Bagley lui-même [116]. On notera au passage que les longueurs fictives déterminées par la méthode de Bagley ont un comportement très différent sur les deux branches d'écoulement : en branche I, elles sont faibles et peu dépendantes du taux de cisaillement apparent, alors qu'en branche II elles deviennent très importantes et très sensibles au taux de cisaillement [95, 105, 109, 114]. Comme on le verra par la suite, ceci indique, que les conditions d'écoulement sont très différentes sur ces deux branches.

La Figure 19 montre un résultat typique de courbe d'écoulement en contrainte/taux de cisaillement apparent. On constate sur la branche I une indépendance par rapport au diamètre du capillaire et une valeur critique  $\tau_{c1}$ , à laquelle se déclenche l'instabilité. La branche II démarre pour une deuxième valeur critique,  $\tau_{c2}$ , inférieure à  $\tau_{c1}$ . Elle est beaucoup plus sensible au diamètre, ce qui laisse présager des conditions d'écoulement particulières le long de cette branche. Pour tous les auteurs, la contrainte critique  $\tau_{c1}$  varie entre 0,2 et 0,5 MPa pour les polyéthylènes linéaires. Elle augmente légèrement avec la température [100, 105, 107, 110, 117], mais est indépendante de la masse molaire [98, 111, 118-120]. Pour la plupart des auteurs, les contraintes

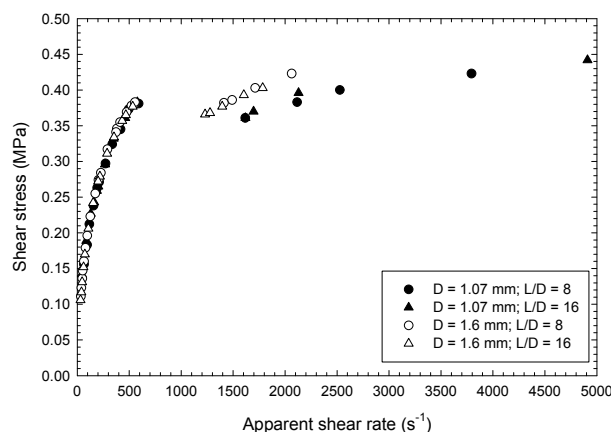


Figure 19. Influence du diamètre du capillaire sur la courbe d'écoulement en contraintes d'un PEHD (d'après [73])

en branche II sont très peu sensibles à la masse molaire [98, 118, 120]. La dépendance de la branche II par rapport à la température semble plus controversée. Certains travaux la montrent indépendante de la température [107, 114, 121], d'autres mettent en évidence une dépendance plus ou moins complexe [110, 122, 123]. Plusieurs auteurs ont mis en évidence une zone particulière, à basse température, où les oscillations de pression pouvaient disparaître [124-128].

Enfin, en ce qui concerne le matériau constituant la filière, on retrouve le même type de résultats que pour le défaut de « peau de requin » : des surfaces de faible énergie (laiton désoxydé, polymères fluorés) tendent à atténuer, voire à supprimer totalement l'instabilité oscillante [32, 44, 59].

#### 4.3. Mécanismes et interprétations

Depuis plus de quarante ans, les interprétations du défaut oscillant ont donné lieu à de nombreuses hypothèses, qui ont progressivement évolué en fonction des nouvelles données expérimentales.

Dans les années 80-90, il a été longuement question d'« instabilité constitutive », c'est-à-dire résultant directement du comportement viscoélastique du matériau. En effet, certaines lois de comportement, comme celles de Giesekus ou de Johnson-Segalman, peuvent donner, en écoulement de cisaillement simple, une courbe d'écoulement non-monotone, comme celle de la Figure 20. La partie descendante de la courbe est réputée instable et, du fait de la multiplicité des taux de cisaillement pour la même contrainte, peut donner lieu au comportement observé expérimentalement [129]. Il est alors possible, à partir de ces lois de comportement non-monotones, de modéliser certains aspects du défaut oscillant [130-138]. Ces approches sont toutefois un peu délaissées

de nos jours, où, malgré quelques tentatives plus récentes [139], la plupart des auteurs penchent vers un deuxième mécanisme que nous allons développer maintenant.

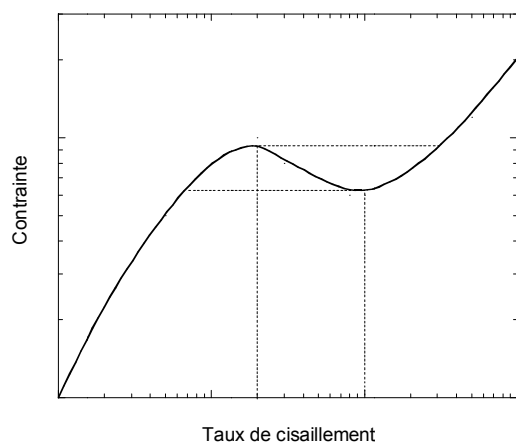


Figure 20. Courbe d'écoulement non-monotone

Dès 1965, Vinogradov et Manin [140] parlent d'un « état de haute élasticité » : au-delà d'un taux de cisaillement critique, correspondant à la fréquence où apparaît le plateau du module élastique, les enchevêtrements deviennent quasi-permanents et le polymère en écoulement se comporte comme un solide élastique, qui glisse sur les parois de l'outillage [141-143]. En fait, dès 1963, Benbow et Lamb [144] avaient suggéré qu'une succession de glissement et d'adhésion du polymère aux parois pouvait expliquer le défaut oscillant. Certaines caractéristiques évoquées précédemment, comme la dépendance des contraintes en branche II au diamètre du capillaire ou l'augmentation brutale des longueurs fictives de Bagley à la transition branche I/branche II, soutiennent fortement cette hypothèse. A partir de l'analyse de Mooney [145], il est parfois possible de déduire une vitesse de glissement des courbes d'écoulement en branche II. Les résultats obtenus montrent que cette vitesse est très importante et représente au moins 90% de la vitesse moyenne de l'écoulement [20, 100, 105, 107, 146]. Les mesures directes du glissement sont plus récentes [17, 120], mais aussi plus explicites. En particulier, la biréfringence d'écoulement et la vélocimétrie laser Doppler ont apporté récemment dans ce domaine des résultats indiscutables [110, 147]. Robert et al. [148] ont montré par exemple que, pendant le défaut oscillant, les clichés de biréfringence dans le réservoir et le canal d'une filière plate oscillent avec la même fréquence que la pression. Lors de la transition branche I / branche II, la contrainte à la paroi décroît mais la biréfringence augmente en raison de l'augmentation corrélative du débit. Ces mêmes auteurs ont également effectué des mesures de vitesse dans

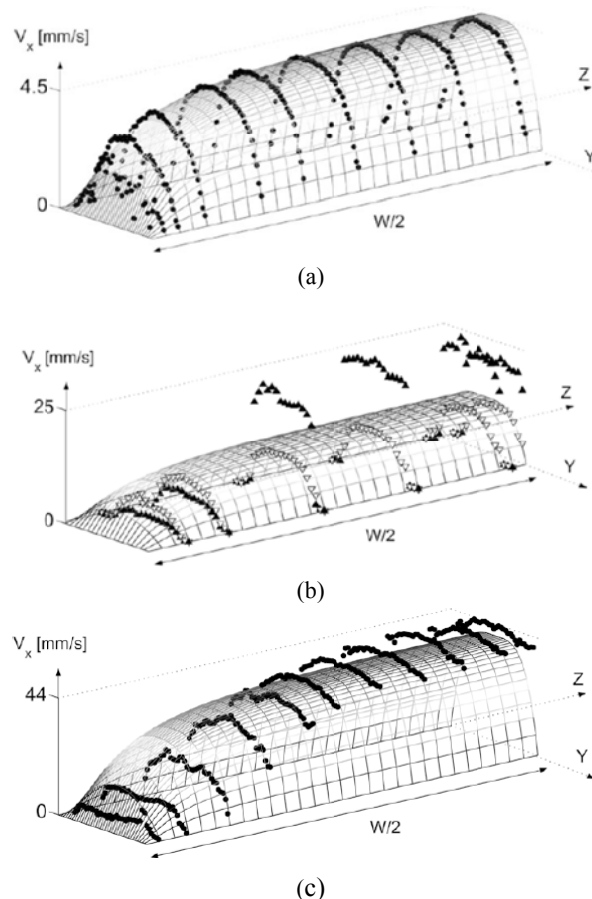


Figure 21. Profils de vitesse dans la section transversale d'une filière plate. Seule, une moitié de filière est représentée (plan de symétrie à droite). L'écoulement se fait du bas vers le haut. Les symboles sont des points expérimentaux. Le maillage représente la solution d'un calcul d'écoulement pour le même débit avec des conditions de non-glissement à la paroi. (a) branche I, (b) zone oscillante, (c) branche II (d'après [149]).

les mêmes conditions [149]. Les résultats sont présentés Figure 21. Sur la branche I, on observe un champ de vitesse classique, avec un profil de type Poiseuille, sans glissement à la paroi, parfaitement décrit par un calcul 2D. Quand on entre en zone oscillante, le champ de vitesse se met lui aussi à osciller, avec une période identique à celle de la pression. Si l'on considère les valeurs minimales et maximales de la vitesse, on voit qu'elles encadrent la valeur de la vitesse sans glissement pour le même débit (Fig. 21b). Si les valeurs minimales montrent des conditions de non-glissement, les valeurs maximales ont un profil beaucoup plus plat, avec un fort glissement à la paroi. On a donc bien ici la preuve expérimentale que le défaut oscillant correspond bien à une succession de glissement et d'adhésion du polymère à la paroi de l'outillage. Ceci est confirmé en branche II (Fig. 21c), où l'on observe un glissement fort sur la majeure partie de l'écoulement, avec simplement des effets de bords au voisinage immédiat

de la paroi latérale. Des résultats similaires, utilisant la même technique de vélocimétrie, ont été montrés par Münstedt et al. [147]. Cette succession de glissement/adhésion pendant le défaut oscillant peut être également mise en évidence par des mesures électriques [150, 151].

Maintenant que l'on sait que le défaut oscillant est lié à un mécanisme de glissement-adhésion, on peut en proposer une approche moléculaire. Après Blyler et Hart en 1970 [99], Wang et son équipe ont été les premiers, dans les années 90, à postuler que le défaut était dû à une transition enchevêtrement-déshenchevêtrement entre les chaînes adsorbées en paroi et celles de l'écoulement [31, 59, 119, 123, 152-155]. En se fondant sur ces approches et sur les théories de Brochard - de Gennes [156], nous avons montré que l'on pouvait définir la contrainte critique de la transition branche I / branche II par l'expression suivante [157] :

$$\sigma_c = \frac{9C_{ad}}{4\pi} G_N^0 \frac{N_e \sqrt{M_0}}{\sqrt{M_w}} \quad (3)$$

où  $C_{ad}$  est un paramètre quantifiant la densité de chaînes adsorbées à la paroi,  $G_N^0$  le module de plateau,  $N_e$  le nombre de monomères entre enchevêtrements,  $M_0$  la masse molaire du monomère et  $M_w$  la masse molaire moyenne en poids. Cette expression montre que la contrainte critique est d'autant plus élevée que la masse molaire est faible. De plus, comme  $G_N^0$ , elle augmente avec la température, ce qui est bien observé expérimentalement. Le paramètre  $C_{ad}$  peut ensuite être exprimé en fonction de la nature chimique de la surface et de sa rugosité [158] :

$$C_{ad} = \frac{1 + r \cos \theta}{2} \quad (4)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact au repos entre la surface et le polymère, qui décrit leur interaction et leur affinité, et  $r$  un coefficient lié à la rugosité de surface, dépendant de sa fréquence et de son amplitude. En introduisant l'expression (4) dans la relation (3), on voit que, finalement, la contrainte critique de transition dépend, outre les paramètres moléculaires, de deux termes, un lié à la nature de la surface, l'autre à sa rugosité. Cela explique que l'on puisse modifier expérimentalement les conditions d'apparition du défaut « oscillant » en jouant sur ces paramètres de surface.

#### 4.4. Les modèles descriptifs

A côté de l'approche moléculaire que l'on vient de présenter, on peut aussi établir des modèles « méca-

niques » du défaut oscillant. Ils associent en général :

- un bilan de masse, prenant en compte la compressibilité dans le réservoir ;
- une courbe d'écoulement non-monotone [159], ou une loi de glissement non-monotone [103, 160-165], ou une loi de glissement « à mémoire » [110, 166].

La plupart de ces modèles permettent d'obtenir des oscillations auto-entretenues, mais seuls certains d'entre eux autorisent une description réaliste de la plupart des phénomènes observés. Parmi ceux-ci, les plus performants sont les modèles d'oscillations de relaxation [57, 109, 166-168]. Ils reposent sur la résolution d'un système de deux équations différentielles couplées et furent introduits en 1926 par Van der Pol [169] pour traiter les oscillateurs électriques. Nous présenterons ci-après le modèle proposé par Robert en 2001 [110]. Il considère un capillaire associé à un réservoir dans lequel se déplace un piston à vitesse constante (Fig. 22) et permet de décrire la variation au cours du temps des deux variables principales, la contrainte à la paroi  $\tau_p$  et la vitesse de glissement  $V_g$ .

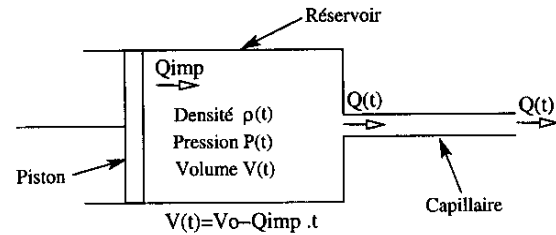


Figure 22. Géométrie du système réservoir/capillaire

Le système d'équations s'écrit :

$$\frac{d\tau_p}{dt} = \frac{R^4}{2A\chi hLP_0} (Q_{imp} - Q(t)) \quad (5)$$

$$\frac{dV_g}{dt} = \lambda_2 \left( \tau_p^b c(\tau_p, V_g) - V_g \right) \quad (6)$$

L'équation (5) traduit la conservation de la masse dans le réservoir, en tenant compte de la compressibilité  $\chi$  du polymère.  $R$  est le rayon du capillaire,  $L$  sa longueur,  $A$  la surface du piston,  $h$  la hauteur du réservoir,  $P_0$  une pression arbitraire et  $Q_{imp}$  le débit imposé par le piston. Le débit au temps  $t$ ,  $Q(t)$ , résulte d'un écoulement avec glissement à la paroi :

$$Q(t) = \pi \left[ V_g + \left( \frac{\tau_p P_0}{K} \right)^{\frac{1}{m}} \frac{m}{(1+3m)\lambda} \right] \quad (7)$$

$K$  et  $m$  sont les paramètres de la loi puissance que le polymère est supposé suivre et  $\lambda$  est un paramètre d'adimensionnalisation.

L'équation (6) traduit l'évolution temporelle du glissement. La loi de glissement est définie de la façon suivante [170] :

$$V_g(t) = G(t) \tau_p^b \quad (8)$$

où la fonction  $G(t)$  est telle que :

$$\frac{dG(t)}{dt} = \lambda_2 (c - G(t)) \quad (9)$$

$G(t)$  est une fonction de relaxation qui tend asymptotiquement vers  $c$ ,  $\lambda_2$  étant l'inverse d'un temps. Les équations (5) et (6) sont couplées avec les conditions suivantes :

- si  $\tau_p > S(V_g)$ ,  $c = \alpha$
- si  $\tau_p < S(V_g)$ ,  $c = 0$

et :  $G(0) = 0$ ,  $V_g(0) = 0$ ,  $\tau_p(0) = 0$ .

$S(V_g)$  est une courbe définissant, dans le plan  $(\tau_p, V_g)$ , les domaines où le polymère peut ou ne peut pas glisser. Elle est définie par :

- $S(V_g) = \tau_{p1}$  si  $V_g = 0$
- $S(V_g) = \left( \frac{\tau_{p2} - \tau_{p1}}{\alpha \tau_{p2}} \right) V_g + \tau_{p1}$  si  $0 < V_g < \alpha \tau_{p2}$
- $S(V_g) = \tau_{p2}$  si  $V_g > \alpha \tau_{p2}$

où  $\tau_{p1}$  et  $\tau_{p2}$  sont les deux contraintes critiques de fin de branche I et de début de branche II [110].

En résumé, les équations (5) à (9) sont résolues à l'aide des conditions définies ci-dessus, pour obtenir l'évolution de la pression au cours du temps pendant le défaut oscillant. Bien entendu, ce modèle n'est pas prédictif dans la mesure où les valeurs critiques sont des paramètres que l'on doit définir avant le calcul. Néanmoins, il permet de retrouver la plupart des résultats expérimentaux, comme la forme des oscillations en fonction du débit imposé ou les évolutions des périodes de compression et de décompression avec le volume du réservoir.

La Figure 23 montre un exemple de comparaison entre les oscillations mesurées et celles calculées par le modèle présenté. On constate un accord très satisfaisant entre les deux.

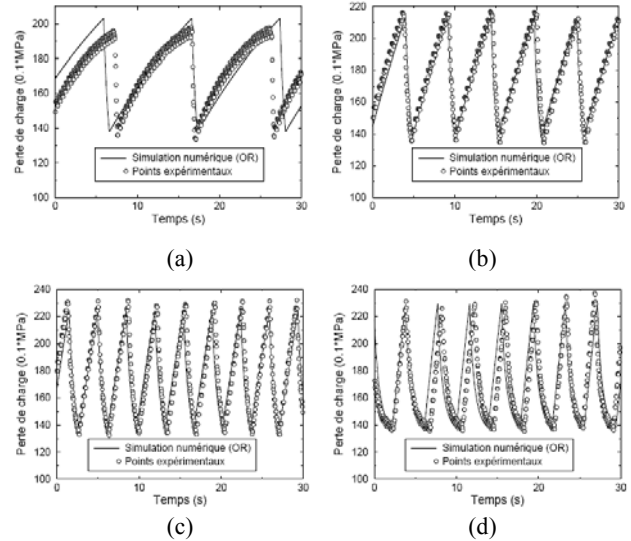


Figure 23. Comparaison entre oscillations mesurées (O) et calculées par le modèle d'oscillations de relaxation pour différents taux de cisaillement apparent : a)  $100 \text{ s}^{-1}$ , b)  $200 \text{ s}^{-1}$ , c)  $398 \text{ s}^{-1}$ , d)  $560 \text{ s}^{-1}$  (d'après [110])

#### 4.5. Remèdes et solutions

Comme pour le défaut de « peau de requin », il est important de proposer des solutions pour différer ou supprimer le défaut oscillant. Comme précédemment, certaines solutions, efficaces au niveau du laboratoire, ne le sont pas forcément au niveau industriel. Par exemple, certains auteurs ont proposé d'installer des filtres en amont de la filière [171-173]. On peut voir Figure 24 que cela supprime effectivement la zone oscillante. Par contre, cela induit aussi une augmentation très importante de la pression (plus d'un facteur deux), qui ne serait pas forcément acceptable sur un procédé industriel.

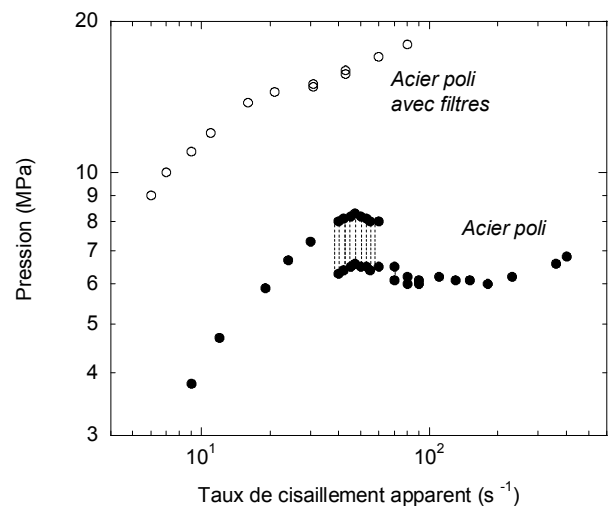


Figure 24. Courbes de pression obtenues avec (O) et sans (●) filtres en amont (d'après [110]).

La relation (4) nous montre que l'on peut aussi augmenter la rugosité de la surface, par exemple en la rainurant. On constate que cela permet effectivement de différer le problème, mais pas de le supprimer totalement (Fig. 25).

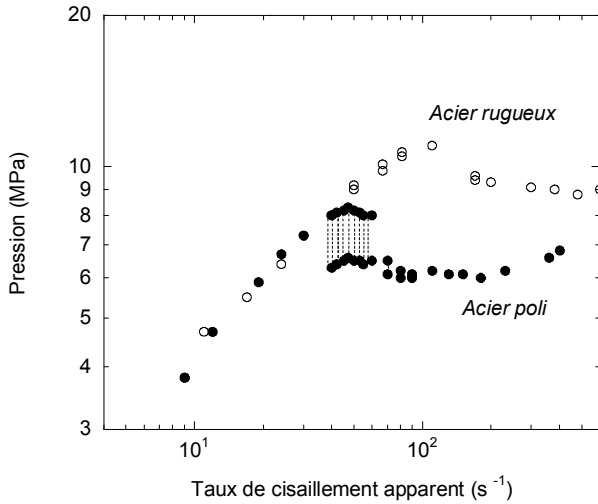


Figure 25. Courbes de pression obtenues avec une surface d'acier polie (●) ou rugueuse (○) (d'après [110]).

La meilleure solution, comme pour le défaut de « peau de requin », est toutefois d'induire un glissement permanent, soit en utilisant une surface téflonnée par exemple [59, 174], soit en ajoutant des PPA au polymère en écoulement [175]. On peut aussi jouer, dès le départ, sur la distribution de masses molaires. En effet, si le défaut est dû au désenchevêtrement entre les chaînes adsorbées à la paroi et celles en écoulement, il suffit d'éviter cet enchevêtrement pour instaurer un glissement permanent. On a montré qu'il suffit pour cela de respecter la relation suivante [157] :

$$\frac{M_w}{M_e} > \lambda I_p \quad (10)$$

où  $\lambda$  dépend du polymère considéré mais reste de l'ordre de 20. Cette relation a été vérifiée récemment avec succès par Ansari et al. [176].

## 5. Les défauts d'entrée

Les défauts qui vont nous intéresser maintenant sont des défauts volumiques, qui concernent a priori d'autres types de polymères. Ils peuvent toutefois se classer en deux catégories :

- ceux que l'on observe en premier lorsque l'on se déplace sur la courbe d'écoulement d'un polymère ramifié, comme le PEBD, mais aussi du polystyrène et souvent du polypropylène. Ils se présentent parfois sous une forme régulière, hélicoïdale (Fig. 1c) ;

- ceux que l'on observe, pour tous les polymères, lorsque les conditions d'écoulement deviennent trop sévères. On a alors affaire à des aspects chaotiques (Fig. 1d).

Les premiers apparaissent de manière nette et, quand ils sont réguliers, sont faciles à quantifier. Les seconds correspondent plus à une dégradation progressive du volume et seront peu quantifiables, ce qui rend leur étude beaucoup plus délicate.

### 5.1. Description des phénomènes

La Figure 26 montre la courbe d'écoulement d'un polystyrène à 200°C pour un capillaire de diamètre 2 mm et différents rapports  $L/D$ .

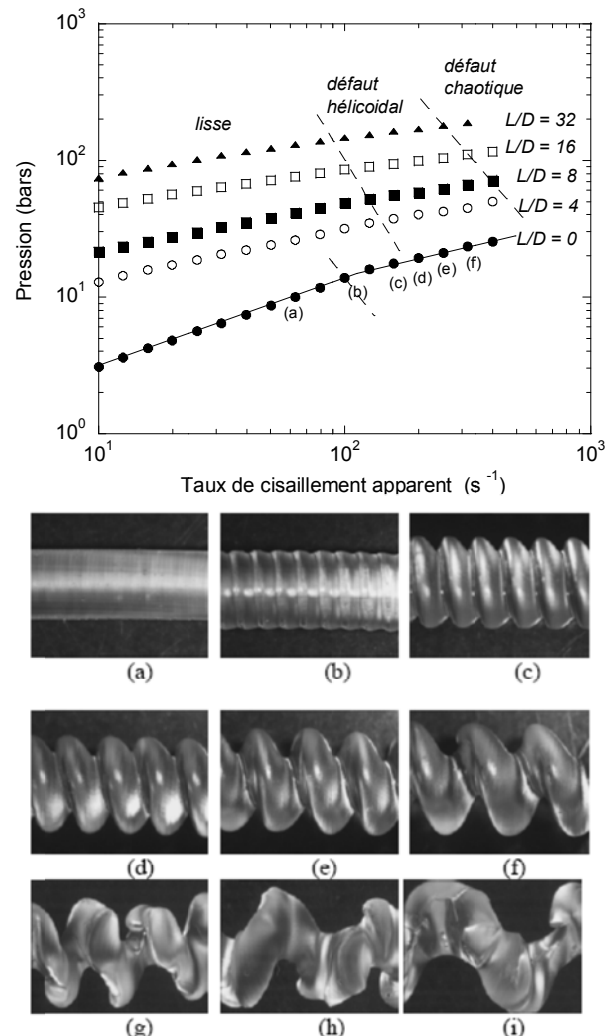


Figure 26. Courbes d'écoulement d'un PS à 200°C et extrudats correspondant au rapport  $L/D \approx 0$  ; les lettres (a) à (i) repèrent leur position sur la courbe d'écoulement (d'après [177]).

On constate que ces courbes sont toutes parfaitement continues, avec un léger changement de pente au voisinage de  $100 \text{ s}^{-1}$ , d'autant plus marqué que la longueur du capillaire est faible. Les premières étu-

des sur les instabilités du PS datent des années cinquante [178, 179] et beaucoup d'auteurs ont signalé cette rupture de pente pour des capillaires de faible longueur à l'apparition du défaut hélicoïdal [11, 105, 180-181]. On constate sur la Figure 26 que le défaut apparaît pour des taux de cisaillement voisins, quelle que soit la longueur du capillaire.

La Figure 26 montre également l'aspect des extrudats pour la filière orifice : on observe, au-delà du débit correspondant à la rupture de pente, la formation d'une hélice, avec un pas très fin au départ. Le pas de l'hélice augmente ensuite régulièrement avec le débit. A très fort débit, l'extrudat perd sa régularité et devient chaotique.

Pour les polymères donnant des défauts de type chaotique (PEBD, par exemple), le problème vient bien sûr du manque de quantification possible simple du caractère perturbé de l'extrudat. On peut toutefois dire que l'aspect est de plus en plus détérioré au fur et à mesure que le débit augmente (Fig. 27). Dans tous les cas, il n'y a aucune perturbation visible dans la courbe d'écoulement, excepté certaines fluctuations irrégulières de la pression à très fort débit, qu'il faut éviter de confondre avec les oscillations régulières évoquées au paragraphe précédent.

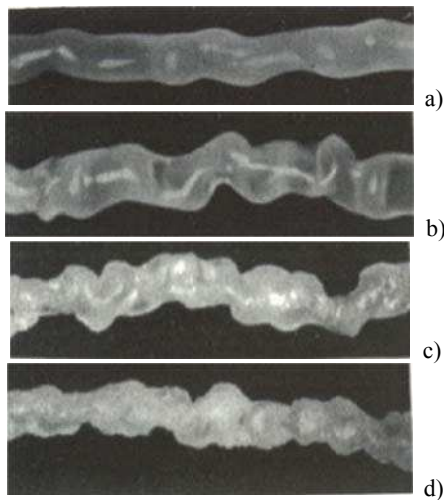


Figure 27. Exemple de l'évolution du défaut chaotique d'un PEBD avec le taux de cisaillement apparent : a)  $136 \text{ s}^{-1}$ , b)  $429 \text{ s}^{-1}$ , c)  $1357 \text{ s}^{-1}$ , d)  $4286 \text{ s}^{-1}$

## 5.2. Influence des paramètres

Concernant l'influence de la géométrie, la plupart des auteurs signalent que l'augmentation de la longueur du capillaire tend à réduire la sévérité du défaut [12, 182-183] (Fig. 28), même si le manque de quantification précise conduit parfois à des conclusions opposées [13]. Il semble en effet sur la Figure 28 que, à taux de cisaillement apparent identique, l'extrudat est nettement plus perturbé lorsque

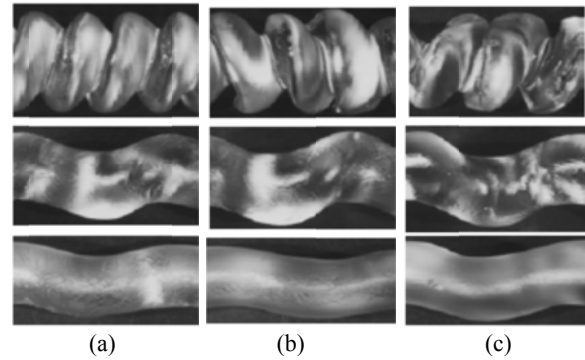


Figure 28. Influence du rapport  $L/D$  (de haut en bas, 0, 4 et 8) sur les défauts d'un PS à  $200^\circ\text{C}$ , pour différents taux de cisaillement : a)  $200 \text{ s}^{-1}$ , b)  $251 \text{ s}^{-1}$ , c)  $316 \text{ s}^{-1}$ , (d'après [184]).

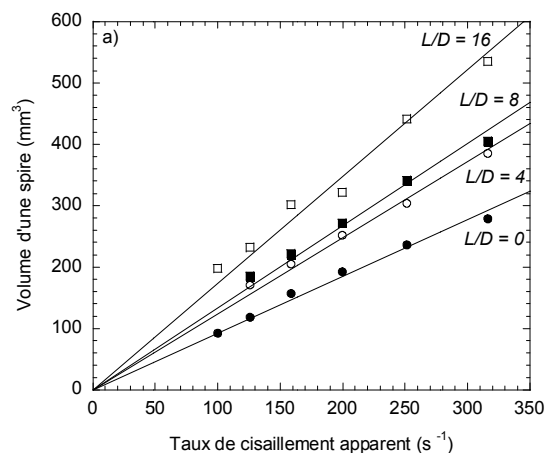
la longueur d'écoulement diminue. Toutefois, quand le défaut est suffisamment organisé, il est possible, par pesée, de déterminer le volume d'une spire extrudée, à partir de la masse de l'extrudat et de sa périodicité [185] :

$$\mathcal{V} = \frac{M}{n\rho} \quad (11)$$

où  $M$  est la masse de l'extrudat,  $n$  le nombre de spires et  $\rho$  la masse volumique du polymère. Puisque l'extrusion est effectuée à débit volumique  $Q$  imposé, on peut également calculer une fréquence propre à l'instabilité :

$$f = \frac{Q}{\mathcal{V}} = \frac{Qn\rho}{M} \quad (12)$$

La Figure 29 présente l'évolution du volume hélicoïdal et de la fréquence du défaut en fonction du taux de cisaillement apparent pour quatre rapports  $L/D$ . On voit que, quel que soit le rapport  $L/D$ , le volume d'une spire augmente de façon linéaire avec le taux de cisaillement, alors que la fréquence de l'instabilité reste constante. La fréquence est d'autant plus élevée que le rapport  $L/D$  est faible, alors que le volume mis en jeu augmente avec  $L/D$ .



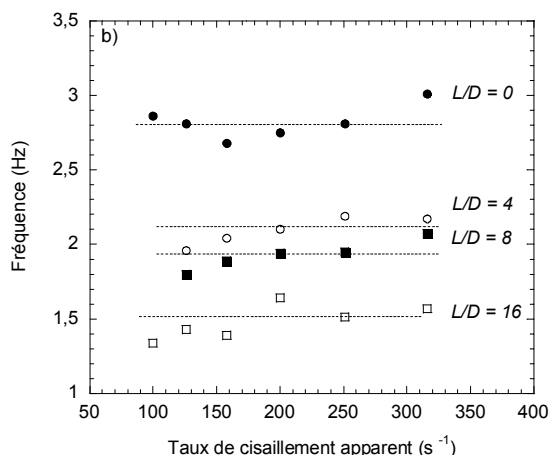


Figure 29. Évolution du volume d'une spire (a) et de la fréquence du défaut hélicoïdal (b) avec le taux de cisaillement, pour différents rapports  $L/D$  (PS, 200°C) (d'après [177]).

Ceci montre que l'atténuation du défaut pour les capillaires longs, citée dans la littérature [1, 35] et visible sur la Figure 28, pourrait n'être qu'un artefact, dû à une simple apparence morphologique de l'extrudat : le pas de l'hélice est plus important et donc l'aspect de l'extrudat est plus « lisse », alors que le volume perturbé est plus important. Le développement du défaut hélicoïdal s'effectue donc suivant une fréquence définie, imposée par la géométrie de l'écoulement ( $D$ ,  $L/D$ ). Quand le débit augmente, cette fréquence reste constante, mais c'est l'ampleur des volumes hélicoïdaux qui augmente.

On sait depuis longtemps qu'une réduction importante de l'angle d'entrée du convergent (jusqu'à une valeur de l'ordre de  $20^\circ$ ) a un effet positif [35, 94, 186-188], permettant de repousser l'apparition du défaut à des débits plus élevés.

Enfin, la contrainte critique d'apparition de l'instabilité augmente si la masse molaire décroît [189-190].

### 5.3. Mécanismes et interprétations

A la différence du défaut oscillant, il semble bien établi que les défauts d'entrée ne sont pas directement reliés à un glissement à la paroi. En effet, les courbes de contraintes pour plusieurs diamètres se superposent le plus souvent parfaitement, ce qui exclut cette possibilité [13, 118, 191]. Cette hypothèse a également été confirmée par l'utilisation de traceurs [11, 12]. Par contre, un défaut d'entrée peut se superposer à un glissement, comme c'est le cas pour les défauts chaotiques du PEHD en branche II par exemple. Toutes les observations expérimentales montrent en fait que les défauts volumiques prennent naissance à l'entrée du capillaire. Ceci a été mis en évidence par des mesures de biréfringence [49, 94, 192], l'utilisation de traceurs colorés [187, 193], ou

des suivis de particules [173, 194]. Toutefois, la fréquence de l'instabilité à son apparition, à l'entrée du convergent, est différente d'une longueur de capillaire à une autre. La longueur aurait donc une influence non pas sur l'amortissement de l'instabilité, mais plutôt sur son ampleur et sa fréquence à son apparition même. Des observations directes de l'écoulement amont, par des techniques de biréfringence d'écoulement, ont confirmé cette hypothèse [177] : lorsque l'extrudat est sans défaut, le cliché de biréfringence est parfaitement stable. Lorsque l'on atteint le débit pour lequel apparaissent les instabilités volumiques, le cliché se met à osciller de manière périodique, de part et d'autre de l'axe de symétrie. Quand on augmente le débit, il oscille encore, avec la même fréquence mais une amplitude plus marquée. A très fort débit, les oscillations perdent leur périodicité. Leur mouvement devient plus complexe, traduisant le passage à un régime chaotique. Le défaut volumique apparaît donc clairement comme le résultat d'une déstabilisation de l'écoulement amont.

Pendant longtemps, on a cru que les défauts de volume étaient liés à la déstabilisation des écoulements secondaires à l'entrée de l'écoulement [1, 182, 195]. En effet, une des différences fondamentales entre les polymères linéaires et les polymères ramifiés est que ces derniers, en raison de leur comportement élongationnel spécifique (rhéodurcissement), donnent naissance à des recirculations très marquées à l'entrée d'un convergent brusque (Fig. 30) [193, 196-197]. On a longtemps supposé que ces recirculations pouvaient devenir instables et, en se déchargeant plus ou moins régulièrement dans l'écoulement principal, donner naissance aux défauts de volume. En fait, on a montré que l'on peut observer ces défauts sans décharge des recirculations, l'écoulement se contentant d'osciller de part et d'autre du plan de symétrie, comme on l'a dit plus haut [198-200]. Des mesures de vélocimétrie laser Doppler ont confirmé ce résultat et montré que les recirculations ne se déchargent dans l'écoulement que lorsque celui-ci est très chaotique [201].

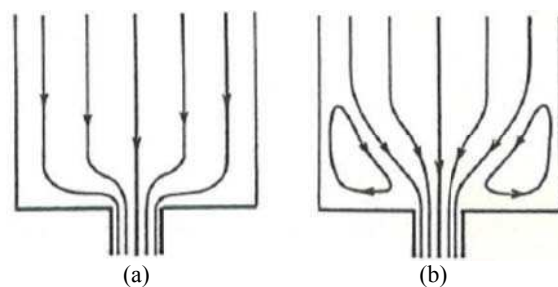


Figure 30. Écoulement à l'entrée d'un convergent, (a) polymère linéaire, (b) polymère ramifié

Comme on l'a dit plus haut, la géométrie du convergent a une incidence sur le défaut. En réduisant l'angle de 90 à 45 puis 30°, on repousse le taux de cisaillement critique d'apparition de l'instabilité de 70 à 80 puis 160 s<sup>-1</sup>. La Figure 31 montre, pour ces trois angles, des clichés de biréfringence obtenus pour la même géométrie d'écoulement et le même taux de cisaillement apparent (270 s<sup>-1</sup>), condition pour laquelle le défaut est déjà bien développé (les temps  $t_1$  et  $t_2$  indiqués sur la figure correspondent aux déplacements extrêmes des franges de biréfringence). On constate que l'amplitude des instabilités est d'autant plus grande que l'angle est important. Par contre, la fréquence est plus élevée lorsque l'angle est faible.

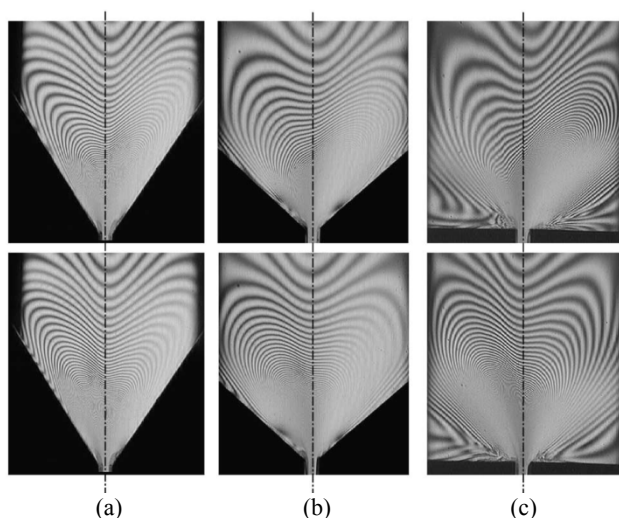


Figure 31. Clichés de biréfringence à 270 s<sup>-1</sup> pour trois angles de convergent : a) 30°, b) 45°, c) 90° ; en haut,  $t = t_1$ , en bas,  $t = t_2$  (PS, 180°C) (d'après [177]).

Pour interpréter ces résultats, on va exploiter les clichés de biréfringence en terme de première différence de contraintes principales [202] dans des conditions où l'écoulement est stable. On observe que, pour le même débit, la différence de contraintes principales à l'entrée du convergent est d'autant plus élevée que la contraction est brusque (Fig. 32). On peut donc imaginer que c'est le dépassement d'une contrainte élongationnelle critique dans l'écoulement convergent qui est à l'origine de la déstabilisation, comme cela a été proposé dans la bibliographie, par exemple par Mc Kinley et al. [203]. Sur une trajectoire, cette contrainte critique augmenterait avec le rayon de courbure local de la ligne de courant, ce qui est cohérent avec l'effet positif d'une diminution de l'angle d'entrée.

Cette interprétation peut s'appliquer de manière générale à tous les défauts de volume, qu'ils soient organisés ou chaotiques. Par exemple, Kim et Dealy [204-205] ont montré que la contrainte élongation-

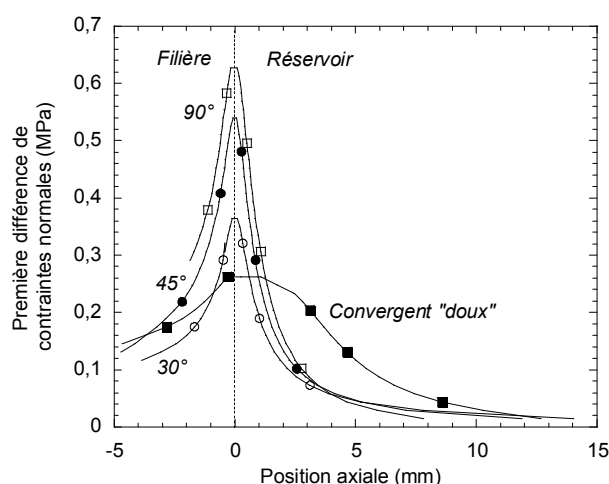


Figure 32. Évolution de la première différence de contraintes normales le long de l'axe de symétrie, pour différents angles de convergent (PS, 180°C, 20 s<sup>-1</sup>) (d'après [177]).

nelle, obtenue à partir de la perte de charge à l'entrée du convergent estimée par la méthode de Cogswell [206], est un paramètre pertinent pour estimer le déclenchement du défaut chaotique de polymères linéaires (PEHD et PEBDL). Ils donnent une valeur critique de cette contrainte de 2 MPa, indépendante de la température. Des relations entre contrainte élongationnelle et défaut chaotique ont aussi été présentées par d'autres auteurs [207-210]. Cette contrainte élongationnelle critique augmente lorsque la masse molaire diminue ou que le taux de branchements longs augmente.

#### 5.4. Remèdes et solutions

On a vu que la principale façon de repousser l'apparition du défaut volumique était de diminuer l'angle d'entrée du convergent, comme cela a été proposé depuis longtemps dans la bibliographie [35, 94, 187]. Sur la Figure 33, on montre que le taux de cisaillement critique (débit critique) à l'apparition du défaut augmente considérablement quand on réduit l'angle du convergent. L'utilisation d'un convergent « doux », dont l'angle évolue régulièrement entre le réservoir et le convergent, permet de multiplier le débit par plus de six, par rapport à un convergent à 90°.

Comme les défauts de volume sont liés à l'écoulement élongationnel dû à la réduction de section de l'écoulement, l'utilisation de PPA ou de tout autre moyen provoquant le glissement n'a pas d'utilité a priori. Shaw [211] a même montré qu'en lubrifiant une filière orifice conique on aggravait de manière très importante les instabilités, ce qui a été plus tard confirmé par Goutille et Guillet [212].

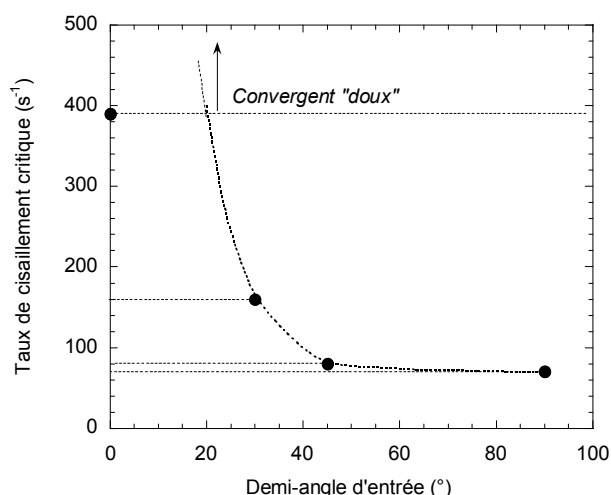


Figure 33. Évolution du taux de cisaillement critique en fonction de l'angle du convergent (PS, 180°C) (d'après [177]).

Par contre, l'apparition du défaut est repoussée à des débits plus importants si la température augmente : en passant de 180 à 190 et 200°C sur un PS, le taux de cisaillement critique augmente de 90 à 150 puis 300 s<sup>-1</sup> [184]. Ceci est dû au fait que le déclenchement de l'instabilité est observé pour une contrainte critique indépendante de la température [13], donc atteinte à un débit d'autant plus important que la température est élevée. Comme dans le cas du défaut « oscillant », la présence de filtres en amont permet de stabiliser l'écoulement et de différer l'apparition des défauts de volume, mais toujours au détriment d'une augmentation de pression [171-173]. Il semblerait que le désenchevêtrement du polymère lors du passage à travers les filtres puisse expliquer cet effet [213].

Enfin, il a été montré récemment que l'on pouvait fortement atténuer les défauts d'entrée en incorporant certains additifs comme le nitrure de bore [214-215]. Malgré quelques pistes, l'explication de leur efficacité reste encore à définir [216-217].

## 6. Conclusion - Les défis restant à relever

Comme on vient de le voir, les instabilités d'extrusion ont donné lieu depuis plus de cinquante ans à une bibliographie abondante, parfois contradictoire, et qui a peu à peu permis une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. Il est maintenant évident qu'il est illusoire d'aborder ces problèmes de façon globale et qu'il est, au contraire, indispensable de considérer individuellement chaque défaut, car il n'existe pas de mécanisme unique.

Le classement des produits en deux grandes familles (type linéaire ou type branché) a permis des progrès décisifs, mais reste notoirement insuffisant. Il est

évident que le défi majeur dans les prochaines années sera de relier de manière claire l'apparition de tel ou tel type de défaut aux caractéristiques moléculaires : structure linéaire ou branchée, bien sûr, mais aussi type, nombre et architecture des branchements longs, masse entre enchevêtrements...

De même, les caractérisations du comportement élongationnel et du comportement à la rupture des polymères fondus vont être déterminantes pour l'interprétation du défaut de « peau de requin » et des défauts d'entrée. La mise au point de modèles de glissement, prenant en compte les mécanismes moléculaires (enchevêtrement/désenchevêtrement, adsorption/désorption), semble être un point de passage obligé pour la description du défaut oscillant, en particulier pour la compréhension de la raison physique du cycle d'hystérésis.

Enfin, la recherche de vrais modèles prédictifs est aussi un défi fondamental. L'étude des instabilités d'extrusion sera achevée le jour où, à partir de la structure moléculaire et des propriétés rhéologiques du polymère considéré, on sera capable de dire où, quand et dans quelle conditions vont se produire ces instabilités.

## 7. Bibliographie

- [1] Tordella J.P., Unstable flow of molten polymers, in: *Rheology*, FR Eirich ed., Academic Press, New-York, vol. 5, 57 (1969).
- [2] Bialas G.A., White J.L., Extrusion of polymer melts and melt flow instabilities. I. Experimental study of capillary flow and extrudate distortion, *Rubber Chem. Tech.*, 42, 675-681 (1969).
- [3] Petrie C.J.S., Denn M.M., Instabilities in polymer processing, *A.I.Ch.E. J.*, 22, 209-236 (1976).
- [4] Boudreaux E., Cuculo J.A., Polymer flow instability: a review and analysis, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, 16, 39-77 (1977-1978).
- [5] Denn M.M., Issues in viscoelastic fluid mechanics, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 22, 13-34 (1990).
- [6] Larson R.G., Instabilities in viscoelastic flows, *Rheol. Acta*, 31, 213-263 (1992).
- [7] Denn M.M., Extrusion instabilities and wall slip, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 33, 265-287 (2001).
- [8] Koopmans R. Défauts d'extrusion, *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3657, 1-16 (2002).
- [9] Hatzikiriakos S.G., Migler K.B., *Polymer Processing Instabilities: Understanding and Control*, Marcel Dekker, New York (2004).
- [10] Nason H.K., A high temperature, high pressure rheometer for plastics, *J. Appl. Phys.*, 16, 338-343 (1945).

- [11] Den Otter J.L., Mechanisms of melt fracture. *Plast. & Polym.*, 38, 155-168 (1970).
- [12] Den Otter J.L., Some investigations of melt fracture. *Rheol. Acta*, 10, 200-207 (1971).
- [13] Kazatchkov I.B., Hatzikiriakos S.G., Stewart C.W., Extrudate distortion in the capillary/slit extrusion of a molten polypropylene. *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1864-1871 (1995).
- [14] Huang J.C., Tao Z., Melt fracture, melt viscosities, and die swell of polypropylene resin in capillary flow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1587-1594 (2003).
- [15] Fujiyama M., Inata H., Melt fracture behavior of polypropylene-type resins with narrow molecular weight distribution. I. Temperature dependence, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2111-2119 (2002).
- [16] Venet C., *Défauts de surface et propriétés d'écoulement de polyéthylènes*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1996).
- [17] El Kissi N., Piau J.M., The different capillary flow regimes of entangled PDMS polymers: macroscopic slip at the wall, hysteresis and cork flow. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 37, 55-94 (1990).
- [18] Howells E.R., Benbow J.J., Flow defects in polymer melts, *Trans. Plast. Inst.*, 30, 240-253 (1962).
- [19] Ramamurthy A.V., Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction, *J. Rheol.*, 30, 337-357 (1986).
- [20] Kalika D.S., Denn M.M., Wall slip and extrudate distortion in linear low density polyethylene. *J. Rheol.*, 31, 815-834 (1987).
- [21] Pomar G., Muller S.J., Denn M.M., Extrudate distortions in linear low-density polyethylene solutions and melt, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 54, 143-151 (1994).
- [22] Clegg P.L., The flow properties of polyethylene and their effect on fabrication, *British Plast.*, 535-597 (1957).
- [23] Bergem N. Visualization studies of polymer flow anomalies in extrusion. *Proc. VIIIth Congress on Rheology*, Göteborg, Suède, 50-54 (1976).
- [24] Beaufils P., Vergnes B., Agassant J.F., Characterization of the sharkskin defect and its development with the flow conditions, *Int. Polym. Proc.*, 4, 78-84 (1989).
- [25] Tzoganakis C., Price B.C., Hatzikiriakos S.G., Fractal analysis of the sharkskin phenomenon in polymer melt extrusion, *J. Rheol.*, 37, 355-366 (1993).
- [26] Venet C., Vergnes B., An experimental study of sharkskin in polyethylenes. *J. Rheol.*, 41, 873-892 (1997).
- [27] Weill A. About the origin of sharkskin. *Rheol. Acta*, 19, 623-632 (1980).
- [28] Cogswell F.N., Stretching flow instabilities at the exit of extrusion dies. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 2, 37-47 (1977).
- [29] Herrainen M., Savolainen A., Correlation between melt fracture and ultrasonic velocity, *Rheol. Acta*, 23, 461-464 (1984).
- [30] Rutgers R., Mackley M.R., The correlation of experimental surface extrusion instabilities with numerically predicted exit surface stress concentrations and melt strength for linear low density polyethylene, *J. Rheol.*, 44, 1319-1334 (2000).
- [31] Wang S.Q., Drda P.A., Inn Y.W., Exploring molecular origins of sharkskin, partial slip, and slope change in flow curves of linear low density polyethylene, *J. Rheol.*, 40, 875-898 (1996).
- [32] Moynihan R.H., Baird D.G., Ramanathan R., Additional observations on the surface melt fracture behavior of linear low-density polyethylene, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 36, 255-263 (1990).
- [33] Hatzikiriakos S.G., Dealy J.M., The onset of wall slip and sharkskin melt fracture in capillary flow, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 493-499 (1994).
- [34] Lai S.I., Knight G.W., Unique rheology and processing aspects of ULDPE, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 38, 2084-2087 (1992).
- [35] Ballenger T.F., Chen I.J., Crowder J.W., Hagler G.E., Bogue D.C., White J.L., Polymer melt flow instabilities in extrusion: investigation of the mechanism and material and geometric variables. *Trans. Soc. Rheol.*, 2, 195-215 (1971).
- [36] Constantin D., Linear-low-density polyethylene melt rheology: Extensibility and extrusion defects, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 268-274 (1984).
- [37] De Smedt C., Nam S., The processing benefits of fluoroelastomer application in LLDPE, *Plast. Rubber Proc. Appl.*, 8, 11-16 (1987).
- [38] Nam S., Mechanism of fluoroelastomer processing aid in extrusion of LLDPE, *Intern. Polym. Proc.*, 1, 98-101 (1987).
- [39] Rudin A., Schreiber H.P., Duchesne D., Use of fluorocarbon elastomers as processing additives for polyolefins, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 29, 199-234 (1990).
- [40] Sornberger G., Quantin J.C., Fajolle R., Vergnes B., Agassant J.F., Experimental study of the sharkskin defect in linear low density polyethylene, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 23, 123-135 (1987).
- [41] El Kissi N., Piau J.M., Adhesion of linear low density polyethylene for flow regimes with sharkskin, *J. Rheol.*, 38, 1447-1462 (1994).
- [42] Piau J.M., El Kissi N., Toussaint F., Mezghani A., Distortions of polymer melt extrudates and their elimination using slippery surfaces, *Rheol. Acta*, 34, 40-57 (1995).
- [43] Hatzikiriakos S.G., Hong P., Ho W., Stewart C.W., The effect of Teflon coatings in polyethylene capillary extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 595-603 (1995).

- [44] Ghanta V.G., Riise B.L., Denn M.M., Disappearance of extrusion instabilities in brass capillary dies, *J. Rheol.*, 43, 435-442 (1999).
- [45] Larrazabal H.J., Hrymak A.N., Flow instabilities of linear PE in capillary dies, *Intern. Polym. Proc.*, 17, 44-48 (2002).
- [46] El Kissi N., Piau J.M., Toussaint F., Sharkskin and cracking of polymer melt extrudates. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 68, 271-290 (1997).
- [47] Inn Y.W., Fischer R.J., Shaw M.T., Visual observations of development of sharkskin melt fracture in polybutadiene extrusion. *Rheol. Acta*, 37, 573-582 (1998).
- [48] Piau J.M., El Kissi N., Mezghani A., Slip flow of polybutadiene through fluorinated dies, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 59, 11-30 (1995).
- [49] Legrand F., Piau J.M., Spatially resolved stress birefringence and flow visualization in the flow instabilities of polydimethylsiloxane extruded through a slit die, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 77, 123-150 (1998).
- [50] Barone J.R., Wang S.Q., Flow birefringence study of sharkskin and stress relaxation in polybutadiene melts. *Rheol. Acta*, 38, 404-414 (1999).
- [51] Barone J.R., Wang S.Q., Rheo-optical observations of sharkskin formation in slit die extrusion., *J. Rheol.*, 45, 49-60 (2001).
- [52] Migler K.B., Son Y., Qiao F., Flynn K., Extensional deformations, cohesive failure and boundary conditions during sharkskin melt fracture, *J. Rheol.*, 46, 383-400 (2002).
- [53] Agassant J.F., Arda D., Combeaud C., Merten A., Münstedt H., Mackley M.R., Robert L., Vergnes B., Polymer processing extrusion instabilities and methods for their elimination or minimisation. *Intern. Polym. Proc.*, 21, 239-255 (2006).
- [54] Kiriakidis D.G., Park H.J., Mitsoulis E., Vergnes B., Agassant J.F., A study of stress distribution in contraction flows of an LLDPE melt. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 47, 339-356 (1993).
- [55] Arda D.R., Mackley M.R., The effect of die exit curvature, die surface roughness and a fluoropolymer additive on sharkskin extrusion instabilities in polyethylene processing. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 126, 47-61 (2005).
- [56] Kurtz S.J., The dynamics of sharkskin melt fracture: effect of die geometry, in : *Theoretical and Applied Rheology*, P. Moldenaers, R. Keunings eds., Elsevier, Amsterdam, vol. 1, 377-379 (1992).
- [57] Molenaar J., Koopmans R.J., Modeling polymer flow instabilities, *J. Rheol.*, 38, 99-109 (1994).
- [58] Barone J.R., Plucktaveesak N., Wang S.Q., Interfacial molecular instability mechanism for sharkskin phenomenon in capillary extrusion of linear polyethylenes. *J. Rheol.*, 42, 813-832 (1998).
- [59] Wang S.Q., Drda P.A., Stick-slip transition in capillary flow of polyethylene. 3. Surface conditions, *Rheol. Acta*, 36, 128-134 (1997).
- [60] Shore J.D., Ronis D., Piché L., Grant M., Sharkskin texturing instabilities in the flow of polymer melts, *Physica A*, 239, 350-357 (1997).
- [61] Molenaar J., Koopmans R.J., Den Doelder C.F.J., Onset of the sharkskin phenomenon in polymer extrusion, *Phys. Rev. E*, 58, 4683-4691 (1998).
- [62] Koopmans R.J., Molenaar J., The sharkskin effect in polymer extrusion, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 101-107 (1998).
- [63] Fernandez M., Vega J.F., Santamaria A., Munoz-Escalona A., Lafuente P., The effect of chain architecture on « sharkskin » of metallocene polyethylenes, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 973-978 (2000).
- [64] Nithi-Uthai N., Manas-Zloczower I., Numerical simulation of sharkskin phenomena in polymer melts, *Appl. Rheol.* 13, 79-86 (2003).
- [65] Inn Y.W., Fischer R.J., Shaw M.T., Studies of sharkskin melt fracture using a model polymer, *SPE Antec Tech. Papers*, 1280-1282 (1999).
- [66] Mackley M.R., Rutgers R.P.G., Gilbert D.G., Surface instabilities during the extrusion of linear low density polyethylene, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 76, 281-297 (1998).
- [67] Inn Y.W., Wang L.S., Shaw M.T., Efforts to find stick-slip flow in the land of a die under sharkskin melt fracture conditions, *Macromol. Symp.*, 158, 65-75 (2000).
- [68] Shaw M.T., Wang L., Sharkskin melt fracture: recent findings using model geometries, *Proc. XIII<sup>th</sup> Congress on Rheology*, Cambridge, vol.3, 170-172 (2000).
- [69] Hatzikiriakos S.G., The onset of wall slip and sharkskin melt fracture in capillary flow, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 493-499 (1994).
- [70] Rutgers R.P.G., Mackley M.R., The effect of channel geometry and wall boundary conditions on the formation of extrusion surface instabilities for LLDPE, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 98, 185-199 (2001).
- [71] 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).
- [72] Miller E., Rothstein J.P., Control of the sharkskin instability in the extrusion of polymer melts using induced temperature gradients, *Rheol. Acta*, 44, 160-173 (2004).
- [73] Tremblay B., Sharkskin defect of polymer melts: the role of cohesion and adhesion, *J. Rheol.*, 35, 985-998 (1991).
- [74] Koopmans R.J., Molenaar J., The sharkskin effect in polymer extrusion, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 101-107 (1998).

- [75] Joseph D.D., Liu Y.J., Steep waved fronts on extrudates of polymer melts and solutions, *J. Rheol.*, 40, 317-319 (1996).
- [76] Dhori P.K., Jeyaseelan R.S., Giacomini A.J., Slattery J.C., Common line motion; III: implications in polymer extrusion, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 71, 213-243 (1997).
- [77] Kurtz S.J., Die geometry solutions to sharkskin melt fracture, in: *Advances in Rheology*, B. Mena, A. Garcia Rejon, C. Rangel Naffaille Eds., UNAM Press, Mexico, vol. 3, 339-407 (1984).
- [78] Lim F.J., Schowalter W.R., Wall slip of narrow molecular weight distribution polybutadienes, *J. Rheol.*, 33, 1359-1382 (1989).
- [79] Dubrocq-Baritaud C. *Mécanismes d'action de "Polymer Processing Aids" fluorés durant l'extrusion d'un polyéthylène basse densité linéaire : étude expérimentale et interprétations*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (2008).
- [80] 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).
- [81] Griffith A.A., The phenomena of rupture and flow in solid. *Phil. Trans. Roy.*, 221, 163-198 (1921)
- [82] De Gennes P.G., Soft adhesive. *Langmuir*, 12, 4497-4500 (1996).
- [83] Allal A., Vergnes B., Molecular design to eliminate sharkskin defect for linear polymers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 146, 45-50 (2007).
- [84] El Kissi N., Léger L., Piau J.M., Mezghani A., Effect of surface properties on polymer melt slip and extrusion defects, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 52, 249-261 (1994).
- [85] Kulikov O., Hornung K., A simple way to suppress surface defects in the processing of polyethylenes, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 124, 103-114 (2004).
- [86] Allal A., Vergnes B., Marin G., Forme de la distribution des masses molaires pour supprimer le défaut de peau de requin, *C.R. Physique*, 8, 109-114 (2007).
- [87] Migler K.B., Lavallée C., Dillon M.P., Woods S.S., Gettner C.L., Visualizing the elimination of sharkskin through fluoropolymer additives: coating and polymer-polymer slippage, *J. Rheol.*, 456, 565-581 (2001).
- [88] Dubrocq-Baritaud C., Darque-Ceretti E., Vergnes B., Multi-scale phenomena induced by fluoropolymer processing aids during linear-low density polyethylene extrusion. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 166, 1-11 (2011).
- [89] Dubrocq-Baritaud C., Darque-Ceretti E., Vergnes B., Influence of die surface on the efficiency of fluoropolymer processing aids during the extrusion of linear-low density polyethylene. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 166, 847-858 (2011).
- [90] Dubrocq-Baritaud C., Darque-Ceretti E., Vergnes B., Fluoropolymer processing aids in linear-low density polyethylene extrusion : how to improve their efficiency ? *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, sous presse (2014).
- [91] Kay D., Carreau P.J., Lafleur P.G., Robert L., Vergnes B., A study of the slip-stick phenomenon in single screw extrusion of linear polyethylene, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 78-90 (2003).
- [92] Bagley E.B., Cabott I.M., West D.C., Discontinuity in the flow curve of polyethylene. *J. Appl. Phys.*, 29, 109-110 (1958).
- [93] Sabia R., Mullier M.E., On the discontinuity in the flow curve of polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 842-843 (1962).
- [94] Tordella J.P., Unstable flow of molten polymers: a second site of melt fracture, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 215-229 (1963).
- [95] Lupton J.M., Register J. W., Melt flow of polyethylene at high rates, *Polym. Eng. Sci.*, 5, 235-245 (1965).
- [96] Metzger A.P., Hamilton C.W., The oscillating shear phenomenon in HDPE, *SPE Trans.*, 4, 107- 112 (1964).
- [97] Weill A., About the origin of sharkskin, *Rheol. Acta*, 19, 623-632 (1980).
- [98] Durand V., *Écoulement et instabilité oscillante des PEHD*. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1993).
- [99] Cogswell F.N., On the oscillatory flow of HDPE in a capillary, *J. Rheol.*, 37, 407-408 (1999).
- [100] Hatzikiriakos S.G., Dealy J., Wall slip of molten high density polyethylenes. II. Capillary rheometer studies, *J. Rheol.*, 36, 703-741 (1992).
- [101] Li H., Hurlimann H.P., Meissner J., Two separate ranges for shear flow instabilities with pressure oscillations in capillary extrusion of HDPE and LLDPE, *Polym. Bulletin*, 15, 83-88 (1986).
- [102] Becker J., Bengtsson P., Klason C., Kubat J., Saha P., Pressure oscillations during capillary extrusion of high density polyethylene, *Intern. Polym. Proc.*, 6, 318-325 (1991).
- [103] Piau J.M., El Kissi N., Measurement and modelling of friction in polymer melts during macroscopic slip at the wall, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 54, 121-142 (1994).
- [104] Robert L., Vergnes B., Demay Y., Complex transients in the capillary flow of linear polyethylene, *J. Rheol.*, 44, 1183-1187 (2000).
- [105] Ui J., Ishimaru Y., Murakami H., Fukushima N., Mori Y., Study of flow properties of polymer melt with the screw extruder, *SPE Trans.*, 10, 295-305 (1964).
- [106] Vinogradov G.V., Insarova N.I., Boiko B.B., Borisenkova E.K., Critical regimes of shear in linear polymer, *Polym. Eng. Sci.*, 12, 323-334 (1972).

- [107] Uhland E., Das anormale Fließverhalten von Polyäthylene hoher Dichte, *Rheol. Acta*, 18, 1-24 (1979).
- [108] Eggen S., Hinrichsen E., Swell and distortion of high-density polyethylene extruded through capillary dies, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 410-424 (1996).
- [109] Durand V., Vergnes B., Agassant J.F., Benoit E., Koopmans R.J., Experimental and theoretical approach of the oscillating flow of high density polyethylenes, *J. Rheol.*, 40, 83-394 (1996).
- [110] Robert L., *Instabilité oscillante de polyéthylènes linéaires : observations et interprétations*. Thèse de Doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis (2001).
- [111] Myerholtz R.W., Oscillating flow behaviour of high density polyethylene melts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 687-698 (1967).
- [112] Torregrosa J.M., Weill A., Druz J., Relation between kneading behavior and flow instability of a high molecular weight high density polyethylene. Application to extrusion, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 768-775 (1981).
- [113] Pudjijanto S., Denn M.M., A stable « island » in the stick-slip region of linear low density polyethylene, *J. Rheol.*, 38, 1735-1744 (1994).
- [114] Vinogradov G.V., Protasov V.P., Dreval V.E., The rheological behavior of flexible chain polymers in the region of high shear rates and stresses, the critical process of spurting and the supercritical conditions of their movement at  $T > T_G$ , *Rheol. Acta*, 23, 46-61 (1984).
- [115] Vinogradov G.V., Malkin A. Ya., Y, Yu G., Borisenkova E.K., Yarlykov B.V., Berezhnaya G.V., Viscoelastic properties and flow of narrow distribution polybutadienes and polyisoprenes, *J. Polym. Sci.: Part A*, 10, 1061-1084 (1972).
- [116] Bagley E.B., End corrections in the capillary flow of polyethylene, *J. Appl. Phys.*, 28, 624-627 (1957).
- [117] Drda P.A., Wang S.Q., Stick-slip transition at polymer melt/solid interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 2698-2701 (1995).
- [118] Blyler L.L., Hart A.C., Capillary flow instability of ethylene polymer melts, *Polym. Eng. Sci.*, 10, 193 (1970).
- [119] Yang X., Wang S.Q., Halasa A., Ishida H., Fast flow behavior of highly entangled monodisperse polymers. 1 Interfacial stick-slip transition of polybutadiene melts, *Rheol. Acta*, 37, 415-423 (1998).
- [120] Lyngaae-Jorgensen J., Marcher B., Spurt fracture in capillary flow, *Chem. Eng. Commun.*, 32, 117-151 (1985).
- [121] Utracki L.A., Gendron R., Pressure oscillations during extrusion of polyethylenes, *J. Rheol.*, 28, 601-623 (1984).
- [122] Wang S.Q., Drda P.A., Stick-slip transition in capillary flow of polyethylene. 2. Molecular weight dependence and low-temperature anomaly, *Macromol.*, 29, 4115-4119 (1996).
- [123] Wang S.Q., Drda P.A., Molecular instabilities in capillary flow of polymer melts: interfacial stick-slip transition, wall slip and extrudate distortion, *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 673-701 (1997).
- [124] Waddon A.J., Keller A., A temperature window of extrudability and reduced flow resistance in high-molecular-weight polyethylene - interpretation in terms of flow-induced mobile hexagonal phase, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 28, 1063-1073 (1990).
- [125] Kolnaar J.W.H., Keller A., Temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology .1. The basic effect and principal parameters, *Polymer*, 35, 3863-3874 (1994).
- [126] Perez-Gonzalez J., de Vargas L., Pavlinek V., Hausnerova B., Saha P., Temperature-dependent instabilities in the capillary flow of a metallocene linear low-density polyethylene melt, *J. Rheol.*, 44, 441-451 (2000).
- [127] Sato K., Toda A., Physical mechanism of stick-slip behaviour in polymer melt extrusion: temperature dependence of flow curve, *J. Phys. Soc. Jap.*, 70, 3268-3273 (2001).
- [128] Santamaria A., Fernandez M., Sanz E., Lafuente P., Munoz-Escalona A., Postponing sharkskin of metallocene polyethylenes at low temperature : the effect of molecular parameters, *Polymer*, 44, 2473-2480 (2003).
- [129] Huseby T.W., Hypothesis on a certain flow instability in polymer melts, *Trans. Soc. Rheol.*, 10, 181-190 (1966).
- [130] Hunter J.K., Slemrod M., Viscoelastic fluid flow exhibiting hysteretic phase change, *Phys. Fluids*, 26, 2345-2351 (1983).
- [131] McLeish T.C.B., Ball R.C., Molecular approach to the spurt effect in polymer melt flow, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 24, 1735-1745 (1986).
- [132] McLeish T.C.B., Stability of the interface between two dynamic phases in capillary flow of linear polymer melts, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 25, 2253-2264 (1987).
- [133] Lin Y.H., Unified molecular theories of linear and non-linear viscoelasticity of flexible linear polymers, explaining the 3.4 power law of the zero shear viscosity and the slip-stick melt fracture phenomenon, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 23, 163-187 (1987).
- [134] Lin Y.H., Explanation for slip-stick melt fracture in terms of molecular dynamics in polymer melts, *J. Rheol.*, 29: 605-637 (1985).
- [135] Kolkka R.W., Malkus D.S., Hansen M.G., Ierley G.R., Worthing R.A., Spurt phenomena of the Johnson-Segalman fluid and related models, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 29, 303-335 (1988).
- [136] Kolkka R.W., Ierley G.R., Phase space analysis of the spurt phenomenon for the Giesekus viscoelastic fluid model, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 33, 305-323 (1989).

- [137] Malkus D.S., Nohel J.A., Plohr B.J., Dynamics of shear flow of a non-Newtonian fluid, *J. Comput. Phys.*, 87, 464-487 (1990).
- [138] Deiber J.A., Schowalter W.R., On the comparison of simple non-monotonic constitutive equations with data showing slip of well-characterized polybutadienes, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 40, 141- (1991).
- [139] Aarts A.C.T., Van de Ven A.A.F., The occurrence of periodic distortion in the extrusion of polymeric melts, *Continuum Mech. Thermodyn.*, 11, 113-139 (1999).
- [140] Vinogradov G.V., Manin V.N., An experimental study of elastic turbulence, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 201, 93-98 (1965).
- [141] Vinogradov G.V., Ivanova L.I., Viscous properties of polymer melts and elastomers exemplified by ethylene-propylene comonomer, *Rheol. Acta*, 6, 209-222 (1967).
- [142] Vinogradov G.V., Ivanova L.I., Wall slippage and elastic turbulence of polymers in the rubbery state, *Rheol. Acta*, 7, 243-254 (1968).
- [143] Vinogradov G.V., Ultimate regimes of deformation of linear flexible chain fluid polymers, *Polymer*, 18, 1275-1285 (1977).
- [144] Benbow J.J., Lamb P., New aspects of melt fracture. *SPE Trans.*, 3, 7-17 (1963).
- [145] Mooney M., Explicit formulas for slip and fluidity, *J. Rheol.*, 2, 210-222 (1931).
- [146] Hatzikiriakos S.G., Dealy J., Role of slip and fracture in the oscillating flow of HDPE in a capillary. *J. Rheol.*, 36, 845-884 (1992).
- [147] Munstedt H., Schmidt M., Wassner E., Stick and slip phenomena during extrusion of polyethylene melts as investigated by laser-Doppler velocimetry, *J. Rheol.*, 44, 245-255 (2000).
- [148] Robert L., Vergnes B., Demay Y., Flow birefringence study of the stick-slip instability during extrusion of high density polyethylenes, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 112, 27-42 (2003).
- [149] Robert L., Vergnes B., Demay Y., Stick-slip flow of high density polyethylene in a transparent slit die investigated by laser Doppler velocimetry, *Rheol. Acta*, 43, 89-98 (2004).
- [150] Perez-Gonzalez J., Study of the stick-slip phenomenon of linear low-density polyethylene in a brass die by using electrical measurements, *J. Rheol.*, 49, 571-583 (2005).
- [151] Tonon S., Lavernhe-Gerbier A., Flores F., Allal A., Guerret-Piécourt C., Electrical charging during the shark-skin instability of a metallocene melt, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 126, 63-69 (2005).
- [152] Wang S.Q., Drda P.A., Superfluid like stick-slip transition in capillary flow of linear polyethylene melts 1. General features, *Macromol.*, 29, 2617-2632 (1995).
- [153] Wang S.Q., Drda P.A., Stick-slip in capillary flow of polyethylene. 2. Molecular weight dependance and low temperature anomaly, *Macromol.*, 29, 4115-4119 (1996).
- [154] Wang S.Q., Molecular transitions and dynamics at polymer/wall interfaces: origins of flow instabilities and wall slip, *Adv. Polym. Sci.*, 138, 227-275 (1999).
- [155] Yang X., Wang S.Q., Halasa A., Ishida H., Fast flow behavior of highly entangled monodisperse polymers. 2. Barrel correction, hysteresis and self-oscillation in capillary flow of PB melts, *Rheol. Acta*, 37, 424-429 (1998).
- [156] Brochard F., de Gennes P.G., Shear dependant slippage at a polymer interface, *Langmuir*, 8, 3033-3037 (1992).
- [157] Allal A., Vergnes B., Molecular interpretation of the "stick-slip" defect of linear polymers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 164, 1-8 (2009).
- [158] Allal A., Vergnes B., Effect of die surface on the onset of stick-slip transition in the flow of molten linear polymers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 167-168, 46-49 (2012).
- [159] Georgiou G.C., Vlassopoulos D., On the stability of the simple shear flow of a Johnson-Segalman fluid. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 75, 77-97 (1998).
- [160] Georgiou G.C., Crochet M.J., Compressible viscous flow in slits with slip at the wall, *J. Rheol.*, 38, 639-654 (1994).
- [161] Den Doelder C.F.J., Koopmans R.J., Molenaar J., Van de Ven A.A.F., Comparing the wall slip and the constitutive approach for modelling spurt instabilities in polymer melt flows, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 75, 25-41 (1998).
- [162] Adewale K.P., Leonov A.I., Modeling spurt and stress oscillations in flows of molten polymers. *Rheol. Acta*, 36, 110-127 (1997).
- [163] Fyrillas M., Georgiou G., Vlassopoulos D., Hatzikiriakos S.G., A mechanism for extrusion instabilities in polymer melts, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 2498-2504 (1999).
- [164] Achilleos E., Georgiou G.T., Hatzikiriakos S.G., On numerical simulation of polymer extrusion instabilities, *Appl. Rheol.*, 12, 88-104 (2002).
- [165] Dubbeldam J.L.A., Molenaar J., Dynamics of the spurt instability in polymer extrusion. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 112, 217-235 (2003).
- [166] Den Doelder C.F.J., Koopmans R.J., Molenaar J., Quantitative modelling of HDPE spurt experiments using wall slip and generalized Newtonian flows. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 79, 503-514 (1998).
- [167] Okubo S., Hori Y., Model analysis of oscillating flow of HDPE, *J. Rheol.*, 24, 253-257 (1980).
- [168] Weill A., Capillary flow of linear polyethylene melt: sudden increase of flow rate, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 7, 303-314 (1980).

- [169] Van der Pol B., On relaxation oscillations. *Phil. Mag.*, 7<sup>th</sup> Series, 978-992 (1926).
- [170] Greenberg J.M., Demay Y., A simple model of melt fracture instability. *Eur. J. Appl. Math.*, 5, 337-357 (1994).
- [171] Done D.S., Baird D.G., Everage A.E., The influence of porous media on the flow of polymer melts in capillaries. *Chem. Eng. Commun.*, 21, 293-309 (1983).
- [172] Piau J.M., Nigen S., El Kissi N., Effect of die entrance filtering on mitigation of upstream instability during extrusion of polymer melts, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 91, 37-57 (2000).
- [173] Goutille Y., Guillet J., Influence of filters in the die entrance region on gross melt fracture: extrudate and flow visualization. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 102, 19-36 (2002).
- [174] Koran F., Dealy J.M., Wall slip of polyisobutylene: Interfacial and pressure effects, *J. Rheol.*, 43, 1291-1306 (1999).
- [175] Achilleos E., Georgiou G.T., Hatzikiriakos S.G., The role of processing aids in the extrusion of polymer melts. *J. Vinyl Addit. Technol.*, 8, 7-24 (2002).
- [176] Ansari M., Inn Y.W., Sukhadia A.M., DesLauriers P.J., Hatzikiriakos S.G., Wall slip of HDPEs: molecular weight and molecular weight distribution effects, *J. Rheol.*, 57, 927-948 (2013).
- [177] Combeaud C., Demay Y., Vergnes B., Experimental study of the volume defects in polystyrene extrusion. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 121, 175-185 (2004).
- [178] Spencer R.S., Dillon R.E., The viscous flow of molten polystyrene-I., *J. Coll. Sci.*, 3, 163-180 (1948).
- [179] Spencer R.S., Dillon R.E., The viscous flow of molten polystyrene-II., *J. Coll. Sci.*, 4, 241-255 (1949).
- [180] Tordella J.P., An instability in the flow of molten polymers, *Rheol. Acta*, 1, 216-221 (1958).
- [181] Piau J.M., El Kissi N., Tremblay B., Low Reynolds number flow visualization of linear and branched silicones upstream of orifice dies, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 30, 197-232 (1988).
- [182] Ballenger T.F., White J.L., The development of the velocity field in polymer melts in a reservoir approaching a capillary die, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1949-1962 (1971).
- [183] Baik J.J., Tzoganakis C., A study of extrudate distortion in controlled-rheology polypropylenes, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 274-281 (1998).
- [184] Combeaud C., Demay Y., Vergnes B., Etude expérimentale du défaut hélicoïdal d'un polystyrène en écoulement. *Rhéologie*, 4, 50-57 (2003).
- [185] Combeaud C., *Etude des instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène*. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (2004).
- [186] Metzner A.B., Carley E.L., Park I.K., Polymer melts: a study of steady-state flow, extrudate irregularities and normal stresses, *Modern Plastics*, 133 (1960).
- [187] Bagley E.B., Schreiber H.P., Effect of die entry geometry on polymer melt fracture and extrudate distortion. *Trans. Soc. Rheol.*, 5, 341-353 (1961).
- [188] Han C. D., Lamonte R.A., A study of melt flow instabilities in extrusion, *Polym. Eng. Sci.*, 11, 385-394 (1971).
- [189] Vlachopoulos J., Lidorikis S., Melt fracture of polystyrene, *Polym. Eng. Sci.*, 11, 1-5 (1971).
- [190] Vlachopoulos J., Alam M., Critical stress and recoverable shear for polymer melt fracture, *Polym. Eng. Sci.*, 12, 184-192 (1972).
- [191] Yang X., Ishida H., Wang S.Q., Wall slip and absence of interfacial flow instabilities in capillary flow of various polymer melts, *J. Rheol.*, 42, 63-80 (1998).
- [192] Schott H., Kaghan W.S., Flow irregularities in the extrusion of polyethylene melt, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 844 (1959).
- [193] Bagley E.B., Birks A.M., Flow of polyethylene into a capillary, *J. Appl. Phys.*, 31, 556 (1960).
- [194] Piau J.M., El Kissi N., Tremblay B., Influence of upstream instabilities and wall slip on melt fracture and sharkskin phenomena during silicones extrusion through orifice dies, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 34, 145-180 (1990).
- [195] White J.L., Critique on flow patterns in polymer fluids at the entrance of a die and instabilities leading to extrudate distortion, *Appl. Polym. Symp.*, 20, 155-174 (1973).
- [196] White J.L., Kondo A., Flow patterns in polyethylene and polystyrene melts during extrusion through a die entry region: measurement and interpretation, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 3, 41-64 (1977/1978).
- [197] Martyn M.T., Nakason C., Coates P.D., Flow visualisation of polymer melts in abrupt contraction extrusion dies: quantification of melt recirculation and flow patterns, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 91, 109-122 (2000).
- [198] Goutille Y., Majesté J.C., Tassin J.F., Guillet J., Molecular structure and gross melt fracture triggering, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 111, 175-198 (2003).
- [199] Nigen S., El Kissi N., Piau J.M., Sadun, S., Velocity field for polymer melts extrusion using particle image velocimetry. Stable and unstable flow regimes, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 112, 177-202 (2003).
- [200] Kometani H., Kitajima H., Matsumura T., Suga T., Kanai T., Visualization of flow instabilities for high density polyethylene, *Intern. Polym. Proc.*, 021, 32-40 (2006).
- [201] Combeaud C., Vergnes B., Merten A., Hertel D., Münstedt H., Volume defects during extrusion of polystyrene investigated by flow induced birefringence and

- laser-Doppler velocimetry. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 145, 69-77 (2007).
- [202] Muller R., Vergnes B., Validity of the stress optical law and application of birefringence to polymer complex flows, in: *Rheology for Polymer Processing*, J.-M. Piau, J.-F. Agassant Eds., Elsevier (1996).
- [203] McKinley G.H., Pakdel P., Oztekin A., Rheological and geometric scaling of purely elastic flow instabilities, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 67, 19-47 (1996).
- [204] Kim S., Dealy J.M., Gross melt fracture of polyethylene: A criterion based on tensile stress, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 482-494 (2002).
- [205] Kim S., Dealy J.M., Gross melt fracture of polyethylene: II: effects of molecular structure, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 495-503 (2002).
- [206] Cogswell F.N., Converging flow of polymer melts in extrusion dies. *Polym. Eng. Sci.*, 12, 64-73 (1972).
- [207] Perez-Gonzalez J., Perez-Trejo L., de Vargas L., Manero O., Inlet instabilities in the capillary flow of polyethylene melts, *Rheol. Acta*, 36, 677-685 (1997).
- [208] Meller M., Luciani A., Sarioglu A., Manson J.A.E., Flow through a convergence. Part 1: critical conditions for unstable flow, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 611-633 (2002).
- [209] den Doelder J., Koopmans R., Dees M., Mangnus M., Pressure oscillations and periodic extrudate distortions of long-chain branched polyolefins, *J. Rheol.*, 49, 113-126 (2005).
- [210] Muliawan E.B., Hatzikiriakos S.G., Sentmanat M., Melt fracture of linear PE. A critical study in terms of their extensional behaviour, *Intern. Polym. Proc.*, 20, 60-67 (2005).
- [211] Shaw M.T., Flow of polymer melts through a well-lubricated conical die, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 2811-2816 (1975).
- [212] Goutille Y., Guillet J., Gross melt fracture mitigation in converging dies : a singular behavior due to polymer wall slip, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 1123-1137 (2003).
- [213] Goutille Y., Guillet J., Disentanglement of polymer melts flowing through porous medium before entering a capillary die, *J. Rheol.*, 46, 1307-1323 (2002).
- [214] Rosenbaum E.E., Randa S.K., Hatzikiriakos S.G., Stewart C.W., Henry D.L., Buckmaster M., Boron nitride as a processing aid for the extrusion of polyolefins and fluoropolymers, *Polym. Eng. Sci.*, 40, 179-190 (2000).
- [215] Kazatchkov I.B., Yip F., Hatzikiriakos S.G., The effect of boron nitride on the rheology and processing of polyolefins, *Rheol. Acta*, 39, 583-594 (2000).
- [216] Seth M., Hatzikiriakos S.G., Clere T.M., Gross melt fracture elimination: The role of surface energy of boron nitride powders, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 743-752 (2002).
- [217] Sentmanat M., Hatzikiriakos S.G., Mechanism of gross melt fracture elimination in the extrusion of polyethylenes in the presence of boron nitride, *Rheol. Acta*, 43, 624-633 (2004).