



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude expérimentale d'un outil de mélange de type co-malaxeur : application aux polymères

Benjamin Monchatre

## ► To cite this version:

Benjamin Monchatre. Contribution à l'étude expérimentale d'un outil de mélange de type co-malaxeur : application aux polymères. Génie chimique. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2015. Français. NNT : 2015STET4013 . tel-01560904

**HAL Id: tel-01560904**

**<https://theses.hal.science/tel-01560904>**

Submitted on 12 Jul 2017

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JEAN  
MONNET**

Spécialité

**CHIMIE ET SCIENCES DES MATERIAUX**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET**

Présenté par

**Benjamin MONCHATRE**

Sujet

---

Contribution à l'étude expérimentale d'un outil de mélange de  
type co-malaxeur : application aux polymères

---

Directeur de thèse : Christian Carrot

Thèse soutenue le 25/11/2015 devant le jury composé de :

M.	Bruno Vergnes	Examineur
Mme	Chantal David	Examinatrice
Mme	Françoise Fenouillot	Examinatrice
M.	Christophe Derail	Rapporteur
M.	Guo-Hua Hu	Rapporteur
M.	Richard Bottet	Invité
M.	Christian Carrot	Directeur de thèse
M.	Claude Raveyre	Co-encadrant



## **Remerciements**

Je remercie monsieur Christophe Derail et monsieur Guo-Hua Hu d'avoir accepté d'être rapporteurs de mes travaux, ainsi que tous les membres de mon jury.

Je remercie Christian Carrot et Claude Raveyre pour m'avoir encadré pendant ces trois années, pour la précieuse aide qu'ils m'ont apporté pendant cette thèse, leur sympathie et leur patience (car j'aime bien rendre les documents juste avant les deadlines, une bien mauvaise habitude...). Comme je disais souvent, au loto des encadrants, j'ai eu le ticket gagnant et je les en remercie, car ils ont fait bien plus que le devoir qui leur incombait en tant qu'encadrants.

Je remercie bien évidemment tous mes partenaires du projet Lucomax, pour leurs remarques pertinentes et leurs accueils chaleureux dans leurs sites respectifs. Je remercie également, Christian Dubessy et Thierry Debise, techniciens sur le site Gerflor pour nous avoir grandement aidés pendant les manips sur le co-malaxeur PR46. Je remercie également Lucas Sardo, doctorant au CEMEF, pour cette sympathique collaboration pendant cette thèse.

Je remercie particulièrement les doctorants de notre bureau 9 : Amine notre « i-doctorant » et Benji « bonnet rouge », Olivier « Mac Gyver » et Marie qui a supporté toutes nos bêtises pendant deux ans.

Une pensée pour les autres permanents et doctorants du laboratoire de Saint-Etienne que j'ai côtoyé pendant trois ans.

Je remercie également Audry Salmon, ma copine pour avoir relu ma thèse.

*"Le secret de la sagesse, ce n'est pas la sagesse elle-même, c'est le chemin qui nous y conduit. Le chemin est long, les racines sont amères, mais le fruit est doux."*

*Maître Pham Xuân Tong*



# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

<b>Chapitre I : Bibliographie.....</b>	<b>5</b>
--	----------

I.1	Introduction.....	5
I.1.A	Principe du co-malaxeur .....	6
I.1.B	Cinématique.....	7
I.1.C	Modularité.....	9
I.1.D	Les éléments de vis du co-malaxeur .....	9
I.1.E	Configurations habituelles d'utilisation d'un co-malaxeur .....	11
I.1.F	Evolutions techniques des co-malaxeurs .....	13
I.1.G	Données techniques sur différents co-malaxeurs .....	14
I.2	Etat de l'art sur les travaux expérimentaux relatifs au co-malaxeur .....	19
I.2.A	Distribution des temps de séjours (DTS).....	19
I.2.B	Etude de la dispersion dans le co-malaxeur.....	24
I.2.C	Taux de remplissage.....	36
I.2.D	Pression.....	38
I.2.E	Température matière .....	39
I.2.F	Etude de la fusion.....	40
I.3	Etat de l'art sur les travaux relatifs à la modélisation du co-malaxeur .....	43
I.3.A	Considérations générales .....	43
I.3.B	Mécanique des Fluides Numériques .....	43
I.3.C	Modèles analytiques.....	49

<b>Chapitre II : Matériel et méthodes .....</b>	<b>53</b>
---	-----------

II.1	Appareil et instrumentation .....	53
II.1.A	Le co-malaxeur BUSS MK30 .....	53
II.1.B	Co-malaxeur BUSS PR46.....	59
II.2	Méthodes d'analyse .....	61
II.2.A	Distribution des temps de séjour (DTS) .....	61
II.2.B	Température Matière et pression filière.....	62
II.2.C	Energie Mécanique Spécifique.....	63
II.2.D	Taux de remplissage.....	64
II.2.E	Détermination de la gélification du PVC.....	65
II.2.F	Etude de la dispersion via l'incorporation de fibres de verre .....	67
II.2.G	Test exploratoire : masse volumique de la matière en sortie.....	68
II.3	Matières et formulations .....	69
II.3.A	Polypropylènes .....	69
II.3.B	Formulation plastifiée de PVC .....	70
II.3.C	Mélange PEBD/EVA/ATH .....	72

## **Chapitre III : Influence de la vitesse et du débit lors de l'utilisation du co-malaxeur..... 75**

III.1	Introduction.....	75
III.2	Conditions expérimentales et opératoires .....	75
III.2.A	Conditions opératoires selon les co-malaxeurs .....	76
III.2.B	Rapports débits sur vitesses des deux co-malaxeurs.....	78
III.3	Influence de la vitesse et du débit sur les distributions des temps de séjour .....	79
III.4	Influence de la vitesse et du débit sur les températures matières .....	83
III.5	Influence de la vitesse et du débit sur la pression filière .....	88
III.6	Influence de la vitesse et du débit sur les taux de remplissage .....	90
III.7	Influence de la vitesse et du débit sur la rupture de fibres de verre dans le polypropylène.....	92
III.8	Influence de la vitesse et du débit sur la densité.....	95
III.9	Conclusion .....	97

## **Chapitre IV : Influence de la viscosité dans le procédé d'extrusion par co-malaxeur ..... 100**

IV.1	Introduction.....	100
IV.2	Conditions expérimentales et opératoires .....	101
IV.3	Résultats .....	102
IV.3.A	Influence de la viscosité sur la distribution des temps de séjour .....	103
IV.3.B	Influence de la viscosité sur la température matière .....	106
IV.3.C	Influence de la viscosité sur la pression filière.....	109
IV.4	Conclusion .....	111

## **Chapitre V : Influence du profil sur la distribution des temps de séjour et modélisation par approche génie chimique..... 113**

V.1	Introduction.....	113
V.2	Théorie: l'analyse génie chimique.....	114
V.3	Conditions expérimentales et opératoires .....	118
V.4	Résultats .....	119
V.4.A	Effet de la configuration de la vis .....	119
V.4.B	Influence de la position relative des éléments dans la zone variable .....	120
V.4.C	Détermination des modèles de CSTR élémentaires pour la section commune, de mélange ou de transport .....	120
V.4.D	Combinaison des paramètres élémentaires pour la DTS globale .....	122
V.4.E	Variation des paramètres élémentaires avec les conditions opératoires .....	123
V.4.F	DTS cumulée adimensionnée .....	124
V.5	Conclusion .....	126

**Chapitre VI : Etude de la pression locale dans une zone de mélange d'un co-malaxeur ..... 128**

VI.1	Introduction.....	128
VI.2	Principe de la méthode.....	128
VI.3	Conditions expérimentales et opératoires.....	130
VI.4	Résultats.....	132
VI.5	Conclusion.....	134

**Chapitre VII : Exemple d'application avec l'étude de la gélification du PVC dans un co-malaxeur ..... 136**

VII.1	Introduction.....	136
VII.2	Conditions expérimentales et opératoires.....	137
VII.2.A	Echantillons provenant du rhéomètre capillaire.....	137
VII.2.B	Echantillons provenant du co-malaxeur.....	137
VII.3	Résultats.....	138
VII.3.A	Echantillons provenant du rhéomètre capillaire (joncs).....	138
VII.3.B	Echantillons provenant du co-malaxeur.....	140
VII.4	Conclusion.....	145

**Conclusion générale et perspectives ..... 147**

**Abréviations ..... 153**

**Références ..... 157**



## Introduction

Le marché européen du mélangeage des polymères (compoundage) représente 140 milliards d'euros et est fondé sur un réseau de 50 000 entreprises, selon une étude Sessi (Eurostat, Sessi 2011). La notion de mélangeage concerne les mélanges de polymères entre eux, de polymères avec des charges, des additifs, la coloration ou encore les mélanges réactifs. Les principales techniques utilisées pour le mélangeage des polymères sont d'une part l'extrusion baxis (avec vis co ou contra-rotatives) et d'autre part l'extrusion utilisant le procédé de co-malaxage. Si le procédé d'extrusion baxis est relativement bien connu, le procédé de co-malaxage reste plus confidentiel et basé sur des savoirs empiriques. Les phénomènes intervenant dans le co-malaxage restent méconnus et difficiles à analyser, du fait du mouvement complexe de la vis et de la géométrie de l'appareil. En effet, la vis effectue deux mouvements simultanés : une rotation et une translation longitudinale. De plus, elle est composée d'éléments interchangeables et constitués d'un ou deux filets interrompus, ce qui forme des « ailettes ». Le fourreau d'un co-malaxeur possède également 3 rangées de « doigts » ou « picots » à 120° les uns des autres (des appareils plus récents permettent 4 ou 12 rangées). C'est ce mouvement particulier de la vis, donc des ailettes, en association avec les doigts sur le fourreau, qui permet un mélange efficace à faible température et une action autonettoyante. Cette action autonettoyante est due aux doigts qui « raclent » de part et d'autre les ailettes et qui contribue à un temps de séjour court dans le co-malaxeur. Ce mouvement génère ainsi des écoulements complexes et de nombreuses conséquences favorables et intéressantes : faible taux de cisaillement, mélange distributif efficace... Ainsi, le co-malaxeur est prisé pour la réalisation de matériaux thermo-sensibles et de mélanges fortement chargés (minéraux, fibres de verre...) et pour la gélification du PVC. Le co-malaxeur reste néanmoins souvent « une boîte noire » pour l'utilisateur et sa compréhension doit être améliorée afin d'optimiser les matériaux pour l'efficacité de mélange, la dispersion des charges, le contrôle de la viscosité...

Cette thèse s'inscrit dans le projet LUCOMAX financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). LUCOMAX est un projet de recherche destiné à l'optimisation du procédé de co-malaxage. A terme, l'un des principaux objectifs est de développer un logiciel de simulation du comportement des co-malaxeurs durant le procédé (Logiciel d'Utilisation de CO-MAlaXeur). Il vise plus généralement à améliorer la connaissance du procédé de co-malaxage avec pour finalité, d'optimiser la productivité et la qualité des matériaux techniques élaborés. In fine, ce

logiciel permettra une analyse des écoulements de la matière et la description des transformations subies par celle-ci en fonction des cinématiques et de la géométrie de l'équipement. Il fournira entre autres, à l'utilisateur, des résultats thermo-mécaniques (relatifs au produit et/ou procédé), des résultats globaux, ou encore par exemple des comparatifs entre différentes configurations. Le projet LUCOMAX rassemble différents partenaires issus des domaines de la recherche, de l'industrie et du développement de logiciels. Les partenaires industriels (ACOME, ARKEMA et GERFLOR) ont des domaines d'activité différents, par exemple tubes, tuyaux et revêtements de sol, ce qui montre la diversité du champ d'application possible pour le procédé du co-malaxage. Le rôle de ces partenaires dans le projet est de partager leurs expériences vis-à-vis de l'appareil, de réaliser des essais industriels, et de faire un retour d'expérience sur les premières versions du logiciel, pour confronter et valider les simulations. L'autre partenaire universitaire, le CEMEF (Centre de mise en forme de matériaux) se charge de la modélisation et de la simulation numérique pour le co-malaxeur ainsi que de fournir le code de calcul au créateur de logiciels SCC (Sciences Computers Consultants), partenaire du projet qui réalise la création, l'interface du logiciel et l'intégration du code. La contribution du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères dans ce projet, au travers de cette thèse, est d'améliorer la compréhension du co-malaxeur en alimentant une base de données expérimentales en concevant de nouvelles expérimentations, qui permettront la mise en place du modèle mathématique et sa validation. La complexité de l'étude d'un co-malaxeur ne vient pas seulement de la conception de la machine, mais aussi de la difficulté de son instrumentation pour l'acquisition des données nécessaires. Après une phase d'instrumentation sur un co-malaxeur disponible au laboratoire et acquis dans le cadre du projet, des expériences ont pu être réalisées avec un matériau de référence au comportement rhéologique simple et bien caractérisé, peu susceptible d'évoluer dans le procédé, de type polypropylène, et d'autres matériaux ou formulations utilisés par les partenaires industriels : polychlorure de vinyle (PVC), polyoléfines chargées. Cette instrumentation est conçue pour être transposable sur d'autres co-malaxeurs. Les tests concernent entre autres, l'étude de la dispersion et de la distribution en fonction de conditions opératoires : débit, vitesse, température de régulation. Les autres paramètres également acquis sont le taux de remplissage, la pression, la température matière, le couple, la puissance et les temps de séjours. Ces données servent et serviront donc à ajuster et développer le modèle du CEMEF. Pour résumer, La réalisation du projet LUCOMAX suit les différentes tâches de travail présentées figure 1.

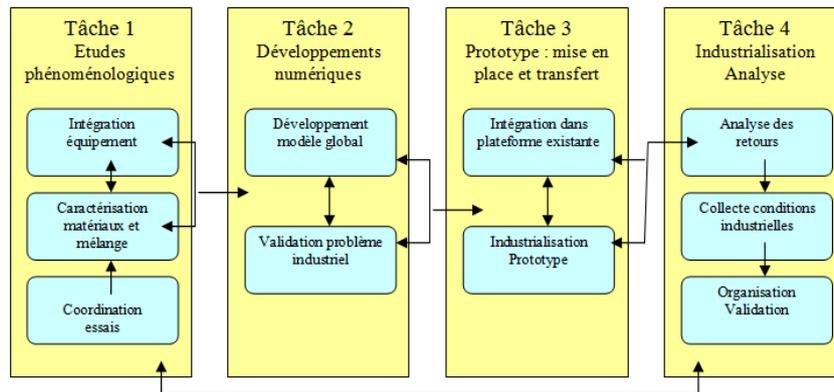


Figure 1 : Les principales tâches du projet LUCOMAX.

Comme exposé précédemment, le but de cette thèse est d'améliorer l'utilisation du co-malaxeur et la compréhension des phénomènes qu'il régit, afin d'obtenir le mélange ou le produit désiré. La rédaction a été orientée pour étudier les conséquences d'un paramètre du procédé (débit, vitesse...) sur les paramètres sortants (qualité du mélange en termes de dispersion ou distribution, température matière, taux de remplissage), tout en vérifiant si les phénomènes observés sont similaires pour d'autres formulations. Une partie seulement des résultats sera exposée, en se focalisant sur ceux relatifs au PP et au PVC, car l'intégralité des résultats fait déjà l'objet d'une base de données. Ce manuscrit de thèse commence par un chapitre bibliographique, avec une présentation de l'appareil, de la cinématique, des différents éléments de vis, des champs d'application, des variantes ainsi que des caractéristiques de différents co-malaxeurs proposés sur le marché (diamètre, débit, etc.). Cette partie comportera également un état de l'art scientifique sur le co-malaxeur, en séparant ce qui a été fait d'un point de vue expérimental et d'un point de vue simulation ou modélisation. Le deuxième chapitre décrira les méthodes et matériaux utilisés lors de cette thèse avec entre autres, une description des profils des co-malaxeurs, de l'instrumentation utilisée, et les méthodes d'analyse associées, ainsi que des caractéristiques des différents matériaux. Il s'en suivra une présentation des résultats avec un chapitre III qui traitera de l'influence de la vitesse et du débit, et un chapitre IV sur les températures de régulation et la viscosité en phase fondu du matériau utilisé. La distribution des temps de séjours (DTS) étant un paramètre fondamental dans le domaine du mélangeage, le chapitre V sera consacré à ce paramètre avec une approche génie chimique permettant d'attribuer une DTS à une série d'éléments de vis identiques et de déterminer la DTS pour des profils composés par une combinaison de ces éléments. Le chapitre VI s'intéressera à la détermination d'une pression locale le long du fourreau du co-malaxeur, ce paramètre étant le

plus difficile à mesurer pour un co-malaxeur car les capteurs conventionnels sont inadéquats pour les faibles pressions engendrées dans la machine ou pour sa taille. Le chapitre VII traitera de la gélification du PVC à l'intérieur du co-malaxeur, qui sera déterminée par DSC. Le co-malaxeur est en effet un outil adapté et très usité pour le PVC car il permet la gélification à basse température, requise pour ce polymère dont la fenêtre de température d'extrusion est étroite. Enfin, une conclusion générale résumera les résultats des travaux présentés et les perspectives qui en découlent.

# Chapitre I : Bibliographie

## I.1 Introduction

Le mélangeage est utilisé depuis longtemps dans les matériaux polymères car ceux-ci sont rarement utilisables sans formulation, ajout de charges, additifs ou autres constituants, pour résoudre des problèmes de mise en forme ou adapter des propriétés. La formulation permet ainsi de créer des matériaux avec de nouvelles propriétés (barrières, pigmentation...), ou de moduler celles-ci (propriétés mécaniques, électriques...). Le but final est l'obtention d'une synergie entre les différents composants d'un mélange ou, au pire, d'un compromis entre coût et propriétés, grâce à l'ajout de charges par exemple. Les propriétés macroscopiques d'un mélange sont régies par son homogénéité ou par la répartition des phases, ceci requiert donc le contrôle de l'état de dispersion et de distribution. Un mélange dispersif conduit à une réduction de la taille des particules dispersées et dépend des contraintes exercées lors de la réalisation. Un mélange distributif répartit dans l'espace les particules de façon homogène et dépend des déformations appliquées (figure 1-1). Les deux aspects sont évidemment concomitants et contribuent à la qualité du mélange final. Pour les polymères, ces mélanges sont souvent réalisés en continu (extrusion) ou par « batch » (mélangeur interne).

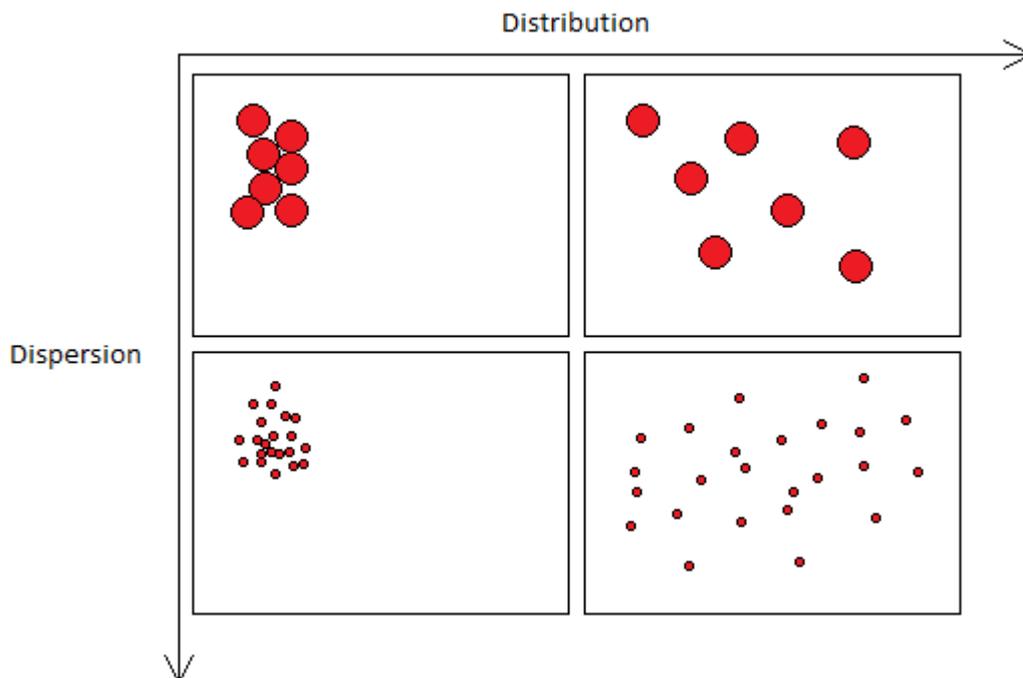


Figure 1-1 : Les différents états de mélange.

Le co-malaxeur est un outil d'extrusion qui permet le mélange de fluides visqueux au même titre que les extrudeuses mono-vis et bi-vis bien qu'il s'en distingue par plusieurs spécificités. Cette première partie du chapitre s'attachera donc à la description du co-malaxeur et au détail de son principe de fonctionnement, des principaux éléments qui composent la vis et des différentes configurations d'utilisation.

Un état de l'art des travaux sur l'expérience, la modélisation et l'usage du co-malaxeur sera ensuite présenté. Le nombre de travaux relatifs et publiés sur le co-malaxeur, est faible comparativement aux autres outils d'extrusion. Cet état de l'art comprendra donc une partie dédiée aux travaux expérimentaux, présentée par catégorie d'essais (distribution des temps de séjour, taux de remplissage, etc.) et une partie dédiée aux tentatives de modélisation du co-malaxeur. Ce dernier point, même si il n'est pas nécessaire à la compréhension de cette thèse, fait le lien avec l'ensemble du projet Lucomax et donne un aperçu global des connaissances dans ce domaine. Il complète ainsi l'analyse des données expérimentales et conforte certaines observations. J'invite les lecteurs à se référer en complément au manuscrit de thèse de Lucas Sardo (CEMEF), doctorant partenaire du projet Lucomax dont le travail se rapporte à la modélisation du co-malaxeur, qui présentera une analyse plus pertinente des spécificités de la modélisation de cet outil.

### **I.1.A Principe du co-malaxeur**

Le co-malaxeur est une extrudeuse mono-vis modulaire particulière (figure 1-2) qui fut brevetée par List en 1945 [1]. Il est commercialisé, entre autres par les sociétés Buss, X compound, BetP Process ou Xinda. La vis d'un co-malaxeur est composée communément de sections de malaxage et de transport de longueur adaptable. Cette vis à plusieurs filets présente localement des interruptions de filets, trois par tour, ce qui pour les éléments de malaxage forment des « ailettes ». Pour les éléments de transport, le filet est interrompu une seule fois. De plus, des doigts de malaxage, ou picots, sont fixés sur le fourreau du malaxeur. Au mouvement rotationnel de la vis s'ajoute un mouvement de translation axial responsable grâce aux ailettes et aux doigts, d'un mélange axial et radial qui contribue ainsi à un mélange distributif et dispersif. L'intérêt de cet équipement par rapport aux procédés classiques d'extrusion est la prédominance de l'énergie fournie mécaniquement plutôt que thermiquement. Il convient donc

particulièrement aux polymères sensibles à la dégradation tels que le PVC. Il permet également de réaliser des mélanges avec un taux de charge élevé en une seule opération.



*Figure 1-2 : Co-malaxeur ouvert-vis avec sections de mélange et de transport-fourreau avec doigts.*

### **I.1.B Cinématique**

La séquence du mouvement de la vis est présentée figure 1-3. La vis effectue un mouvement de rotation combiné à un mouvement axial d'aller-retour complet. Les ailettes se déplacent donc entre les doigts en suivant une trajectoire sinusoïdale (figure 1-4a). Ce mouvement permet un cisaillement et un effet distributif dans les zones de malaxage, dans l'espace entre un doigt du fourreau et les ailettes de la vis. Dans les passages ouverts lors de la rotation et translation, la réorientation des écoulements, la déformation et la striation fournissent l'action de distribution (figure 1-4b). Par ailleurs, lors de la rotation combinée à la translation, les ailettes balaient une partie du volume libre et confèrent un effet auto-nettoyant au co-malaxeur. L'amplitude de la vis vaut la moitié de la distance entre deux doigts (4.5mm pour un co-malaxeur de diamètre 30mm et 6.75mm pour un de diamètre 46mm).

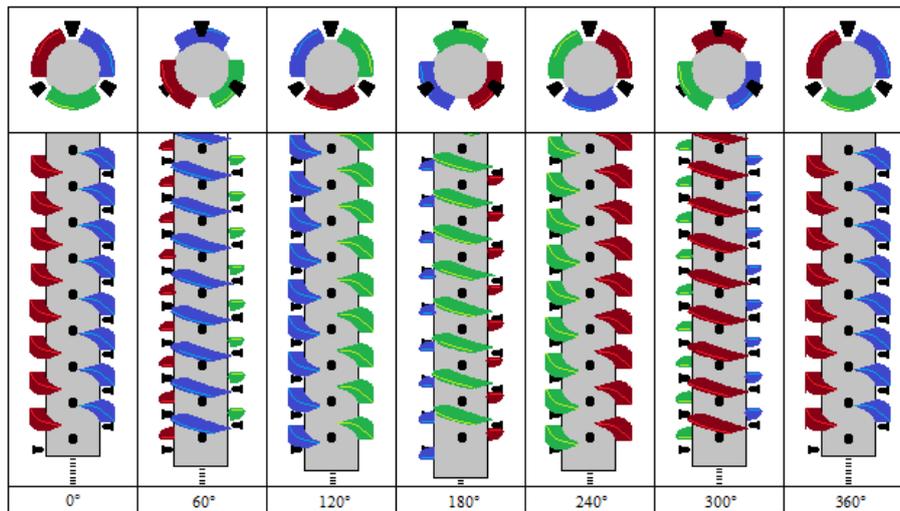


Figure 1-3 : Déroulement du mouvement de la vis lors de la rotation translation [2].

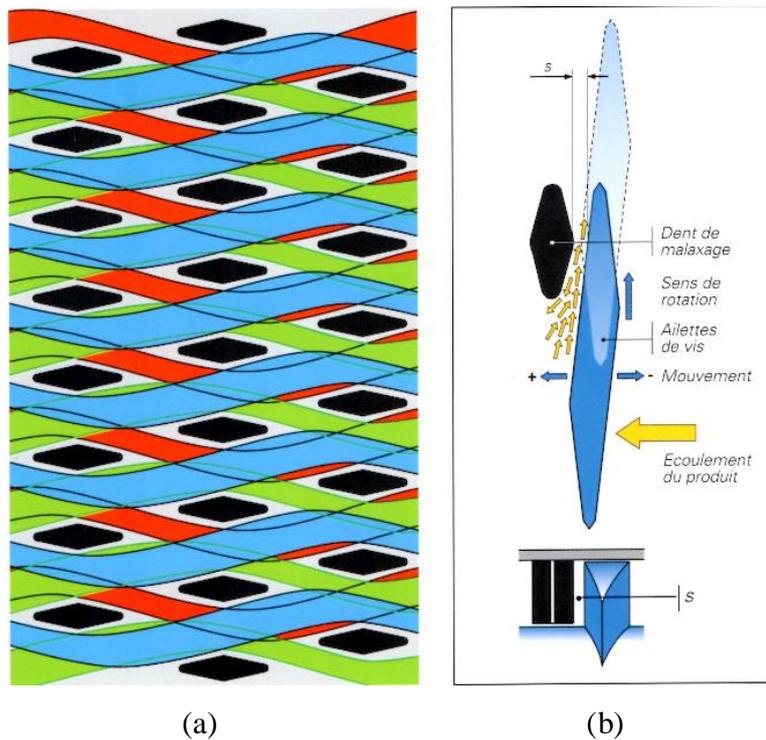


Figure 1-4 : Trajectoire des ailettes [2].

Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  dépend uniquement de la vitesse de rotation de la vis et peut être approximé par les relations suivantes [2]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi \cdot D \cdot V_k}{60 \cdot s} \text{ avec } s = c_{geom} \cdot D \quad (1-1)$$

ou

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi \cdot V_k}{60 \cdot c_{geom}} \quad (1-2)$$

Avec D : Diamètre

s : Largeur du jeu entre doigt et ailette

$V_k$ : Vitesse de rotation (tr/min)

$c_{geom}$  : Constante géométrique dépendant du co-malaxeur et de la forme des doigts

### **I.1.C Modularité**

La vis du co-malaxeur est modulaire et se compose d'éléments interchangeables, dont les principaux sont les éléments de transport, de mélange, et les éléments pour bague de restriction. Des versions plus ou moins longues sont disponibles pour les éléments de transport et de mélange afin d'ajuster la position des éléments sur la vis. Le fourreau contient communément trois rangées d'emplacements pour doigts, à 120° les uns des autres. Le type de doigt à installer dépend directement de l'élément situé localement sur la vis mais les doigts peuvent également avoir des formes et des hauteurs différentes. D'autres éléments peu usités sont disponibles avec un filet inverse, un filet plus ou moins épais ou encore plus ou moins haut. Les trois principaux éléments sont très majoritairement utilisés dans l'industrie avec un profil composé de plusieurs séquences comportant des éléments de transport, des éléments de mélange et une bague de restriction.

### **I.1.D Les éléments de vis du co-malaxeur**

#### ***I.1.D.i Eléments de transport***

Les éléments de transport sont nommés EZ, de l'allemand « EinZug Element ». Ils servent à l'alimentation et au transport mais sont aussi utilisables pour réduire l'effet de malaxage dans les zones de mélange. Ils se composent d'un filet avec une seule interruption (figure 1-5). Ce

filet se combine avec deux doigts du fourreau, représentés schématiquement par les points en noir sur le schéma de l'élément déroulé figure 1-5.



Figure 1-5 : Elément EZ (Schéma : Brito-Bazan [3]).

### ***1.1.D.ii Eléments de malaxage***

Les éléments de malaxage sont nommés KN ou KE, de l'allemand « Knet Element ». Ces éléments combinés aux doigts permettent de maximiser les effets de mélange. Ils sont utilisés pour la fusion, la dispersion et le mélange. Ils se composent généralement d'un double filet avec trois interruptions par filet (figure 1-6) et se combinent avec six doigts sur le fourreau, deux par rangées, comme représenté sur l'élément déroulé de la figure 1-6.



Figure 1-6 : Elément KE (Schéma : Brito-Bazan [3]).

### ***1.1.D.iii Eléments de retenue***

Les éléments de retenue, nommés ST ou RR, de l'allemand « STauring » ou de l'anglais « Restriction Ring », sont des éléments particuliers (figure 1-7a) avec une zone de malaxage et une zone sans filet qui permet de positionner sur le fourreau une bague de restriction (figure 1-7b). L'ensemble provoque une retenue de la matière, suivie d'un mécanisme de transport. Cette retenue permet de remplir les éléments précédents pour assurer la fusion ou le mélange des matériaux. Le diamètre de retenue ou diamètre interne de la bague peut varier.

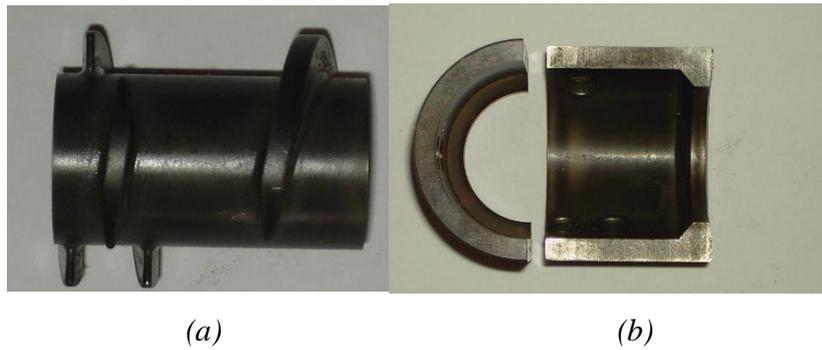


Figure 1-7 : Elément ST (a) et de la bague correspondante (b)

#### I.1.D.iv Les doigts de malaxage

Le fourreau du co-malaxeur possède communément trois rangées de trous dans lesquels sont fixés les doigts de malaxage (figure 1-8a et 8c). Des doigts plats sont utilisés comme bouchon là où les doigts normaux ne sont pas nécessaires (figure 1-8b et 1-8e). Des doigts creux permettent la mise en place de capteurs ou d'injecteurs (figure 1-8f). Des doigts de demi-hauteur peuvent être installés en début de vis afin d'améliorer l'alimentation (figure 1-8d).

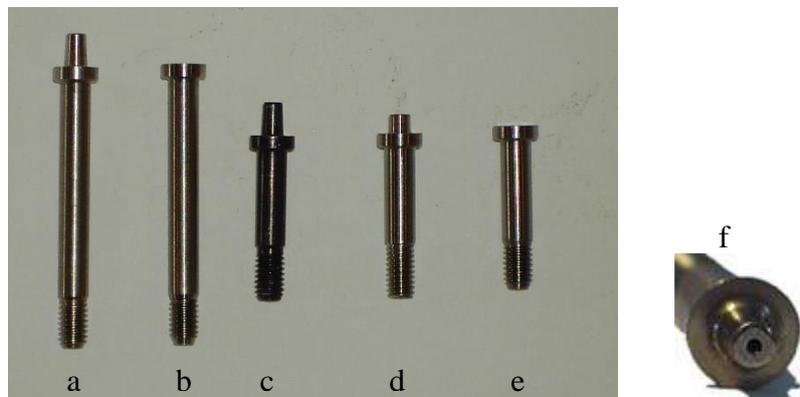


Figure 1-8 : Doigts d'un co-malaxeur (doigts de malaxage (a,c), doigts bouchon (b,e), demi-doigt(d), doigt creux(f))

#### I.1.E Configurations habituelles d'utilisation d'un co-malaxeur

Le mouvement de va-et-vient axial de la vis d'un co-malaxeur induit un débit pulsé qui est problématique en extrusion. Pour pallier ce problème, on utilise couramment une extrudeuse mono-vis dite de décharge ou de reprise couplée au co-malaxeur. Cette dernière est disposée en cascade (figure 1-9) ou transversalement (figure 1-10) vis-à-vis du co-malaxeur et alimente classiquement une filière. Pour s'affranchir de l'installation d'une extrudeuse mono-vis, il est

aussi possible d'utiliser une pompe volumétrique (figure 1-11). Dans le cas du couplage transversal, la vis influe sur la pression en tête de co-malaxeur.

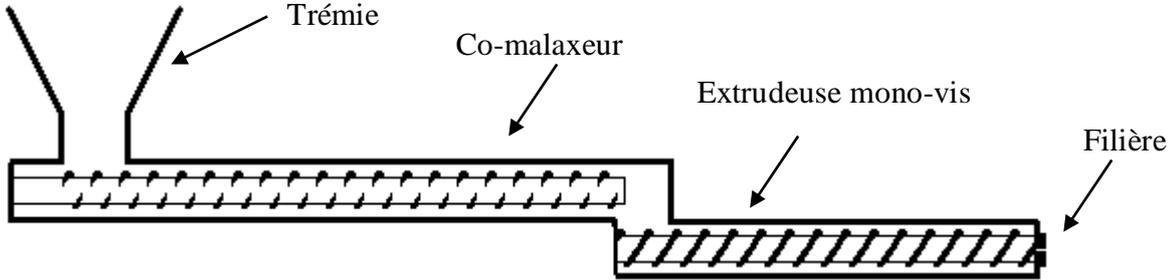


Figure 1-9 : Co-malaxeur couplé à une mono-vis en cascade.

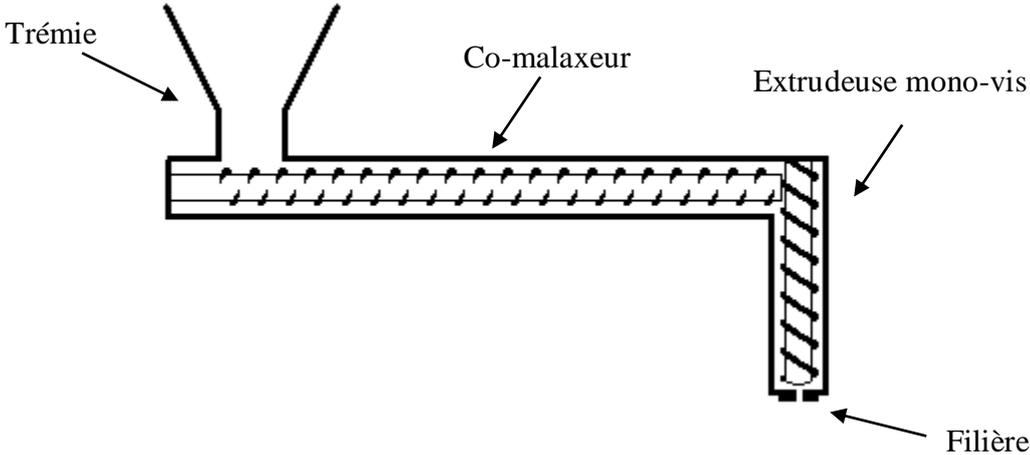


Figure 1-10 : Co-malaxeur couplé à une mono-vis transversalement.

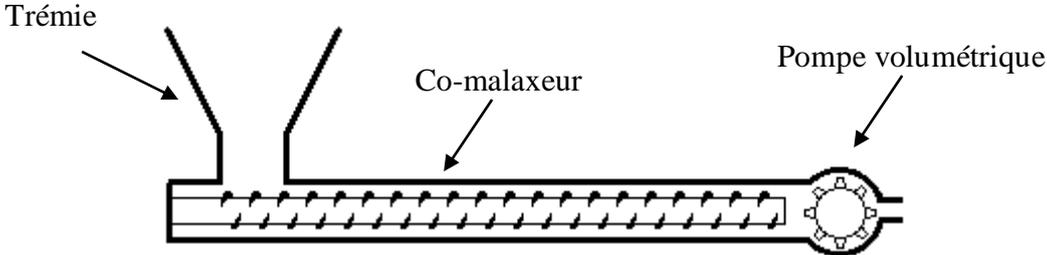


Figure 1-11 : Co-malaxeur couplé à une pompe volumétrique.

### I.1.F Evolutions techniques des co-malaxeurs

Les derniers modèles de co-malaxeurs (commercialisés notamment par BUSS) présentent une vis avec des éléments à quatre ailettes au lieu de trois (figure 1-12). Cette configuration permet en théorie d'utiliser des vitesses de vis supérieures donc de plus hauts débits. Récemment, B&P Process a développé une machine appelée « TriVolution » (figure 1-13), sur le même principe que le co-malaxeur, mais effectue trois translations par rotation au lieu d'une et les éléments présentent 12 ailettes.

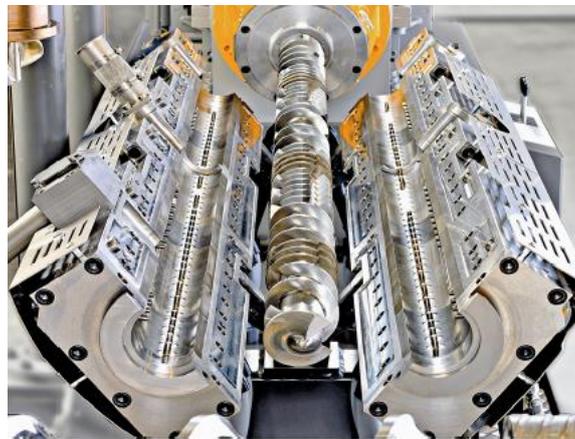
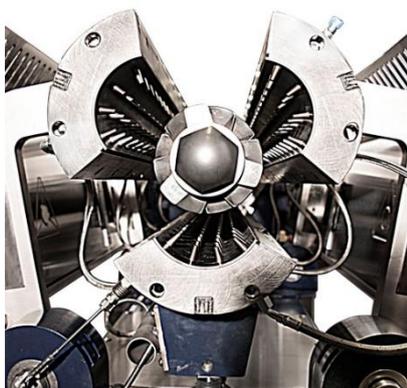


Figure 1-12 : Co-malaxeur BUSS avec 4 ailettes [4].



(a)



(b)

Figure 1-13 : Machine TriVolution (a) avec éléments (b) [5].

### **I.1.G Données techniques sur différents co-malaxeurs**

Cette partie recense les données techniques des co-malaxeurs fournies par les principaux constructeurs de l'outil, BUSS, Xinda, BetP Process et Xcompound (tableau 1-1 à 1-7). Ce recueil contient les données disponibles pour chaque série de co-malaxeur en termes de diamètre de vis, de longueur de vis, puissance moteur, vitesse de vis maximale, gamme de débits permis par la machine, ainsi que les applications recommandées pour chaque type de co-malaxeur. Ce listing contient également des données pour les co-malaxeurs avec un nombre différent d'ailettes (3, 4 et 12). Ainsi, le co-malaxeur est utilisé dans de nombreuses applications (tableaux 1-1, 1-3, 1-5, 1-6 et 1-7). Il apparaît que les nouvelles générations, avec quatre et douze ailettes, permettent, pour un diamètre similaire, des vitesses de rotation plus importantes et donc des débits plus importants que les co-malaxeurs à trois ailettes (tableaux 1-2, 1-3 et 1-5). Pour le producteur Xinda, un tableau de données pour une bi-vis co-rotative est présenté tableau 1-4 pour comparer la gamme de débit d'extrusion avec celle de leurs co-malaxeurs tableau 1-3. Pour un diamètre similaire, la gamme de débit d'un co-malaxeur à trois ailettes est inférieure à celle d'une bi-vis co-rotative, qui elle-même est inférieure à celle d'un co-malaxeur quatre ailettes. Il est globalement difficile de comparer les informations car les ratios L/D sont différents entre les appareils et les gammes de débits sont données pour des applications en particulier.

Série du co-malaxeur	Applications
MKS	Thermodurcissables et polymères magnétiques
	Mélange résine époxy. pour moulage
	Polymères hautes performances
Quantec	Mélange PVC
	Polyéthylène réticulé par voie peroxyde
	Alimentation de calandre (films/feuilles)
MX	Mélanges pour câbles
	Matériaux semi-conducteurs
	Matériaux retardateurs de flamme
	Mélanges maîtres
	Réticulation par silane (Sioplas)
KX	Pâte d'anode
K_FE	Chimie du fluor
PCS/TCS	Peinture poudre pour revêtement
	Encres
LR	Produits alimentaires
	Extrusion réactive
	Applications spéciales

*Tableau 1-1: Applications des différents co-malaxeurs BUSS [4].*

Série du co-malaxeur	Diamètre extérieur de vis Dext (mm)	Longueur de vis (D)	Puissance Moteur (kW)	Dext/Dint	Vitesse de vis max. (rpm)	Gamme de débits (kg/h)
PR (3 ailettes)	46	7-11	20	1,44	400	-
	70	7-11	50	1,55	300	-
	100	7-11	150	1,54	300	-
	140	7-11	300	1,55	300	-
	200	7-11	500	1,48	300	-
	300	7-11	825	1,36	300	-
MKS (3 ailettes)	30	8-20	7,5	1,55	500	5-15
	55	8-20	65	1,55	500	50-100
	70	8-20	100	1,55	500	100-200
	100	8-20	260	1,55	500	200-400
	140	8-20	650	1,55	500	400-2000
	200	8-20	1200	1,55	500	800-4000
Quantec (4 ailettes)	40	10-20	40	1,39	750	-
	50	10-20	75	1,39	750	-
	65	10-20	140	1,39	750	-
	80	10-20	160	1,39	750	-
	95	10-20	300	1,39	750	-
	100	10-20	450	1,39	750	-
Quantec EV (4 ailettes)	44	10-15	40	-	750	70-250
	55	10-15	55	-	750	140-500
	72	10-15	140	-	750	200-1000
	86	10-15	200	-	750	400-2000
	105	10-15	350	-	750	700-3000
	120	10-15	450	-	750	1100-5000
	142	10-15	710	-	750	1400-8000
MX (4 ailettes)	34	15-22	13	-	750	30-50
	58	15-22	60	-	750	180-350
	80	15-22	150	-	750	400-850
	105	15-22	390	-	750	1000-1900
	125	15-22	580	-	750	1800-3200
	140	15-22	840	-	750	2500-4500
KX (4 ailettes)	540	9,5	400	-	70	20000-38000
	650	9,5	600	-	70	35000-60000
	450	9,5	900	-	70	54000-90000

Tableau 1-2: Données géométriques et capacités des co-malaxeurs BUSS [4].

Série du co-malaxeur	Diamètre extérieur de vis Dext (mm)	Longueur de vis (D)	Puissance Moteur (kW)	Vitesse de vis max. (rpm)	Gamme de débits (kg/h)	Applications par série
SJW (M) avec pompe volumétrique en sortie (3 ailettes)	45	15-25	15-30	500	40-50	Mélanges maîtres colorés/concentrés Mélanges maîtres fortement chargés Colle thermofusible Ingénierie des mélanges Ingénierie des élastomères Produits alimentaires
	70	15-25	55-75	500	150-200	
	100	15-25	90-132	500	300-400	
	140	15-25	160-220	500	800-1000	
SJW (C) avec mono-vis en cascade en sortie (3 ailettes)	45	20-25	15-30	500	40-70	Granulés de mélanges PVC Mélange pour semelles de chaussure Mélange pour fils et câbles Mélanges maîtres colorés/concentrés
	70	20-25	55-75	500	150-250	
	100	20-25	90-132	500	300-500	
	140	20-25	160-300	500	800-1200	
	200	20-25	350-550	500	1900-3600	
SJW (T) avec filière en sortie (3 ailettes)	45	7-15	15-30	500	40-80	-
	70	7-15	55-75	500	300-700	
	100	7-15	90-132	500	500-1200	
	140	7-15	160-220	500	800-1600	
	200	7-15	350-450	500	2100-4300	
DLJ (S) (4 ailettes)	36	-	22	750	250	-
	45/50	-	55-75	750	550	
	70	-	110-132	750	1500	
	100	-	160-200	750	3200	

Tableau 1-3: Données géométriques et capacités des co-malaxeurs Xinda [6].

Série de l'extrudeuse bi-vis co-rotative	Diamètre extérieur de vis Dext (mm)	Longueur de vis (D)	Puissance Moteur (kW)	Vitesse de vis max. (rpm)	Gamme de débits (kg/h)
SHJ	20	28-48	5-7,5	-	5-15
	35	28-48	11-22	-	20-60
	50	28-48	37-45	-	70-150
	65	28-48	55-90	-	100-400
	75	32-48	90-132	-	200-700
	90	32-48	180-220	-	700-1500

Tableau 1-4: Données géométriques et capacités des bi-vis co-rotatives Xinda pour comparaison [6].

Série du co-malaxeur	Diamètre extérieur de vis Dext (mm)	Longueur de vis (D)	Puissance Moteur (kW)	Vitesse de vis max. (rpm)	Gamme de débits (kg/h)	Applications
<b>tri-volution (12 ailettes)</b>	30	12, 16, 20	11	600	5-50	Mélanges pour PVC flexible (FPVC)
	45	12, 16, 20	55	600	75-375	Mélanges pour PVC rigide (RPVC)
	60	12, 16, 20	140	600	175-900	Matériaux retardateurs de flamme sans halogène (HFFR)
	80	12, 16, 20	300	600	400-2000	Polyéthylène réticulé (XLPE)
	120	12, 16, 20	600	600	1400-2500	Réticulation par silane (Sioplas)
	160	12, 16, 20	1200	600	2500-13000	Matériaux semi-conducteurs
						Mélanges maîtres Polyoléfines et élastomères thermoplastiques (TPO/TPE)

Tableau 1-5: Données techniques pour des co-malaxeurs BetP Process [5].

Co-malaxeur (3 ailettes)		Diamètre du co-malaxeur (mm)					
		40	60	80	110	150	220
Applications	Dispositif en sortie	Gamme de débits (kg/h)					
FPVC	monovis couplé en cascade	70-120	225-350	500-800	800-2000	1800-3500	5000-8000
RPVC	monovis couplé en cascade	55-110	100-200	250-450	600-1200	1500-3000	4000-9000
HFFR	monovis couplé transversalement	15-35	55-100	150-230	320-560	500-950	1300-2200
Matériaux semi-conducteurs	pompe volumétrique	30-65	100-180	200-400	300-800	1000-1700	2400-3500
Sioplas	monovis couplé en cascade	15-35	55-110	135-250	300-550	550-1000	1200-2100
XLPE	monovis couplé en cascade	45-75	125-240	300-575	800-1250	1250-1950	3000-4000
TPO/TPE	monovis couplé transversalement	15-30	55-100	150-225	350-550	600-650	1200-1200

Tableau 1-6: Applications et performances pour les co-malaxeurs BetP Process, selon les configurations [5].

Série du co-malaxeur	Diamètre extérieur de vis Dext (mm)	Longueur de vis (D)	Applications par série
CK	45	8-24	Mélange de polymères
	70	8-24	
	90	8-24	
	100	8-24	
	120	8-24	
	140	8-24	
	150	8-24	
	200	8-24	
CP	300	8-24	Produits alimentaires
	400	8-24	Pâte d'anode
	500	8-24	
	550	8-24	
600	8-24		

Tableau 1-7: Données techniques pour les co-malaxeurs X compound [7].

## **I.2 Etat de l'art sur les travaux expérimentaux relatifs au co-malaxeur**

Les études expérimentales de la littérature sont généralement orientées vers l'aptitude au mélange du co-malaxeur dans un but de comparaison avec les résultats obtenus avec d'autres appareils d'extrusion ou encore pour la validation des modèles de l'outil. L'évaluation de la qualité d'un mélange passe principalement par l'étude de l'état de dispersion et de distribution. Ces travaux portent sur la distribution des temps de séjour (DTS), paramètre influant la dégradation du polymère, l'évolution de la réaction en extrusion réactive et le mélange distributif. L'effet dispersif est suivi par l'évolution de la taille de particules, en lien avec les propriétés mécaniques du matériau pour les fibres et les propriétés électriques ou la conductivité pour les charges carbonées. La modélisation du fonctionnement du co-malaxeur et des phénomènes de distribution et de dispersion, nécessite de connaître le gradient de vitesse de cisaillement, la pression, la température de la matière et le taux de remplissage, le long de la vis du co-malaxeur. Cette partie résume ces travaux.

### **I.2.A Distribution des temps de séjours (DTS)**

#### ***I.2.A.i Considérations générales***

La distribution des temps de séjour est la probabilité pour qu'une particule de matière entrant à  $t_0$  dans un mélangeur sorte à un instant  $t$ . Généralement, pour la mesure de cette distribution en extrusion, un traceur est introduit à une position donnée le long de la vis. La quantité de traceur est alors mesurée à la sortie de l'extrudeuse par une méthode qui dépend de la nature du traceur. Il est par exemple possible d'utiliser un traceur permettant des mesures colorimétriques [8], un traceur fluorescent [9], magnétique [10] ou radioactif [11], ou encore un permettant des mesures de conductivité électrique [12]. Le choix du traceur dépend de la précision désirée et de la quantité de traceur nécessaire.

Les mesures peuvent être faites en ligne ou via des analyses différées après extrusion. On obtient ainsi la fonction de distribution des temps de séjour  $E(t)$  :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (1-3)$$

Où  $C(t)$  : la quantité (ou concentration) de traceur qui sort à l'instant  $t$

$\int_0^{\infty} C(t)dt$  : la quantité de traceur totale.

Il est aussi commun d'utiliser la fonction  $F(t)$  qui est l'intégration de la fonction  $E(t)$  car elle permet de mieux appréhender les différences dans la forme de la distribution [13] :

$$F(t) = \int_0^t E(t')dt' \quad (1-4)$$

On obtient ainsi la quantité de traceur sorti de l'extrudeuse à un instant donné. Pour les temps longs, cette quantité tend vers 1 s'il n'y a pas de zone de stagnation. Cette fonction est généralement tracée en fonction du temps réduit  $t/\tau$  où  $\tau$  est le temps de résidence moyen.

### ***1.2.A.ii Influence du débit et de la vitesse de rotation***

Le débit et la vitesse de rotation sont les paramètres les plus simples à étudier. Dans le cas du co-malaxeur, les études sont donc plus nombreuses et répandues [14][15][16][17]. Pour celles qui sont suffisamment précises dans la description du profil utilisé, les résultats (voir figure 1-14) sont similaires à ceux que l'on peut obtenir pour d'autres outils d'extrusion, une augmentation du débit et de la vitesse conduit à des temps de séjours plus courts et une distribution plus étroite. On peut voir également que le débit a un impact plus significatif que la vitesse, sur la DTS.

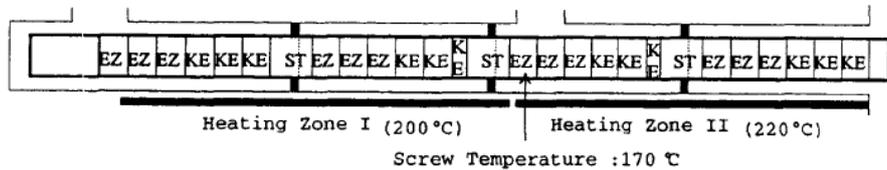
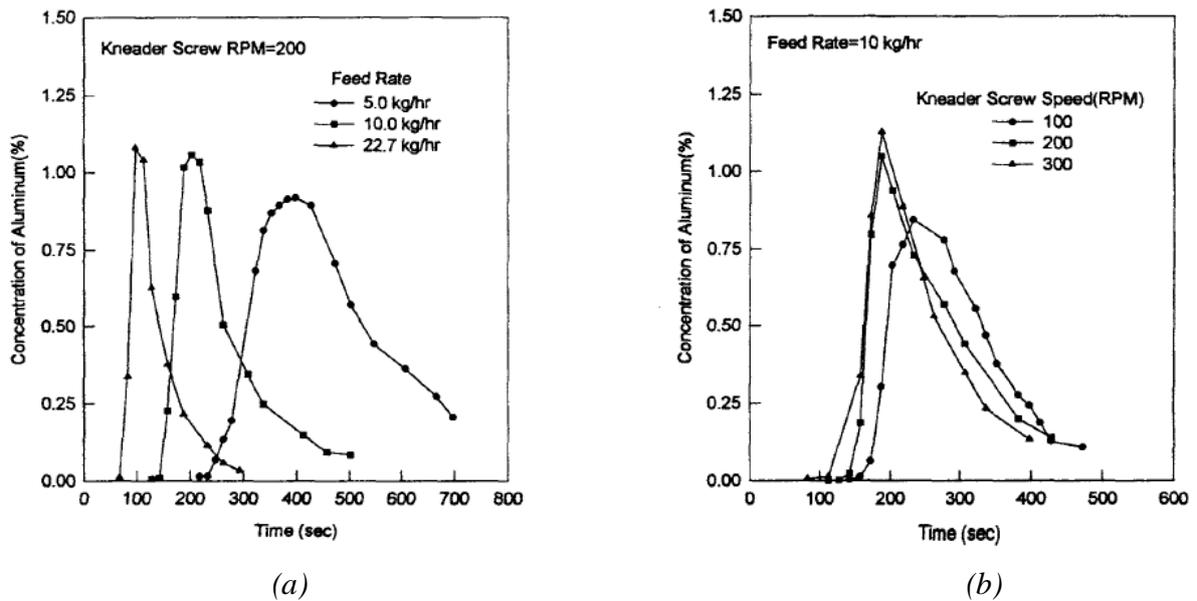


Figure 1-14 : DTS expérimentale à différents débits (a) et à différentes vitesses de rotation (b) (réalisées avec un co-malaxeur BUSS MDK-E46I,  $D=46\text{mm}$ ,  $L/D16$ , profil de vis ci-dessus, traceur utilisé : copeaux d'aluminium, matrice : résine polystyrène) [14].

### 1.2.A.iii Etudes comparatives

Shon et al. [17] ont comparé les DTS dans plusieurs outils d'extrusion (co-malaxeur Buss avec mono-vis de reprise, mélangeur continu Kobelco, extrudeuse bi-vis contra-rotative et co-rotative. Pour chaque machine plusieurs profils ont été étudiés ainsi que plusieurs vitesses et débits. Les DTS ont été mesurées en prenant des copeaux d'aluminium comme traceur et du polypropylène comme matrice. Les différents profils de vis étudiés pour le co-malaxeur sont présentés figure 1-15.

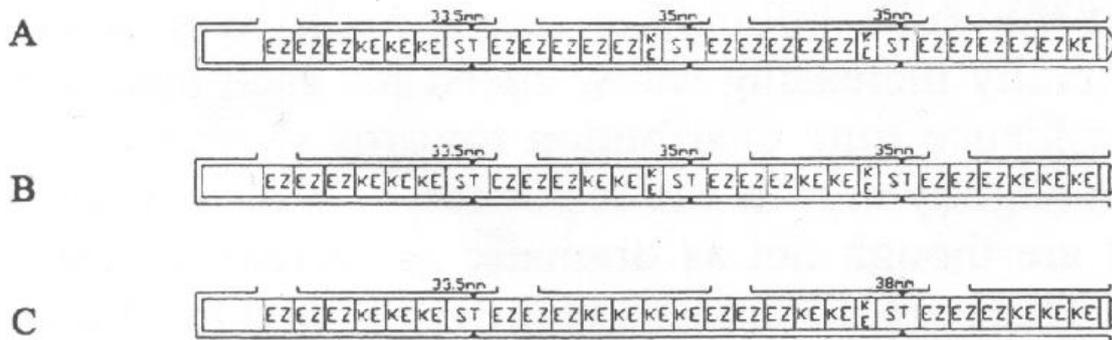


Figure 1-15 : profils de vis étudiés (Co-malaxeur BUSS MDK/E46I) [17].

Comme il est difficile de comparer différents appareils à cause des tailles et des géométries différentes, les auteurs ont réalisés une comparaison à taux de remplissage identique  $f=0,47$ . Ce taux de remplissage a été déterminé visuellement ou par la relation suivante avec le temps de séjour:

$$\tau = \frac{V_{occ}}{Q} = \frac{f \cdot V_{tot}}{Q} \quad (1-5)$$

Où  $\tau$  : le temps de résidence moyen

$V_{occ}$  : le volume occupé par le polymère

$Q$  : le débit

$V_{tot}$  : le volume total accessible à l'intérieur du fourreau (et  $0 \leq f \leq 1$ ).

Ces résultats (voir figure 1-16a) montrent que le co-malaxeur donne la DTS la plus large et des temps de séjour plus longs que les autres outils d'extrusion à taux de remplissage identique. Ces résultats sont associés à sa bonne capacité à mélanger de façon distributive. La comparaison des différents profils de vis (figure 16b), montre que le remplacement des éléments de transport (EZ) par des éléments de mélanges (KE) et/ou une bague de restriction (ST) conduit à un élargissement de la DTS et un allongement des temps de résidence. L'effet du profil n'est pas très visible car le traceur a été introduit dans la première trémie et donc, le nombre d'éléments variables entre chaque profil par rapport au nombre d'éléments parcouru par le traceur reste faible.

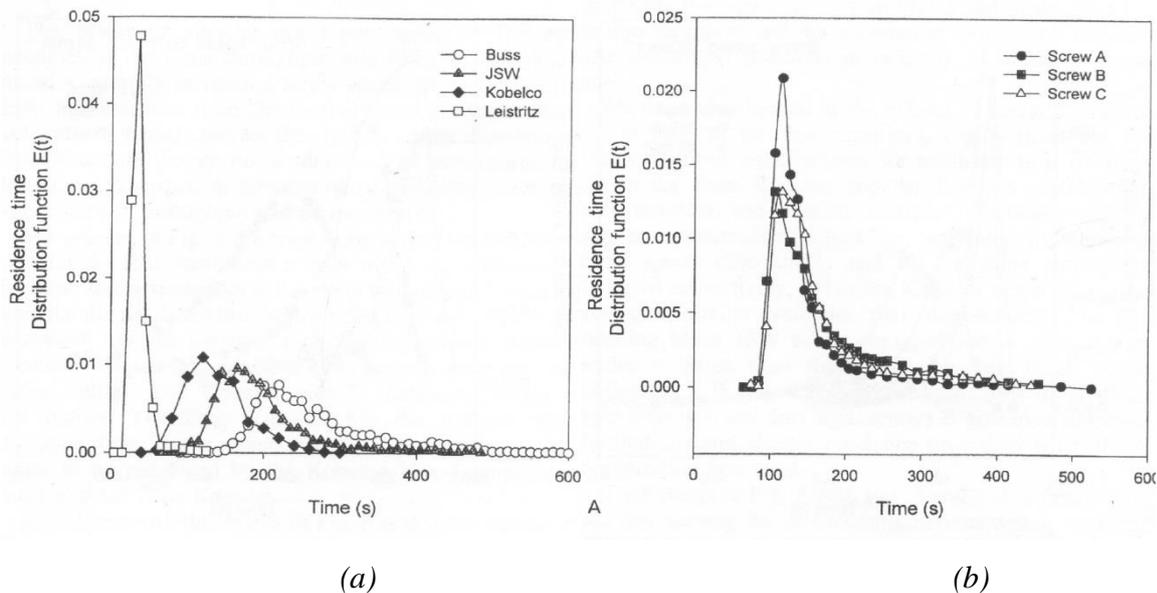


Figure 1-16 : (a) DTS expérimentales pour les différents appareils d'extrusion avec le même taux de remplissage ( $f=0,47$ ), vitesse et débit non-indiqués (BUSS : co-malaxeur, JSW : bi-vis co-rotative, Kobelco : mélangeur continu, Leistritz : bi-vis contra-rotative); (b) DTS expérimentales avec les différents profils étudiés pour le co-malaxeur (15 kg/h, 300 rpm) [17].

#### 1.2.A.iv Influence du traceur sur la DTS

Dans les travaux de Hoppe et al. [15], l'influence du greffage du traceur sur le polymère a été évalué, avec de l'anthracène en poudre et de l'anthracène greffé sur le polystyrène constituant la matrice. La figure 1-17, montre que le greffage de l'anthracène influence la DTS mesurée aux temps long et met en évidence une allure bimodale, résultat associé aux flux de retour du polymère à cause des oscillations de la vis.

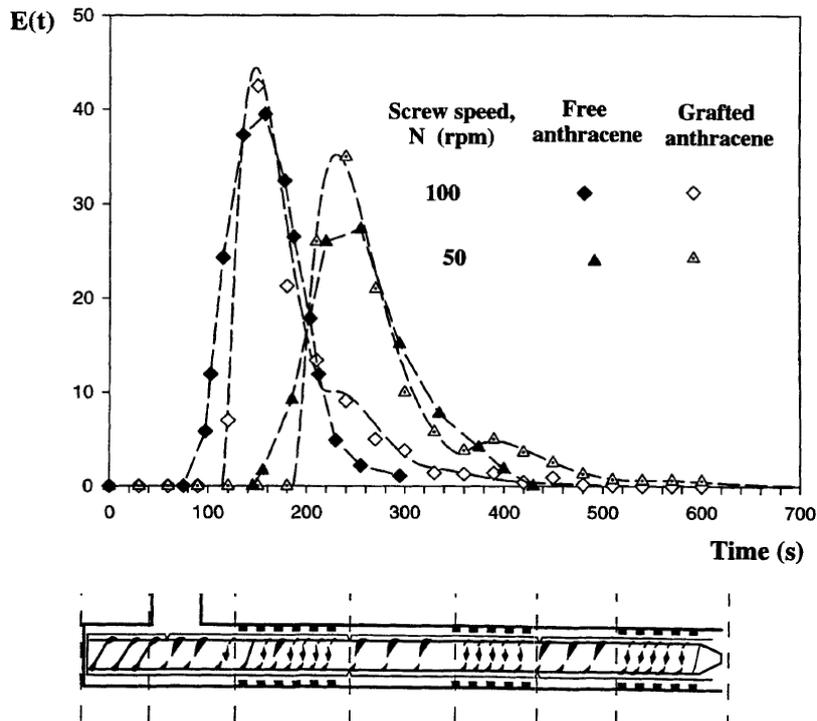


Figure 1-17 : DTS expérimentales avec le traceur greffé ou non sur du polystyrène (co-malaxeur BUSS PR46 L=11D D=46mm, profil ci-dessus, extrudeuse mono-vis de décharge utilisée, détection du traceur par spectrofluoromètre) [15].

## I.2.B Étude de la dispersion dans le co-malaxeur

### I.2.B.i Considérations générales

Contrairement aux phénomènes de mélange distributif relatifs à la répartition des objets dans l'espace, les phénomènes de dispersion sont liés aux contraintes que subit le matériau pendant l'extrusion. Ces contraintes peuvent provoquer érosion ou rupture de l'objet. Les deux types d'objets modèles souvent considérés pour les dispersions, sont les sphères (pour l'agrégat d'une charge) ou les bâtonnets (pour les fibres), ces objets ayant des facteurs de forme très éloignés. Les principaux mécanismes de dispersion étudiés dans la littérature pour les sphères sont l'érosion et la rupture (figure 1-18). L'érosion nécessite de plus faibles contraintes que la rupture et s'effectue en surface. Collin et al. [18] montrent que le volume érodé est proportionnel à la déformation et que plus la particule est petite, plus la contrainte nécessaire pour la rupture augmente, pour du noir de carbone dispersé dans une matrice SBR. Roux [19] met en évidence d'autres mécanismes pour de la silice dispersée dans du SBR, comme la désintégration, où la particule explose en petits fragments, ou le délitement, où la particule se déforme suite à une infiltration de la matrice, puis la particule se détruit. La probabilité

d'apparition de ces mécanismes, et des contraintes nécessaires, dépend également de la densité des charges, de la surface spécifique, de la structure, de l'infiltration de la matrice.



Figure 1-18 : Les différents mécanismes de dispersion pour des sphères ou agrégats.

Pour les fibres, l'écoulement génère des contraintes qui séparent les fibres initialement assemblées en faisceaux mais entraîne aussi la rupture, diminuant leur taille. Les mécanismes de rupture des fibres sont bien connus et les travaux se portent plus sur la modélisation de ces mécanismes, notamment pour les fibres naturelles. Une bibliographie plus détaillée sur les mécanismes de rupture des fibres rigides (comme les fibres de verre) ou souples (comme les fibres cellulosiques), est donnée dans la thèse d'Anne Le Duc [20]. De façon simplifiée, la rupture d'une fibre dépend de ses propriétés mécaniques, des contraintes qui lui sont appliquées en flexion ou en traction ainsi que sa position par rapport à l'écoulement. Les interactions causant la rupture peuvent être de nature fibre/fibre, fibre/polymère ou fibre/machine. On peut citer les travaux de Von Turkovich et Erwin [21] qui reprennent les théories de Forgacs et Mason [22-23], qui prédisent que les fibres de verres adoptent une conformation de type B en écoulement (figure 1-19) et les théories de Forgacs et Mason prédisent que lorsque la fibre en rotation a un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'écoulement, les forces d'écoulement sont suffisantes pour provoquer le flambage de la fibre, donc la cassure de celle-ci (figure 1-20).

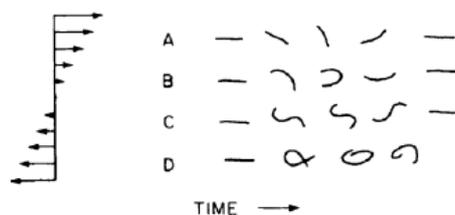


Figure 1-19 : Conformations successives prises par des fibres, soumises à un champ de vitesse de Couette (la flexibilité des fibres augmente de A à D). [21]

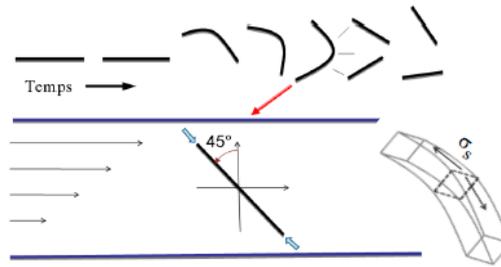


Figure 1-20 : Mécanisme de rupture par flambage de fibres rigides dans un écoulement de cisaillement, schéma adapté de Durin [20][24].

### I.2.B.ii Etudes relatives à la dispersion de sphères ou agrégats

En parallèle de leurs travaux sur la DTS, Shon et al. [25,26] ont étudié la dispersion sur les mêmes appareils d'extrusion : co-malaxeur Buss avec mono-vis de reprise, mélangeur continu Kobelco, extrudeuse bi-vis contra-rotative et co-rotative. Ces études se rapportent à la dispersion de carbonate de calcium et également de gouttelettes de polyamide (PA6) dans le polypropylène. Les profils utilisés pour le co-malaxeur sont rappelés figure 1-21, ainsi que les positions d'alimentation des matériaux. L'introduction des particules à disperser a été effectuée dans le second puits d'alimentation afin de les insérer dans une zone où la matrice est totalement fondue, sauf pour l'étude sur le PA6, introduit en même temps que la matrice dans le premier puits.

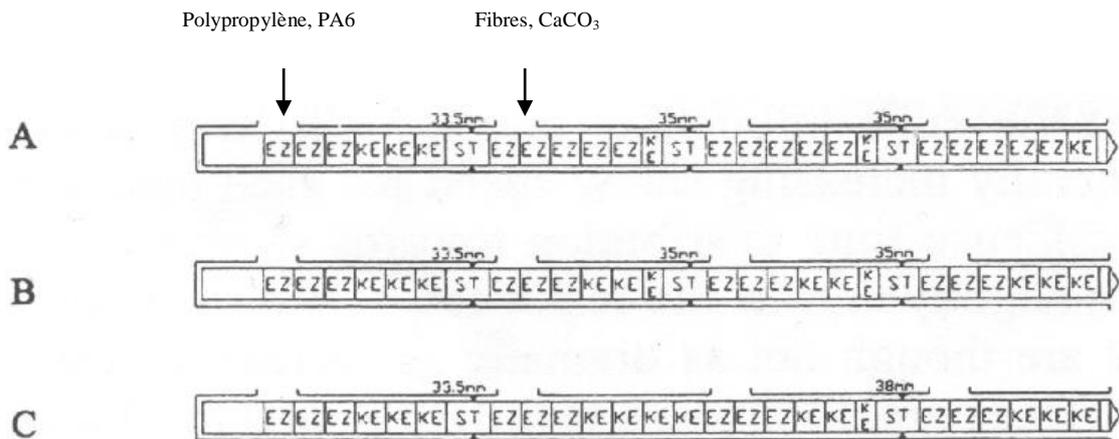
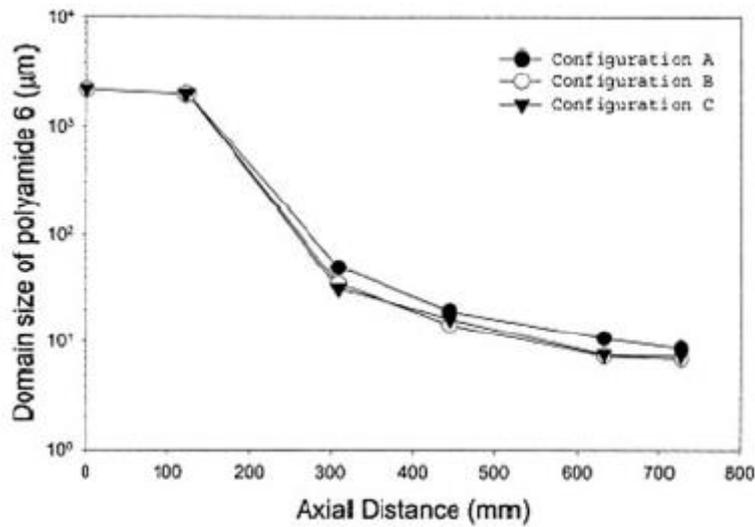


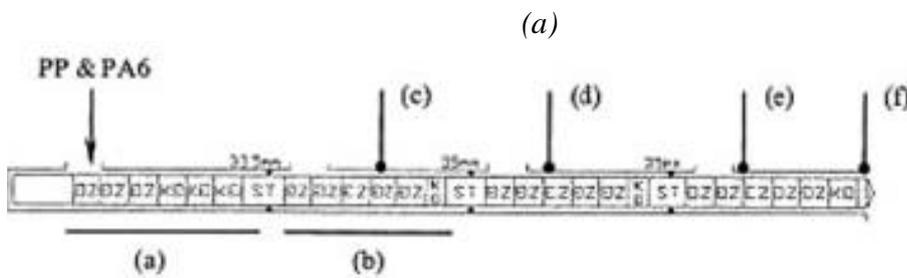
Figure 1-21 : profils de vis étudiés [25] (co-malaxeur BUSS MDK/E46I)

Les résultats vis-à-vis des autres machines que le co-malaxeur ne seront pas montrés car les profils et tailles ne sont pas comparables.



Profil	Taille moyenne des particules de PA6 (en poids) localisées en (f) (µm)
A	11,13
B	8,26
C	8,9

(c)



(b)

Figure 1-22: (a) Diminution de la taille des gouttelettes de PA6 en fonction de la distance sur la vis, (b) localisation des prises d'échantillons, (c) tailles finales des gouttelettes en fonction du profil (température de régulation : 250°C, vitesse de vis : 200rpm, mélange à 25 %m en PA6) [26].

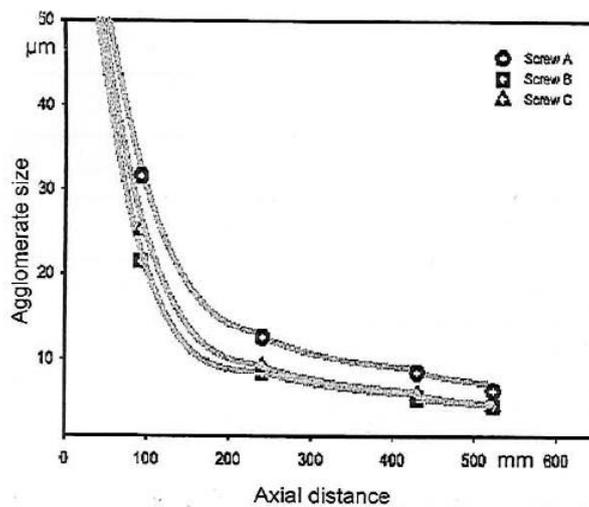


Figure 1-23: Diminution de la taille des agglomérats de carbonate de calcium en fonction de la distance sur la vis (température de régulation : 210°C, vitesse de vis : 200rpm, 25 %m en fibres/charges) [25]

La diminution en taille s'effectue rapidement après introduction, pour les gouttelettes de PA et des agglomérats de CaCO<sub>3</sub> (figure 1-22 et 23). C'est toujours le profil A, qui a le moins d'éléments de mélange, qui conduit à la diminution la moins importante. L'auteur tient compte de la coalescence des gouttes de PA et de la ré-agglomération du CaCO<sub>3</sub>. Pour ces deux cas, Shon et al. ont proposé un modèle cinétique succinctement décrit ci-après.

Pour le diamètre D des gouttelettes de PA, la variation suit la loi:

$$\frac{dD}{dt} = -k_b D + k_{co} \frac{1}{D^2} \quad (1-6)$$

Avec  $k_b$  : constante de rupture des gouttes,

$k_{co}$  : constante de coalescence des gouttes.

Pour le diamètre D des agglomérats de CaCO<sub>3</sub>, cette loi est:

$$\frac{d}{dt}(D) = -kD + k' \frac{1}{D^2} \quad (1-7)$$

Avec  $k$  : constante de rupture des agrégats,

$k'$  : constante de ré-agglomération.

Mathilde Lebœuf [27] a étudié l'influence du procédé sur les propriétés électriques pour un mélange polyamide 12 chargé avec du noir de carbone. Ce matériau a été élaboré et étudié dans un mélangeur interne et un co-malaxeur BUSS PR46 (D=46mm, L/D=11 et 15, voir profil figure 1-24). Les paramètres étudiés sont : le débit, la température, la vitesse de rotation de la vis et la position de la trémie d'introduction. Les propriétés électriques sont utilisées comme indicateur de la dispersion. Globalement, les variations de la conductivité du matériau en fonction des paramètres sont similaires quelle que soit la machine, cependant aucune comparaison quantitative n'a été faite.

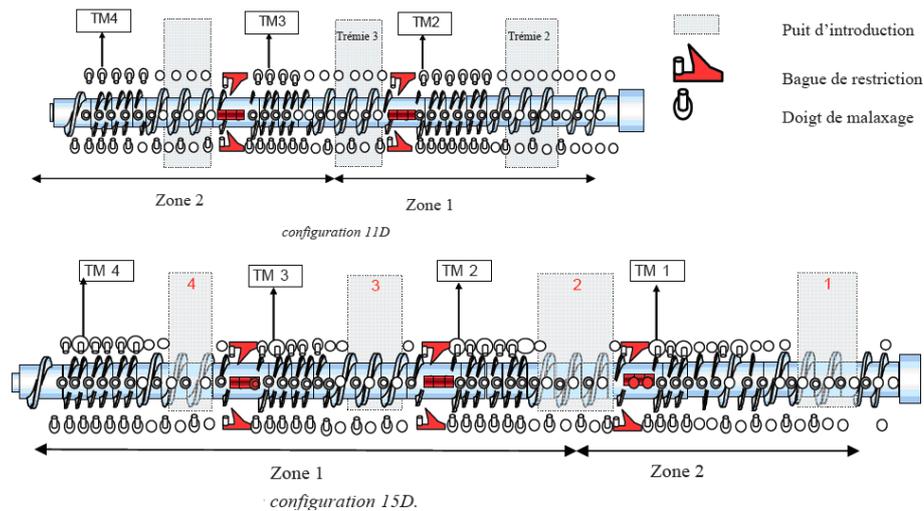


Figure 1-24 : Profils de vis utilisés pour les configurations 11D et 15D (TM : position des thermocouples, les paramètres de référence sont les suivants : températures de régulation des zones 1 et 2 : 270, 240°C, température de régulation de la vis : 230 °C, vitesse de rotation de la vis : 280 rpm, débit : 20 kg/h)[27]. Note : le puits d'introduction pour le noir de Carbone est le n°3, le n°1 pour la matrice.

Le changement de configuration du co-malaxeur de 11 à 15D allonge la zone d'écoulement à l'état fondu avant l'introduction des charges. La température de la matière est donc plus élevée à l'introduction du noir de carbone pour la longueur 15D et ceci favoriserait la conductivité. Le temps de séjour semble être un paramètre prépondérant par rapport à la température, dans la gamme de débits étudiée. L'augmentation de la vitesse entraîne une augmentation de la température et du taux de cisaillement. Le taux de cisaillement n'est pas favorable à une meilleure conductivité contrairement à la température et ces deux effets semblent se compenser.

La conclusion est qu'un temps de séjour court et une température élevée sont favorables à la formation d'un réseau conducteur. Ces tendances sont en accord avec les résultats obtenus pour l'étude en mélangeur interne. L'influence du profil sur les propriétés électriques a également été étudiée en remplaçant le dernier élément avec bague ST par un élément de transport EZ ou l'élément précédent (élément de mélange KN) par un élément de transport EZ. Les auteurs ne constatent pas d'effets significatifs, bien que sur la courbe, pour des forts taux de NC, les profils sans bagues semblent conduire à de meilleures propriétés électriques.

### I.2.B.iii Etudes relatives à la dispersion de bâtonnets ou fibres

Dans les premiers travaux concernant la dispersion de fibres, Franzen et al. [28] ont étudié la variation de la longueur des fibres le long du fourreau pour un co-malaxeur ainsi que pour une extrudeuse bi-vis co-rotative ZSK. L'étude porte également sur le nombre d'extrusions successives. La dégradation de la fibre a quasiment atteint son maximum dès les premiers prélèvements (voir figure 1-25, à 0,35 L) bien que la filière engendre également une diminution de la longueur des fibres.

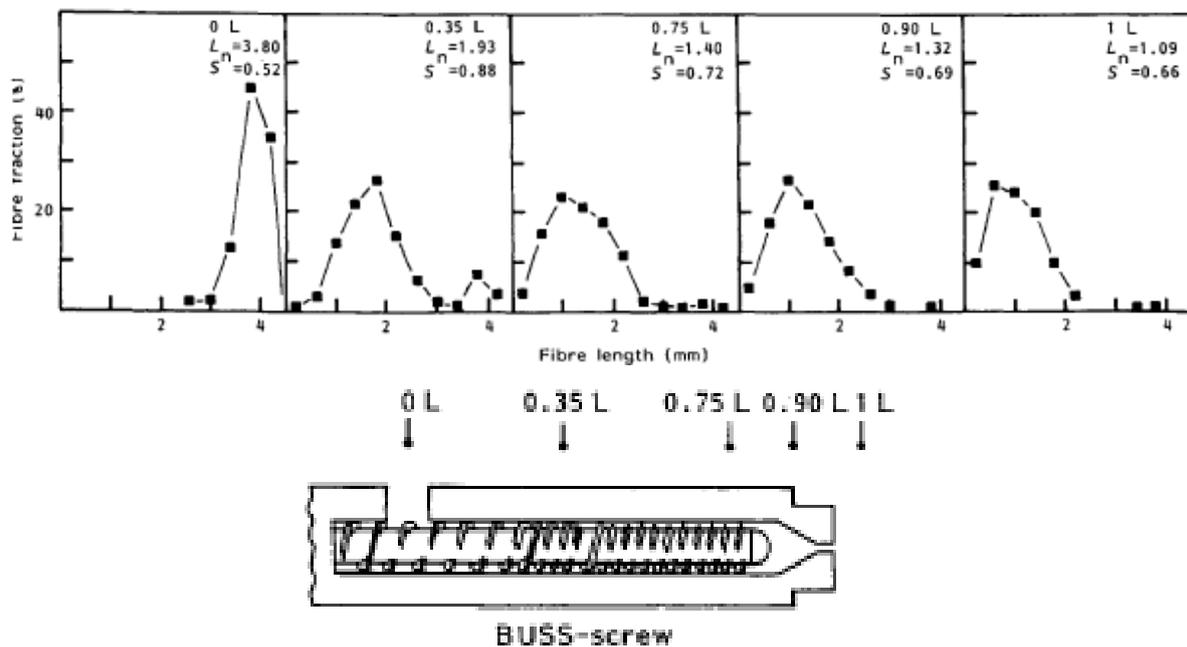


Figure 1-25: Dégradation de la fibre à différents endroits le long de la vis, pour un co-malaxeur BUSS PR46 (profil de vis ci-dessous,  $D=46\text{mm}$ ,  $L=500\text{mm}$ , avec filière de  $3,5\text{mm}$ , température de la matière  $200^\circ\text{C}$ , vitesse de rotation= $60\text{rpm}$ , mélange PEBD avec 18 %m en fibres d'aluminium de longueur initiale  $4\text{mm}$ ,  $L_n$  : longueur moyenne des fibres en nombre) [28].

Les matériaux ont également été granulés puis repassés dans l'extrudeuse plusieurs fois (voir figure 1-26). La taille des fibres continue de diminuer mais la majeure partie de la dégradation a eu lieu lors de la première extrusion.

Fibre	No. of steps	$v_f$	Initial length (mm)	$L_n$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_w$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_w/L_n$	Aspect ratio
AF	1	0.06	2	1090	1480	1.36	12
	2	0.06		940	1150	1.23	10
	3	0.06		930	1120	1.21	10
	4	0.06		870	1130	1.30	10
BF	1	0.06	3	990	1200	1.21	11
	2	0.06		860	1050	1.22	10
	3	0.06		680	820	1.21	8
	4	0.06		620	850	1.37	7
CF	1	0.13	5	380	490	1.30	54
	2	0.13		180	230	1.28	26
	3	0.13		150	210	1.40	21
	4	0.13		120	180	1.50	17

Conditions: 1 step = Buss; 2 steps = 2  $\times$  Buss; 3 steps = 2  $\times$  Buss + ZSK; 4 steps = 2  $\times$  Buss + ZSK + injection moulding

Figure 1-26 : Influence du nombre d'extrusions successives pour différentes fibres dans du LDPE ( $L_n$  : longueur moyenne des fibres en nombre,  $L_w$  : longueur moyenne des fibres en poids,  $v_f$  : fraction volumique, AF : fibres d'aluminium BF : fibres d'alliage de cuivre CF : fibres de carbone) [28].

En complément aux études de dispersion du polyamide et du carbonate de calcium, Shon et al. [29][25] ont réalisé l'étude de la dispersion de fibres de verres dans le co-malaxeur et les mêmes outils d'extrusion avec les profils précédemment évoqués.

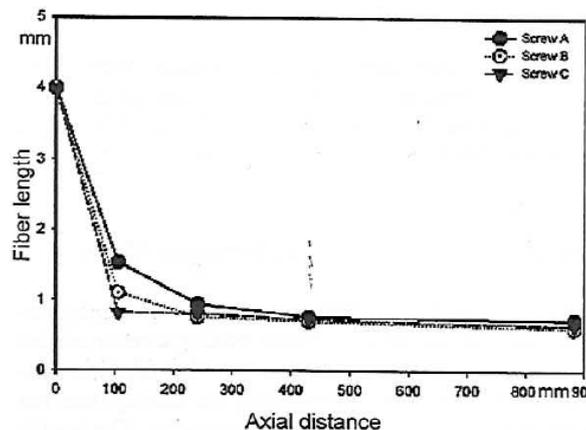


Figure 1-27: Diminution de la taille des fibres de verre en fonction de la distance sur la vis (température de régulation : 210°C, vitesse de vis : 200rpm, 25 %m en fibres/charges) [25].

La diminution en taille est plus rapide pour des fibres de verre (figure 1-27) que pour des gouttelettes de PA et des agglomérats de  $\text{CaCO}_3$  (figure 1-22 et 1-23). Ceci est attribué au fait que les gouttes de PA peuvent coalescer et à la ré-agglomération du  $\text{CaCO}_3$ . Le profil A demeure également celui qui conduit à la diminution la moins importante. Comme pour le polyamide

chargé en carbonate de calcium, un modèle cinétique est proposé pour la rupture des fibres. La longueur  $L(t)$  des fibres en fonction du temps dépend de la longueur initiale  $L_0$  et de la longueur  $L_\infty$ , à laquelle il n'est plus possible de casser la fibre :

$$L(t) = [L_0 - L_\infty] \exp(-k_f t) + L_\infty \quad (1-8)$$

Avec  $k_f$  : constante de rupture

Une variante du modèle est proposée pour tenir compte de plus de paramètres :

$$L(t) = [L_0 - L_\infty] \exp(-k_1 \phi \times \dot{\gamma}) + L_\infty \quad (1-9)$$

Avec  $k_1$  : constante de rupture

$\phi$  : Le taux de fibre

$\dot{\gamma}$  : Le taux de cisaillement

Ce modèle a été modifié par Inceoglu et al. [30] pour tenir compte de l'énergie mécanique spécifique EMS qui permet de prendre en compte les paramètres de mélange tel que le temps, la vitesse, le taux de fibres et la viscosité.

Le calcul de l'EMS s'effectue par la relation suivante:

$$EMS = \frac{P}{Q} \quad (1-10)$$

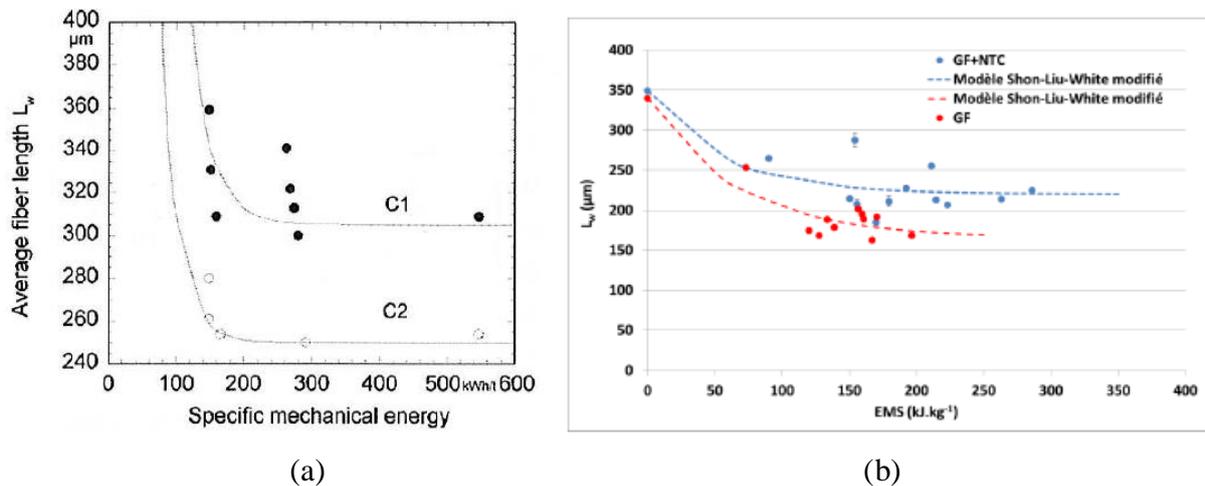
Avec  $P$  : la puissance mécanique du co-malaxeur

$Q$  : le débit massique

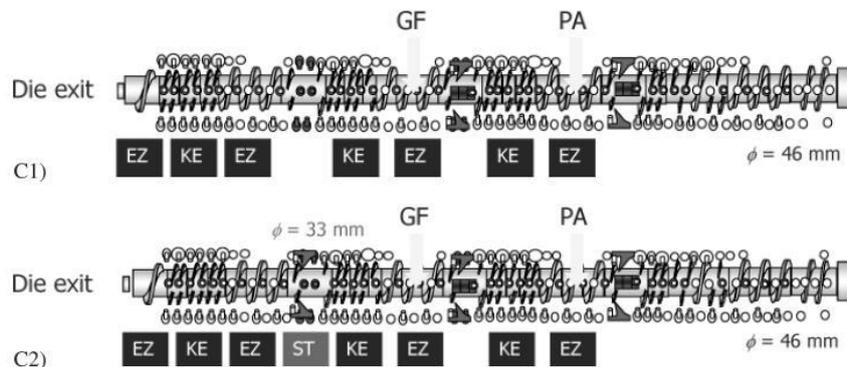
Le modèle devient donc :

$$L(t) = [L_0 - L_\infty] \exp(-k' EMS) + L_\infty \quad (1-11)$$

Les travaux de Ville et al. [31] sur un mélange PA avec 30% m de fibres de verre ainsi que ceux de Salinier [32] sur un mélange PEI/fibres de verres utilisent ce modèle pour le co-malaxeur et montrent une bonne corrélation avec les valeurs expérimentales de longueur de fibres (figure 1-28).



(a) Profil de vis de Ville et Al. : co-malaxeur BUSS PR46 (D=46mm L/D=15 régulation fourreau 230°C/ vis 210°C) :



(b) Profil de vis de A. Salinier: co-malaxeur BUSS MKS 30 (D=30mm, L/D : 17, régulation fourreau 390-400°C) :

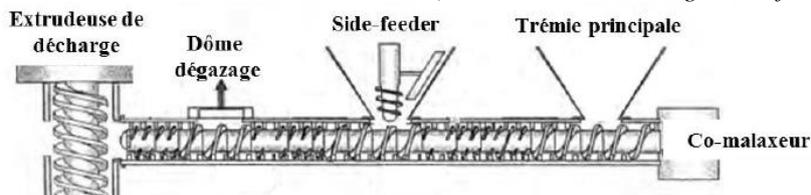


Figure 1-28 : Utilisation du modèle de Shon et Al. modifié (a) dans les travaux de Ville et Al. [31] (b) dans les travaux de Salinier [32](profils ci-dessus).

Ces travaux montrent l'influence du débit et de la vitesse de rotation sur la longueur des fibres. Dans les travaux de Ville, on peut voir que l'augmentation de la vitesse de rotation de la vis diminue la taille moyenne finale des fibres (figure 1-29). Par contre l'influence du débit reste

incertaine, sachant que le débit modifie le taux de remplissage et le temps de séjour. Les travaux de Salinier montrent que le débit et la vitesse de rotation n'influent que peu sur la taille moyenne finale des fibres (figure 1-30) mais l'étude est réalisée à partir d'un mélange maître contenant déjà des fibres très courtes.

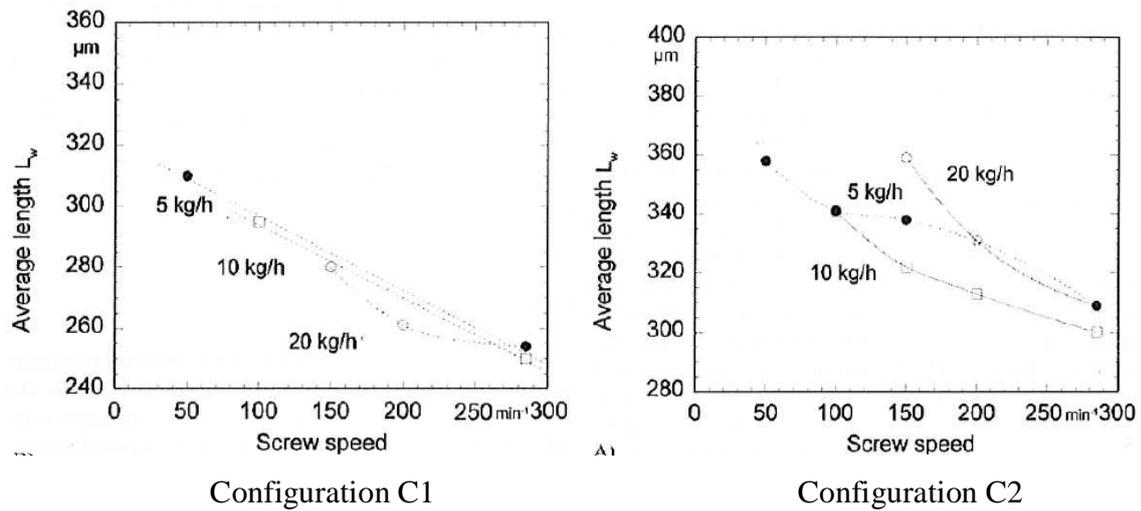


Figure 1-29 : Influence du débit et de la vitesse sur la taille moyenne des fibres dans les travaux de Ville et Al. [31].

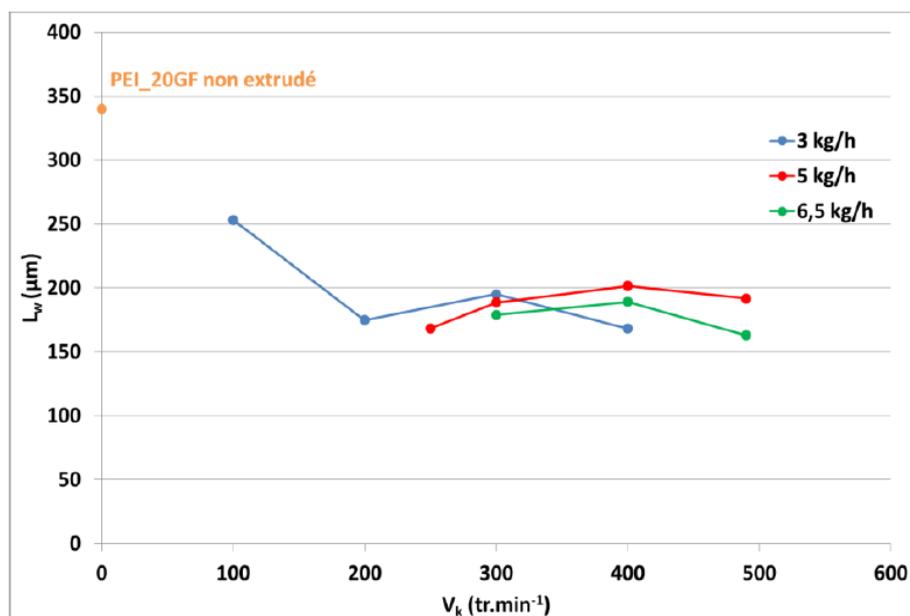


Figure 1-30 : Influence du débit et de la vitesse sur la taille moyenne des fibres dans les travaux de Salinier [32] (extrusion d'un mélange maître PEI/20% fibres de verre).

Salinier [32] a également travaillé sur les propriétés électriques pour des mélanges poly(éther imide)/nanotubes de carbone (PEI/NTC) dans un co-malaxeur (profil et conditions décrits précédemment figure 1-28). Comme pour les fibres, les formulations sont réalisées avec un mélange maître PEI/NTC. L'auteur exclut une dégradation de la matrice polymère avec l'augmentation de l'EMS mais souligne une dégradation de la longueur des NTC. La dégradation des NTC avec l'augmentation de l'EMS a apparemment pour effet de réduire la probabilité de formation du réseau percolant au sein de la matrice polymère donc de diminuer les propriétés électriques. Il semblerait que cette diminution s'effectue à partir d'une valeur d'EMS seuil correspondant à un rapport  $Q/V_k$  (figure 1-31).

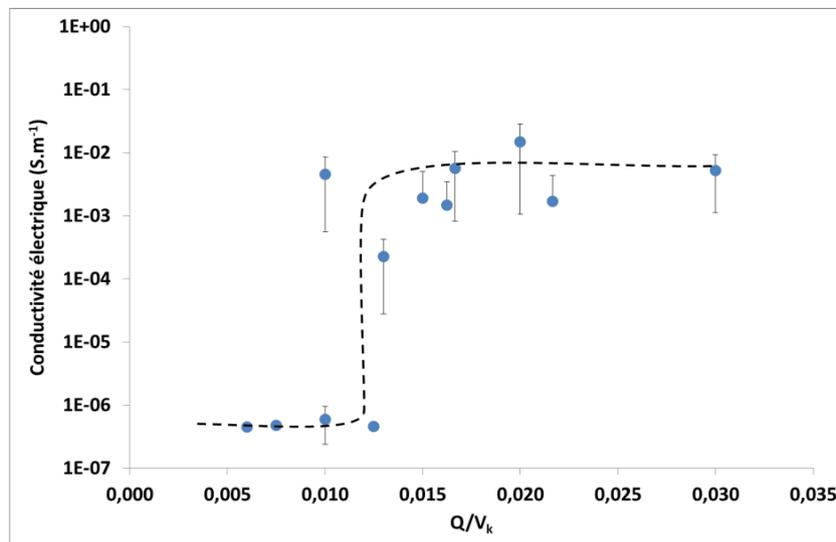


Figure 1-31 : Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites PEI/ 2% NTC en fonction du rapport  $Q/V_k$  (un  $Q/V_k$  faible représentant une EMS élevée) [32].

Ces résultats sont en accord avec ceux de Leboeuf [27], un temps de séjour court et des débits importants, sont favorables à l'obtention d'un réseau de NTC étendu et homogène. Cependant, l'influence de la vitesse de rotation de vis est moins claire (figure 32).

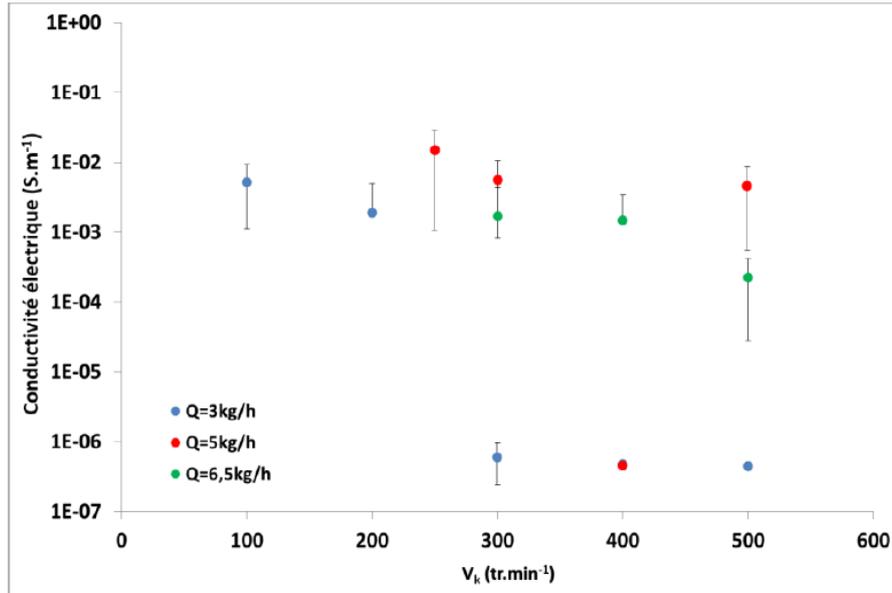


Figure 1-32 : Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites PEI/2%*m* NTC en fonction de la vitesse de vis  $V_k$  et du débit d'alimentation [32].

### I.2.C Taux de remplissage

Une mesure précise du taux de remplissage est difficile à obtenir pour un co-malaxeur malgré l'utilisation de fourreaux en demi-coquilles car à l'ouverture du fourreau, le polymère est encore fondu ou mou et colle au fourreau (voir figure 1-33). Il faut donc attendre le refroidissement mais l'ouverture du fourreau reste difficile car la matière solidifiée est alors bloquée par les doigts du fourreau.

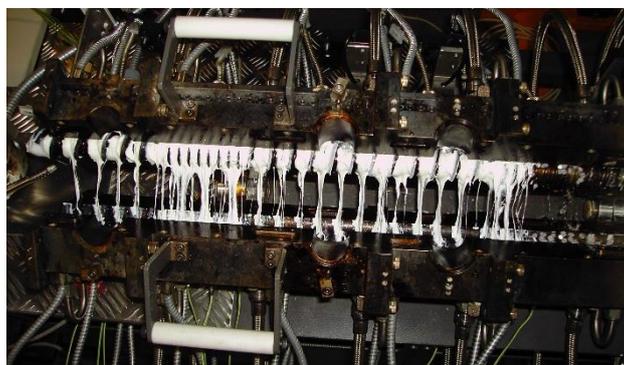
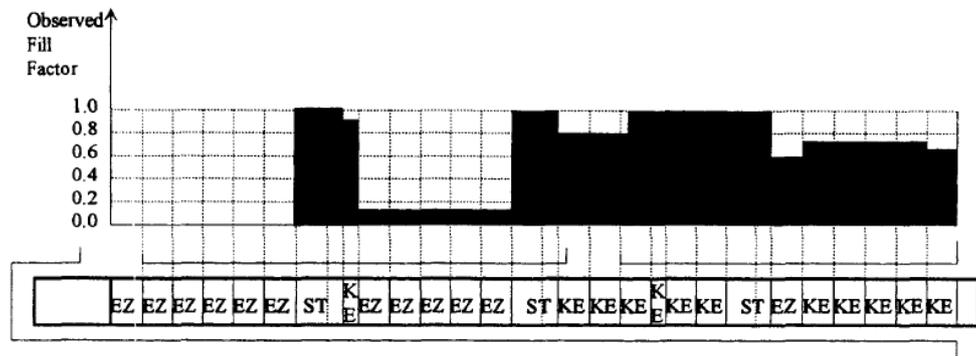


Figure 1-33 : Fourreau ouvert quand la matière est encore fondue.

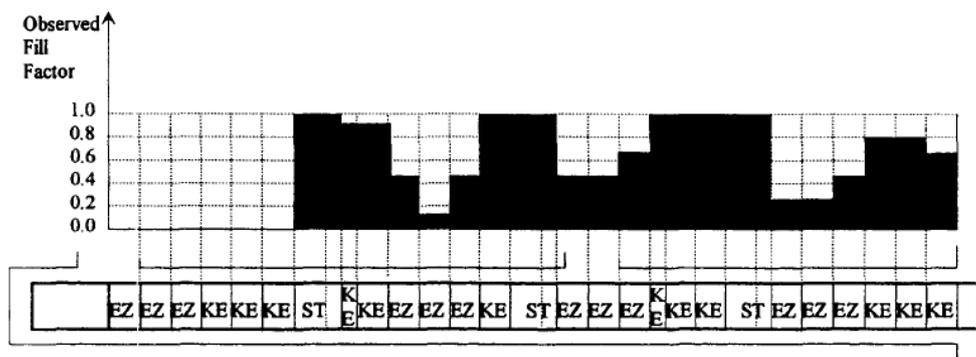
Néanmoins, cette méthode d'ouverture du fourreau et de détermination visuelle du taux de remplissage a été utilisée dans les travaux de Lyu et Al. [14] dont les profils et résultats sont

montrés figure 1-34. Les éléments de transport EZ apparaissent peu remplis et les éléments de mélange KN retiennent le polymère fondu. Les éléments avec bague de restriction ST permettent un taux de remplissage complet pour cet élément et ceux situés en amont.



Kneader RPM:130, Crosshead Screw RPM=25  
Q=2.9kg/hr

(a) Screw Configuration A



Kneader RPM:130, Crosshead Screw RPM:50  
Q=12kg/hr

(b) Screw Configuration B

Figure 1-34 : Profils de vis et taux de remplissage associés (co-malaxeur BUSS MDK-E46I, matière : polypropylène, régulation thermique : 200°C-1<sup>ère</sup> moitié de fourreau, 180°C-2<sup>ème</sup> moitié de fourreau, 150°C-vis) [14].

Elemans et al. [13] et Brito-Bazan [3] ont utilisé un fourreau transparent en Plexiglas. Ces études ont été réalisées avec des fluides newtoniens peu visqueux (huile paraffine ( $\eta=0,2$  Pa.s), huile de silicone ( $\eta=1$ Pa.s) et solution aqueuse de sirop de maïs de 82% ( $\eta=0,2$  Pa.s), ce qui induit des modes de remplissage différents. Grâce à ce fourreau transparent, Brito-Bazan a également mesuré la longueur de mélange via un traceur coloré tout le long du fourreau jusqu'à sa sortie (voir figure 1-35) avec une couleur de traceur mélangé différente de celle de la matrice. Le passage dans les éléments de mélange augmente cette longueur de mélange.

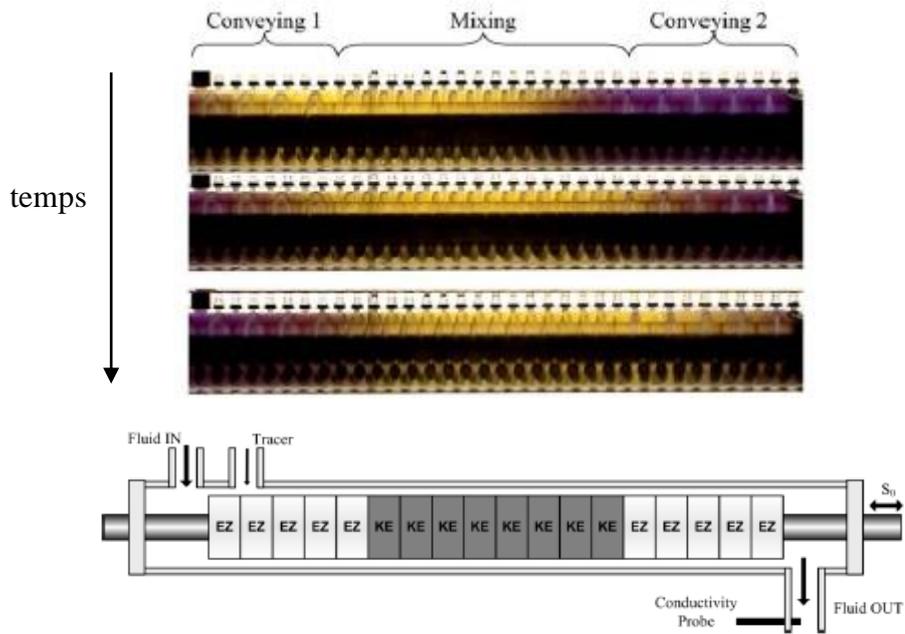


Figure 1-35 : Observation de la longueur de mélange d'un traceur coloré à travers un fourreau de co-malaxeur transparent [3]

## I.2.D Pression

Une des seules études (à la connaissance de l'auteur) sur la pression est celle d'Elemans et Meijer [13] qui ont utilisé des tubes en verre reliés au fourreau faisant office de manomètres pour mesurer les pressions et en déduire les gradients de pression (figure 1-36). La pression générée est de l'ordre de quelques bars (pour les fluides newtoniens précédemment cités ( $\eta=0,2-1\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) et l'augmentation de la pression se situe dans les éléments de mélange.

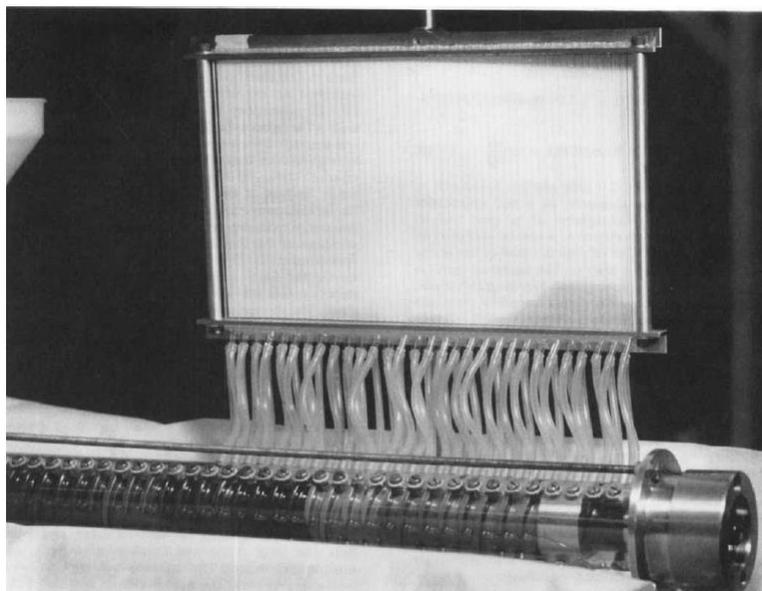


Figure 1-36 : Dispositif pour mesurer le gradient de pression le long du fourreau [13].

## I.2.E Température matière

Les travaux de Lyu et al. [14] portent sur la température de la matière le long du fourreau en fonction de la vitesse de vis (figure 1-37). L'auto-échauffement de la matière reste faible le long de la vis dans le cas du co-malaxeur. Cet auto-échauffement augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Au vu des courbes, il reste difficile d'attribuer aux éléments de mélange un auto-échauffement plus important qu'aux éléments de transport.

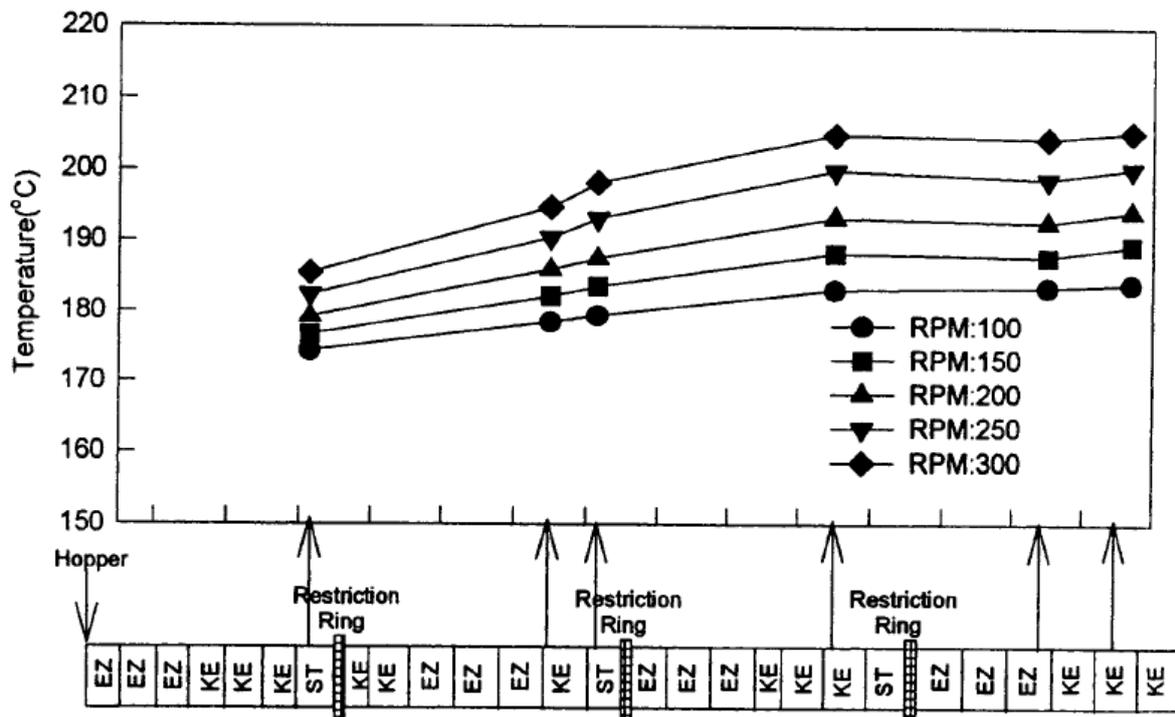


Figure 1-37 : Température matière le long du fourreau d'un co-malaxeur (co-malaxeur BUSS MDK-E46I, matière : polypropylène, régulation thermique : 200°C (première moitié de fourreau), 180°C (deuxième moitié de fourreau), 150°C (vis), débit 16.6kg/h) [14].

Les expériences indirectes parfois malheureuses tendent toutefois à montrer les influences des paramètres de fonctionnement sur la température matière. Ainsi pour la préparation de résine thermodurcissable phénol-formaldéhyde dans un co-malaxeur BUSS PR 200 [33], Kalyon et al. ont constaté un blocage de la machine lors de l'augmentation de la vitesse de vis. Ce blocage est attribué au durcissement de la résine à cause d'un auto-échauffement trop important. Troelstra [34] a réalisé la polymérisation d'acrylate avec un co-malaxeur BUSS PR46 et a comparé la valeur de température expérimentale avec celle qu'il a calculée théoriquement. Il constate que, négliger dans les calculs l'effet de gel (ou effet Trommsdorff), couramment

observé dans les polymérisations radicalaires en masse, permet de se rapprocher de la valeur expérimentale. Ceci est attribué par l'auteur au mélange que réalise le co-malaxeur, qui réduit les enchevêtrements et augmente la mobilité des chaînes. Stade [35] a rajouté des granulés dans la matière fondue, ce qui permet de réduire la température de la matière et ainsi d'éviter une dégradation de la matrice lors de la production de polybutylène téréphthalate/fibres de verre dans un co-malaxeur de diamètre de 200mm.

### I.2.F Etude de la fusion

La compréhension des mécanismes de fusion dans le co-malaxeur est importante pour la modélisation. La connaissance de la longueur de fusion est aussi techniquement importante car l'ajout d'additifs est préférable dans les zones où la matière est fondue. Une des premières expériences de ce genre a été réalisée par Jakopin [36] avec le profil et caractéristiques du co-malaxeur figure 1-38.

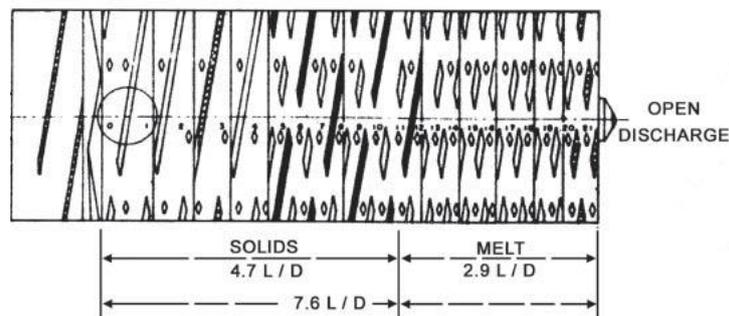


Figure 38 : Profil utilisé pour l'expérience de fusion de Jakopin [36] (Co-malaxeur PR140,  $D=140\text{mm}$   $L/D=7,6$ , matière : copolymère de styrène acrylonitrile (SAN), vitesse de rotation : 150rpm, débit 1600lb/hr, régulation thermique  $150^\circ\text{C}$  vis/fourreau).

Le profil compte 21 canaux, la zone de fusion commence au canal n°11 après une distance de 4,7D. Le co-malaxeur a été ouvert et le moulage de polymère récupéré (voir figure 1-39). Ce moulage met en évidence la transition d'un moulage de granulés solides dans le fondu (figure 1-39a) vers un polymère totalement fondu (figure 1-39b). On notera que les particules solides sont uniformément dispersées dans le fondu dans la zone de coexistence.



(a)



(b)

*Figure 1-39 : Squelette de matière récupéré après ouverture du fourreau [36]. (a) Canaux n°13,14 et 15 (situés après le début de la fusion) contenant encore des particules solides de SAN, (b) Canaux n°19,20,21 (situés à la fin de la vis) ne contenant plus ou peu de particules solides.*

Une étude plus récente et plus complète par Lyu et al. [14] s'est intéressée à l'influence de la vitesse et du débit sur cette zone de fusion, ainsi qu'à celle de la présence des doigts. Les résultats sont montrés figure 1-40. Malheureusement le taux de remplissage dans chaque élément en granulés ou en fondu n'est pas connu. On peut supposer que dans le cas où il n'y a pas de doigts, la zone est plus longue et décalée vers le début de la vis car le doigt qui participe à l'avancée de la matière n'est pas présent et affecte le remplissage et le cisaillement. Dans tous les cas, la fin de la fusion intervient dans un élément de mélange.

Matière	Débit (kg/h)	Vitesse de vis (rpm)	Présence de doigts	Profil de vis							
				KE	KE	KE	KE	KE	KE	ST	
PEBD	0,64	100	oui								
PEBD	1,92	100	oui								
PEBD	1,39	50	oui								
PEBD	1,39	100	oui								
PEBD	1,39	200	oui								
Matière	Débit (kg/h)	Vitesse de vis (rpm)	Présence de doigts	EZ	EZ	EZ	KE	KE	KE	ST	
PEBD	0,64	100	oui								
PEBD	1,92	100	oui								
PEBD	11,4	100	oui								
PEBD	1,39	50	oui								
PEBD	1,39	100	oui								
PEBD	1,39	200	oui								
PEBD	1,39	100	non								
PEBD	1,39	200	non								
Matière	Débit (kg/h)	Vitesse de vis (rpm)	Présence de doigts	EZ	EZ	EZ	KE	KE	KE	ST	
PP	0,64	100	oui								
PP	1,92	100	oui								
PP	11,4	100	oui								
PP	0,64	100	non								
PP	1,39	100	non								
PP	1,39	50	oui								
PP	1,39	100	oui								
PP	1,39	200	oui								

Légende :

 : Introduction des granulés       : Transition solide/fondu (fusion

 : Polymère totalement fondu       : Bague de restriction

Figure 1-40 : Expériences de fusion (co-malaxeur BUSS MDK-E46I, matière 1 : LDPE (polyéthylène basse densité), régulation thermique associée 90°C vis/150°C fourreau ; matière 2 : PP (polypropylène), régulation thermique associée 150°C vis/200°C fourreau) [14].

### **I.3 Etat de l'art sur les travaux relatifs à la modélisation du co-malaxeur**

Cette partie est consacrée aux tentatives de modélisation du co-malaxeur en corrélation éventuelle avec les essais pour modéliser la machine. Les différents types de modélisation seront exposés pour chaque travail et les limites des modèles et paramètres pris en compte seront aussi indiqués.

#### **I.3.A Considérations générales**

On distingue deux types de modélisation, numérique issue de la mécanique des fluides (MFN) et analytiques. La MFN (ou CFD en anglais pour Computational Fluid Dynamics) consiste à modéliser les écoulements de manière numérique en utilisant différentes méthodes pour la résolution des équations d'Euler ou de Navier-Stokes par exemple. Ces méthodes basées sur des maillages peuvent être :

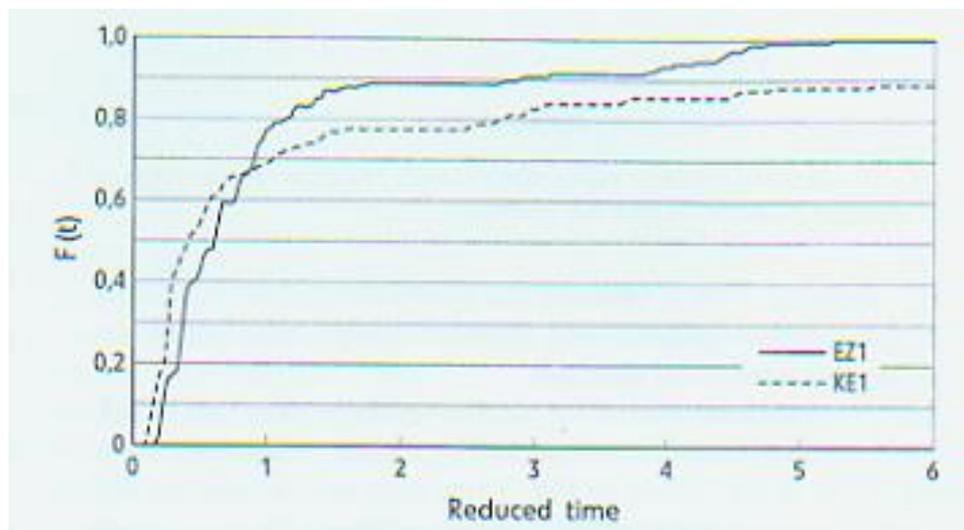
- la méthode des éléments finis (FEM en anglais),
- la méthode des volumes finis (FEV en anglais),
- la méthode FAN (Flow Analysis Network), méthode avec maillage en 2D.

Les modèles analytiques quant à eux ne nécessitent pas de maillage et sont entièrement décrits à l'aide d'équations mathématiques représentant les caractéristiques physiques, mécaniques, thermiques, ou du matériau par exemple.

#### **I.3.B Mécanique des Fluides Numériques**

Les premières modélisations par MFN du co-malaxeur furent réalisées par Booy et Kafka [37]. La simulation par FEM décrit l'écoulement dans un co-malaxeur en se concentrant dans la zone où un doigt de co-malaxeur passe entre deux ailettes. Pour ce modèle, il est considéré un fluide newtonien dans des conditions isothermes. Les résultats révèlent les séparations de flux et les réorientations de l'écoulement chaque fois qu'un picot passe entre les deux ailettes. Des travaux similaires ont été produits par Brzoskowski et al. [38-39] en utilisant la méthode de simulation FAN considérant les mêmes zones et conditions. Ils arrivent aux mêmes conclusions que Booy et Kafka et précisent aussi que les doigts ont plus d'effet sur le flux avant quand ils « ferment » le chenal. Nous pouvons aussi citer des travaux précurseurs réalisés par Erwin et al. [40] qui s'étaient intéressés à l'effet d'un picot qui passerait au milieu d'un chenal de mono-vis, en simulant la déformation d'une interface par un modèle numérique 2D. Plus récemment, Mehranpour et Al [41] ont calculé par FEM, les champs de vitesse dans un élément de transport

pour un fluide newtonien en condition isotherme en tenant compte du mouvement oscillatoire de la vis mais sans la présence des doigts. Ils soulignent que la capacité de mélangeage du co-malaxeur provient du mouvement oscillatoire de la vis, celui-ci provoquant un changement périodique de la distribution des taux de cisaillement et des champs de vitesse. Les auteurs ont effectués les mêmes simulations sur un élément de mélange [42]. Comme pour l'élément de transport, le mouvement oscillatoire est essentiel, mais l'ampleur du cisaillement au milieu du chenal ne semble pas assez fort pour mélanger, d'où l'importance des doigts. A partir de ces champs de vitesse, ils ont simulé des particules imaginaires se mouvant dans ces deux types d'éléments (transport et mélange), pour prédire la DTS pour un élément unique ou une série de trois [43]. La DTS cumulée  $F(t)$  pour chaque élément en fonction du temps réduit est présentée figure 1-41. La DTS est plus étroite pour l'élément EZ que pour l'élément KN.



*Figure 1-41 : DTS cumulée  $F(t)$  simulée pour chaque élément en fonction du temps réduit par Mehranpour et al. [43]*

Les mêmes auteurs [44], à partir de ces mêmes méthodes, ont tentés de prédire la DTS pour une vis de 6 éléments grâce à un modèle «cluster» qui considère que les particules qui sortent d'un élément sont comptées comme données d'entrée pour le suivant. Les résultats sont présentés figure 1-42 et selon les auteurs, il y a un bon accord entre les modèles théoriques et l'expérimental.

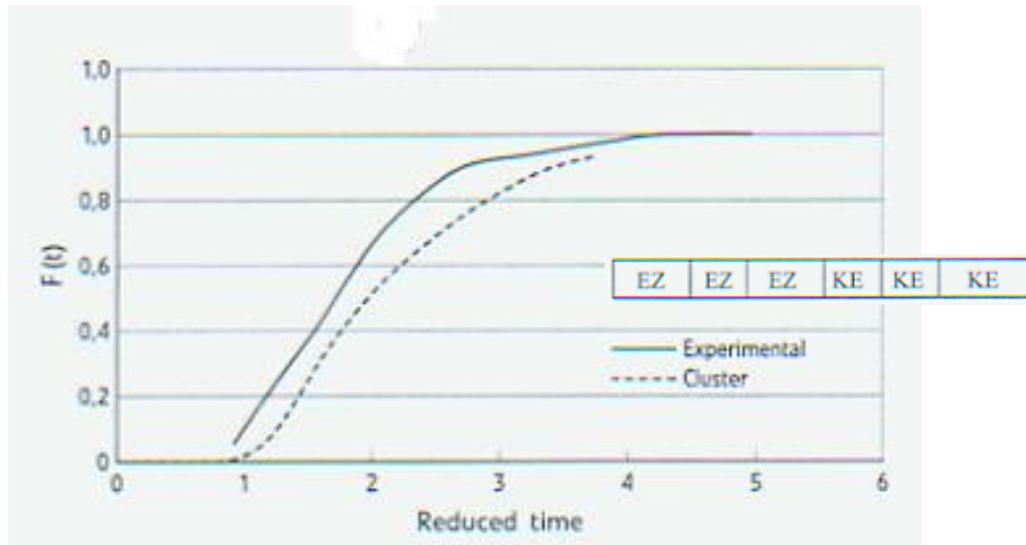


Figure 1-42 : DTS cumulées  $F(t)$  simulée et expérimentale en fonction du temps réduit pour une vis composée de 3 éléments de transport suivi de 3 éléments de mélange Mehranpour et al. [44]

Bi et al. [45] ont aussi réalisé une étude de modélisation de la DTS dans les éléments principaux du co-malaxeur (EZ, KE et ST) par FEM. Un fluide newtonien, incompressible dans des conditions isothermes a été pris en compte, de même que l'oscillation de la vis et la présence des doigts sur le fourreau. Les résultats de la simulation montrent que pour chaque élément, le temps moyen diminue si la vitesse de la vis ou le débit augmente. La viscosité du produit et les doigts n'auraient qu'un effet négligeable sur la DTS. Pour modéliser la DTS globale, ils ont utilisé une technique de convolution. La simulation a été comparée avec des résultats expérimentaux de DTS réalisés avec du LDPE comme matrice. L'erreur entre les résultats expérimentaux et ceux théoriques est de l'ordre de 20%, ce qui est normal compte tenu des nombreuses hypothèses simplificatrices pour cette simulation. A la connaissance de l'auteur, Maria Magdalena Brito-Bazan [3] a proposé la simulation de l'écoulement dans un co-malaxeur la plus aboutie. Cette simulation numérique a été réalisée avec une méthode d'éléments finis et le modèle tient compte du mouvement oscillatoire et des doigts sur le fourreau. La simulation a été réalisée pour une solution newtonienne et est confrontée aux résultats expérimentaux via les mesures de DTS et de pression. Cette dernière a été mesurée en utilisant des manomètres à tubes ouverts placés près de l'entrée et à la sortie du système. La solution newtonienne utilisée est un sirop de maïs dilué à 82% en poids (de viscosité de 0,2Pa.s et de densité 1,27). Ces travaux ont généré de nombreux résultats dont une partie sera présentée ci-après. La pression le long de la vis (figure 1-43), la pression reste constante pour les éléments KE et la majorité

de la pression est développée par les éléments EZ. Les courbes caractéristiques expérimentales, débit en fonction de la perte de charge, sont en accord avec la simulation comme le montre la figure 1-44.

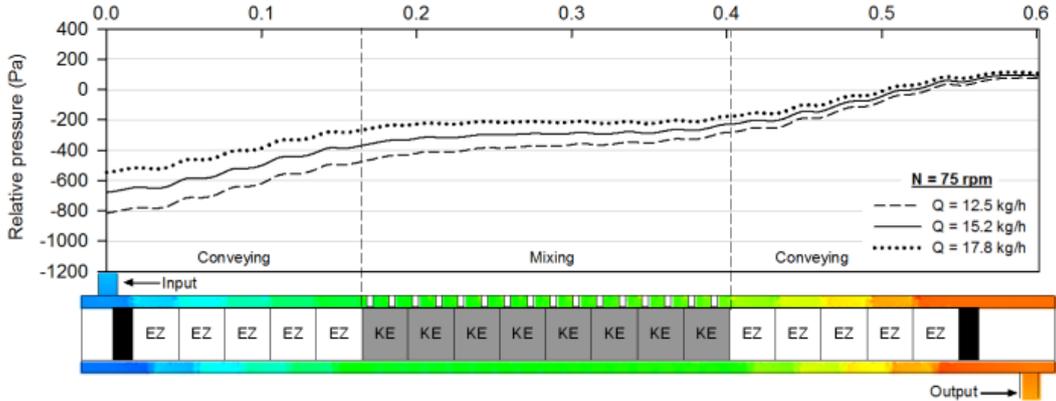


Figure 1-43 : Simulation de la pression le long du fourreau en fonction du débit [3].

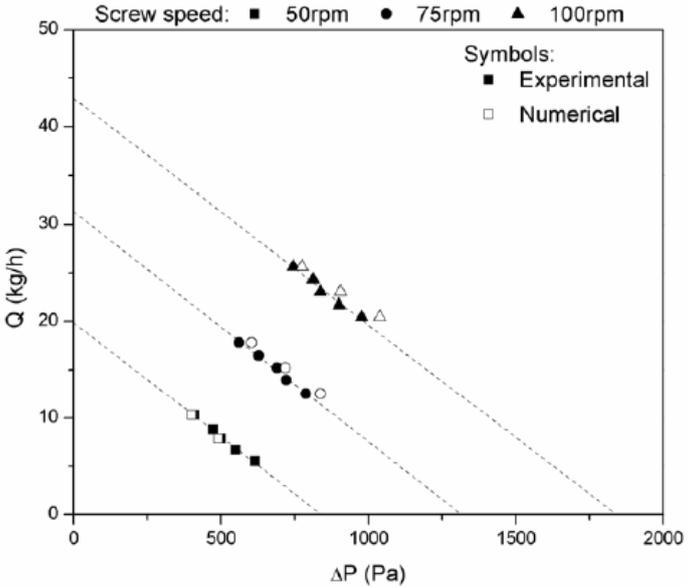


Figure 1-44 : Courbes caractéristiques débits en fonction de la perte de charge pour les différentes conditions opératoires [3].

Les champs de vitesse dans un élément de mélange sont présentés figure 1-45. L'écoulement est divisé et recombinaé d'un chenal à l'autre quand le doigt est situé entre les bords tranchants des ailettes ce qui permet un flux de retour et donc un mélange distributif. De même, l'écoulement est perturbé lorsque le doigt passe entre les ailettes. Quand il n'y pas de doigt, l'écoulement reste inchangé.

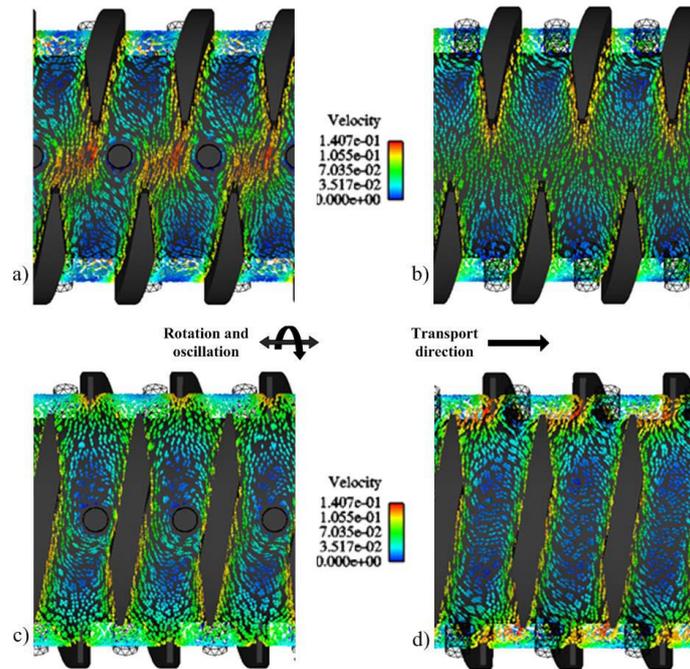


Figure 1-45 : Simulation des champs de vitesse dans l'élément de mélange [3]

Une partie de ce travail est aussi consacrée à l'analyse de l'effet d'un élément KE et d'un élément EZ sur le coefficient d'efficacité extensionnel  $\alpha$ , la caractérisation du taux de cisaillement et la distribution des particules, dans le but d'évaluer la capacité du mélange dispersif à l'intérieur du co-malaxeur. Le coefficient d'efficacité extensionnelle  $\alpha$  défini par Manas-Zlocower [46] est censé quantifier les composantes des écoulements élongationnels et rotationnels dans les champs de vitesse :

$$\alpha = \frac{\|\underline{\dot{\gamma}}\|}{\|\underline{\dot{\gamma}}\| + \|\underline{\omega}\|} \quad (1.12)$$

Avec  $\|\underline{\dot{\gamma}}\|$  est la norme du tenseur taux de déformation  
 $\|\underline{\omega}\|$  est la norme du tenseur de vorticité

La comparaison avec une mono-vis pour les courbes débit-perte de charge adimensionnelles est donnée figure 1-46. Les résultats pour le taux de cisaillement moyen et le coefficient d'extension moyen sont présentés figure 1-47.

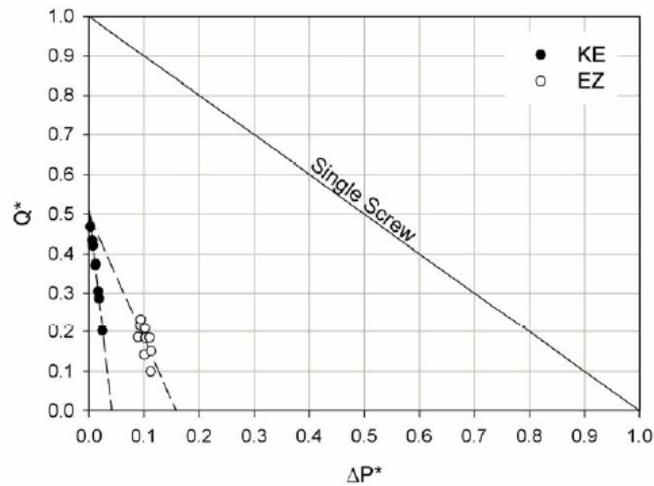


Figure 1-46 : Courbes caractéristiques débits en fonction de la perte de charge pour l'élément de mélange et de transport d'un co-malaxeur comparé à un élément de mono-vis [3].

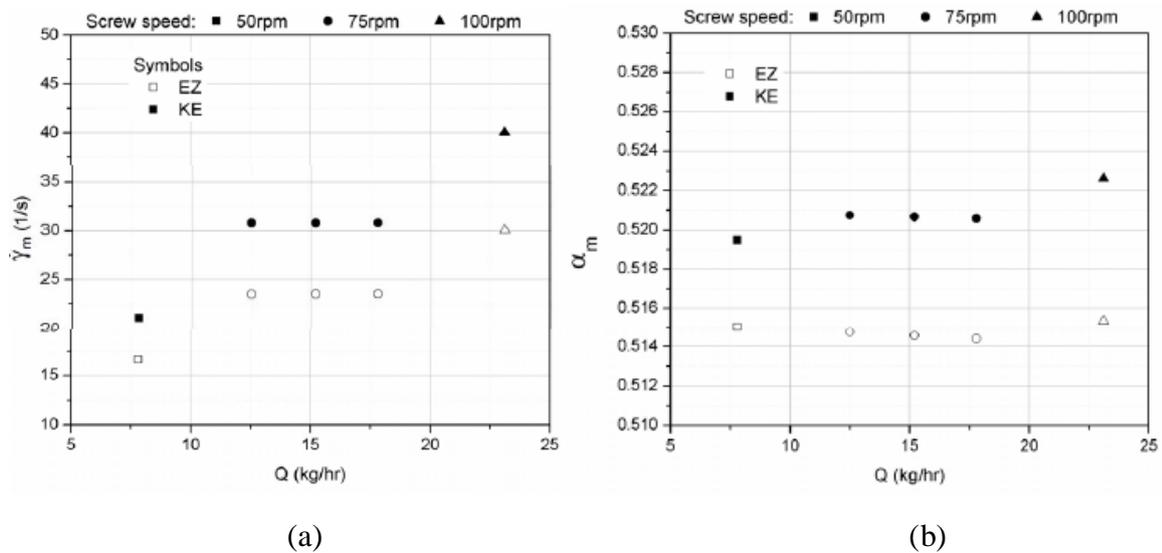


Figure 1-47 : Taux de cisaillement moyen (a) et coefficient d'efficacité extensionnelle moyen (b) pour les différents éléments de vis, débits et vitesses de rotation de la vis [3].

Le coefficient  $\alpha$  est plus faible pour l'élément EZ que pour celui de type KE et le taux de cisaillement moyen est plus élevé pour l'élément KE que pour un élément EZ. Ainsi, l'élément de mélange provoque donc la division et la recombinaison de l'écoulement dans les chenaux, mais favorise aussi l'écoulement extensionnel.

### I.3.C Modèles analytiques

Un des premiers modèles analytiques proposés fut celui de Elemans & Meijer [13]. Ce modèle, développé à partir des équations analogues à la bi-vis, tient compte des doigts, des ailettes mais pas de l'oscillation de la vis. Le modèle est proposé pour un fluide newtonien dans des conditions isothermes et est également étendu pour des conditions non-newtoniennes et non isothermes. Il permet d'obtenir les courbes caractéristiques débit-perte de charge, les longueurs de remplissage de la vis, ainsi que les DTS pour différents types d'éléments. Les résultats montrent que les éléments de transport offrent une meilleure capacité de pompage que les éléments de mélange. Les longueurs de remplissage diminuent quand la vitesse de vis augmente. Le modèle note que les doigts de mélange n'ont pas d'effets significatifs sur le pompage et le remplissage contrairement à la géométrie des éléments, et notamment des ailettes. Enfin les résultats sont confrontés aux tests expérimentaux avec des fluides newtoniens utilisés comme matrice (huile de silicone à  $\eta=1\text{Pa}\cdot\text{s}$  et de paraffine à  $\eta=0,2\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

Le modèle analytique proposé Lyu et White [47] tient compte du mouvement oscillatoire de la vis, des ailettes, d'un produit newtonien et de l'interaction avec la vis de décharge, pour obtenir les courbes caractéristiques débit-perte de charge pour chaque élément (EZ, KE, et ST avec bague) et ainsi calculer les profils de pression et de remplissage le long de la vis. Cette étude ne tient cependant pas compte des doigts. L'élément EZ présente une meilleure capacité de pompage que le KN qui, lui-même, est meilleur que le l'élément ST. Tous les résultats (remplissage, pression...) sont présentés en fonction des mouvements « aller » et « retour » de la vis. Ils ont étendu le modèle pour un produit non-newtonien [48] en tenant compte des mêmes paramètres que précédemment. Ce modèle est aussi comparé à une simulation numérique FAN. La capacité de pompage est plus faible pour un fluide non-newtonien que pour un fluide newtonien et la simulation numérique prédit des valeurs de celle-ci plus faible que pour le modèle analytique. Ceci est attribué à la prise en compte des écoulements transverses dans la simulation numérique. Le modèle a ensuite été étendu pour l'étude de modélisation à un fluide newtonien dans des conditions non-isothermes [49]. Le modèle prévoit que la température du polymère fondu augmente le long du co-malaxeur. La température et le taux de remplissage mesurés expérimentalement sont comparés à ceux de la simulation (figure 1-48 et 1-49) et on constate l'augmentation de la température pour chaque élément figure 1-50. Toujours pour développer un modèle analytique plus complet, ces mêmes auteurs ont poussé la modélisation en considérant un fluide viscoélastique linéaire [50], un fluide non-newtonien en condition non-

isotherme [51], et un comportement viscoélastique non linéaire [52], en simulant les mêmes paramètres que précédemment et comparant les différents modèles entre eux.

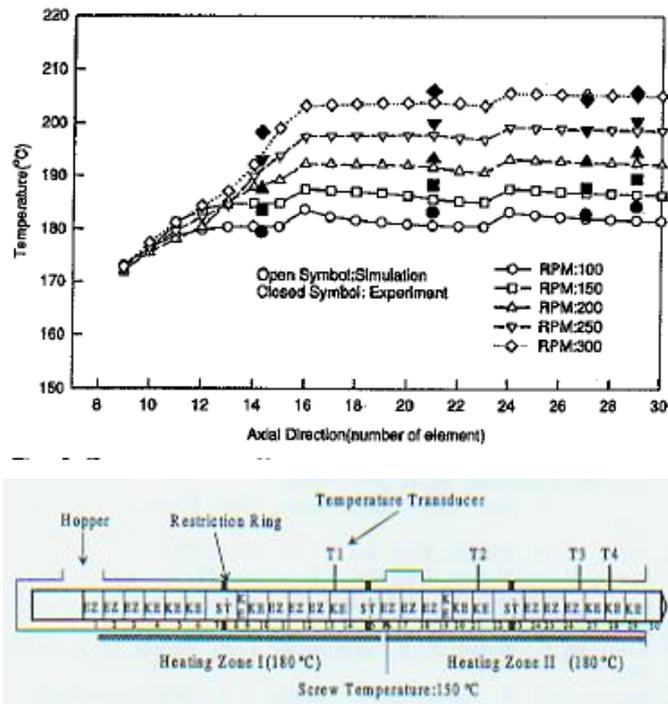


Figure 1-48 : Température expérimentale et théorique en fonction de la vitesse de rotation ( $Q=5.77\text{cm}^3/\text{s}$ , matière : polypropylène) [49].

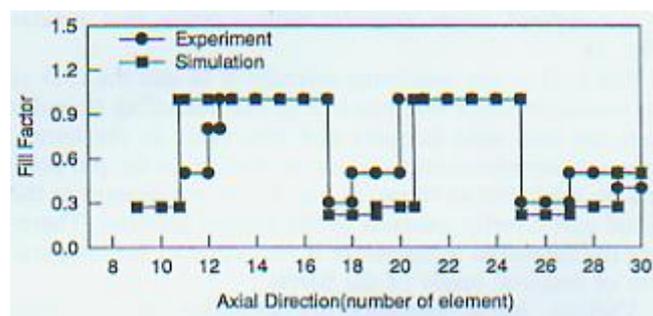


Figure 1-49 : Taux de remplissage expérimental et théorique ( $Q=5.77\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $V_k=220\text{rpm}$ , matière : polypropylène) [49].

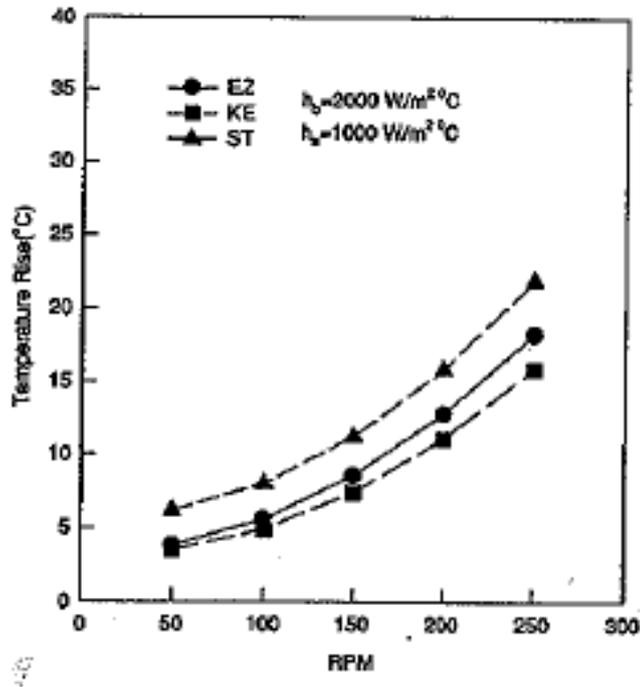


Figure 1-50 : Augmentation théorique de la température par élément en fonction de la vitesse de rotation ( $Q=5.77\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $T=170^\circ\text{C}$ , matière : polypropylène) [49].

A partir des travaux de Lyu et White, Mehranpour et Al [53] ont voulu simuler le temps de résidence pour un élément de mélange et pour un élément de malaxage, pour un fluide newtonien, en tenant compte du mouvement oscillatoire, mais sans la présence des doigts. Il obtiennent des profils de vitesse en fonction de la profondeur du chenal et de la DTS cumulée  $F(t)$  pour chaque élément en fonction du temps réduit qui reste très similaire pour les deux éléments. Hace [54] a aussi repris les travaux de Lyu et White dans une optique de «facteur d'échelle» entre un co-malaxeur de diamètre 46 et 200mm. Il retrouve des tendances similaires aux résultats des publications évoquées précédemment. Cependant, on peut s'interroger sur le fait qu'il trouve par exemple un temps de résidence moyen plus court pour un élément de mélange que pour un élément de transport.



## Chapitre II : Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, il sera premièrement décrit les différents co-malaxeurs utilisés lors de ces travaux de thèse, leurs profils, leurs caractéristiques et l'instrumentation associée qui a permis d'effectuer les différentes mesures pour l'étude, entre autres, de la distribution des temps de séjours, de la température matière et de la pression filière. Il s'ensuivra une deuxième partie décrivant pour chaque mesure la méthode d'analyse correspondante. Enfin, une partie sera consacrée aux différents matériaux et formulations utilisés pour ces travaux.

### II.1 Appareil et instrumentation

#### II.1.A Le co-malaxeur BUSS MK30

##### II.1.A.i Caractéristiques générales

Le co-malaxeur BUSS MK30 (voir figure 2-1) installé dans le laboratoire IMP est un appareil de diamètre de vis  $D=30\text{mm}$  et de longueur  $L=17D$ . Il dispose d'une armoire pupitre permettant de régler la vitesse de la vis ainsi que la régulation thermique des différentes zones de l'appareil. Un doseur gravimétrique Schenck permet d'introduire la matière dans le premier puits d'alimentation, un deuxième puits est présent pour introduire les traceurs ou additifs. Un troisième puits en aval est également accessible sur le fourreau et un quatrième pour le dégazage mais ce dernier a été rebouché dans nos études. Le co-malaxeur peut être équipé d'une filière circulaire démontable de 4mm de diamètre et de longueur  $L=4\text{mm}$  en sortie.

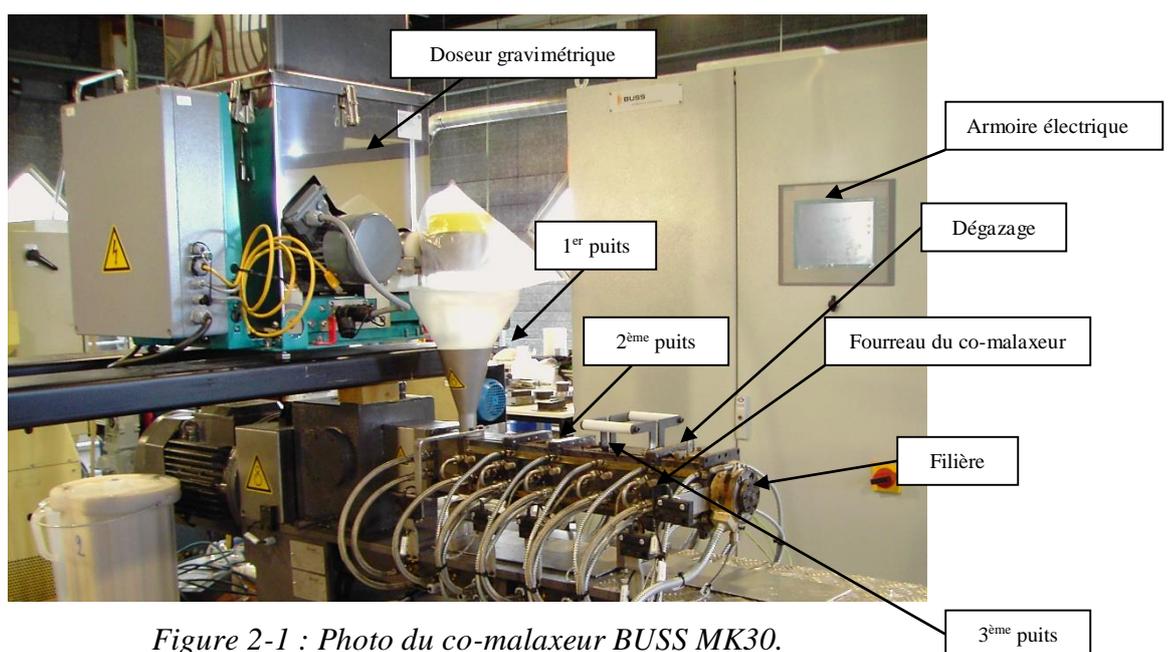


Figure 2-1 : Photo du co-malaxeur BUSS MK30.

Les caractéristiques du moteur de l'appareil sont :

- Puissance : 7,5kW
- Cos  $\varphi$  : 0,81
- Fréquence : 50Hz
- Tension : 400V
- Intensité : 14,9 A
- Vitesse de vis maximale : 500rpm

Le fourreau de l'appareil est présenté figure 2-2. Le schéma indique la localisation des emplacements de doigts, des puits, ainsi que les emplacements permettant la mise en place de bagues, au nombre de quatre. En ce qui concerne la régulation thermique de l'appareil, le fourreau est régulé par un chauffage électrique en cinq zones comme montré sur la figure. La filière, si elle est présente, peut être également régulée comme une sixième zone. En raison de la petite taille de la vis, celle-ci n'est pas régulée contrairement aux co-malaxeurs de diamètre supérieur. Pour simplifier les conditions opératoires dans les chapitres résultats, on définira  $T_{\text{rég1}}$  la température de régulation de la zone 1 et  $T_{\text{rég2-5}}$ , la température de régulation de la zone 2 jusqu'à la zone 5, plus éventuellement celle de la filière. Les possibilités de localisation des bagues de restriction et donc des éléments correspondants RR, sont limitées. Lors du montage d'un nouveau profil, il faut tenir compte de la longueur des éléments de vis pour que ces éléments concordent avec le fourreau. La présence de puits soustrait des emplacements de doigts et il sera ainsi peu avisé d'installer, à cet endroit, un bloc de mélange sur la vis.

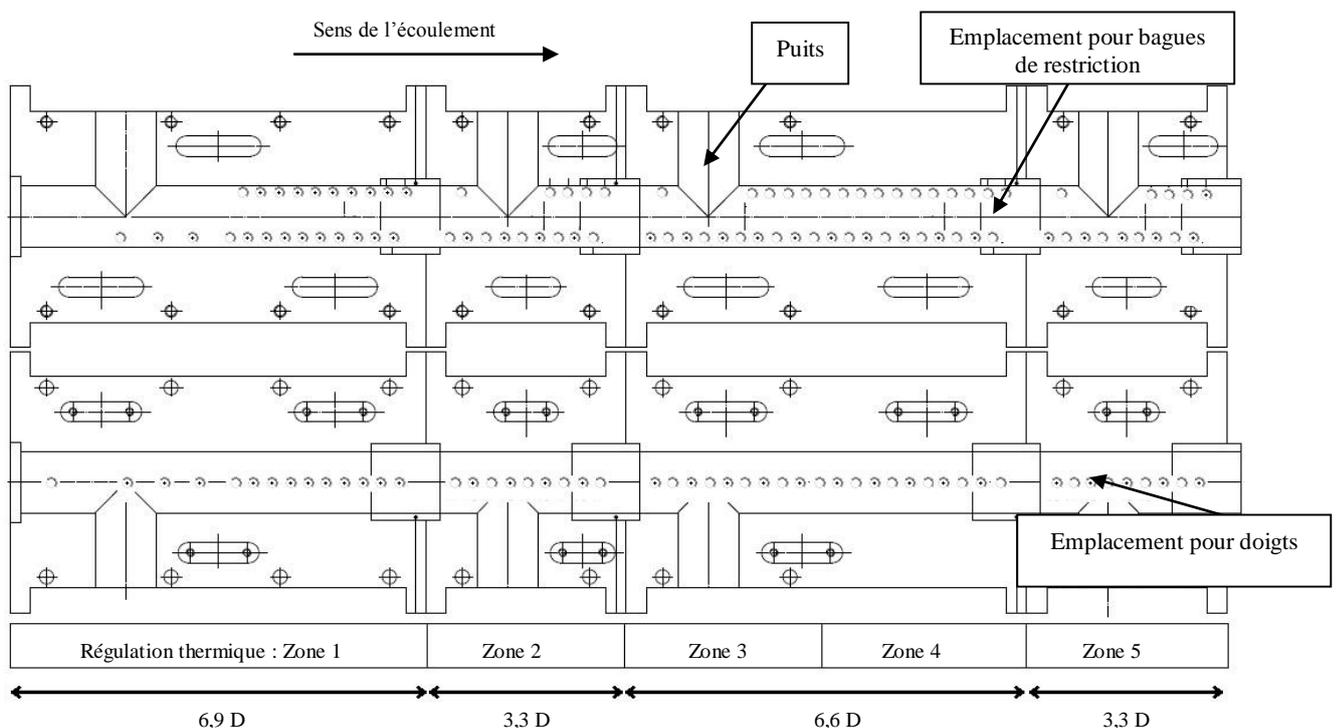


Figure 2-2 : Schéma du fourreau du co-malaxeur BUSS MK30.

### *II.1.A.ii Origine des profils de ces travaux*

La figure 2-3 présente des profils de vis et le tableau 2-1 donne les caractéristiques des éléments relatifs à cette thèse pour ce co-malaxeur. Les schémas des profils de vis sont réalisés grâce à un fichier Excel créé pour le co-malaxeur MK30 et permet aussi de connaître le type de doigts à mettre en place sur le fourreau. Les profils A et B sont des montages modèles proposés par le fournisseur de l'appareil et correspondant à deux utilisations : une configuration pour le polypropylène (PP) et une pour le polychlorure de vinyle (PVC). Malheureusement, il n'est pas donné plus d'informations sur la justification de ces profils par rapport au matériau. Le profil C a été monté au démarrage de la machine par le fournisseur, avec les éléments disponibles et a servi aux tests exploratoires. Cependant, ce profil ne permet pas d'avoir le deuxième élément RR avec bague de restriction à l'emplacement de la bague, soulignant l'importance d'avoir des éléments ½KN de 9mm au lieu de 18mm ou encore des éléments EZ de 27 mm au lieu de 18 mm, pour pouvoir ajuster le profil de vis. Le profil D a servi à la première campagne de tests et correspondait à la recherche d'un profil de référence, présentant des caractéristiques communes avec ceux des partenaires industriels. Ce profil a été optimisé en profil E qui est donc le profil de référence, avec 2 zones de mélanges composées des mêmes éléments de vis. Le premier élément RR dispose d'une bague de restriction de 24mm et le deuxième, une bague de 22mm. Une optimisation du débit maximum a été réalisée en remplaçant dans la première zone les doigts par des doigts de demi-hauteur pour les éléments de transport et en allongeant la zone de transport. La modification du profil a conduit à une augmentation du débit maximum de 80% environ à toutes les vitesses de vis (figure 2-4). L'utilisation des éléments de transport et des doigts s'avère impérative pour favoriser le débit. Les ½ doigts permettent de privilégier la fonction transport en conservant une activité de mélange nécessaire à la fusion. Il est aussi utile de préciser que sur ce type de machine, il convient de travailler préférentiellement avec des poudres car des granulés rigides peuvent entraîner des casses de doigts rédhibitoires au fonctionnement de la machine.



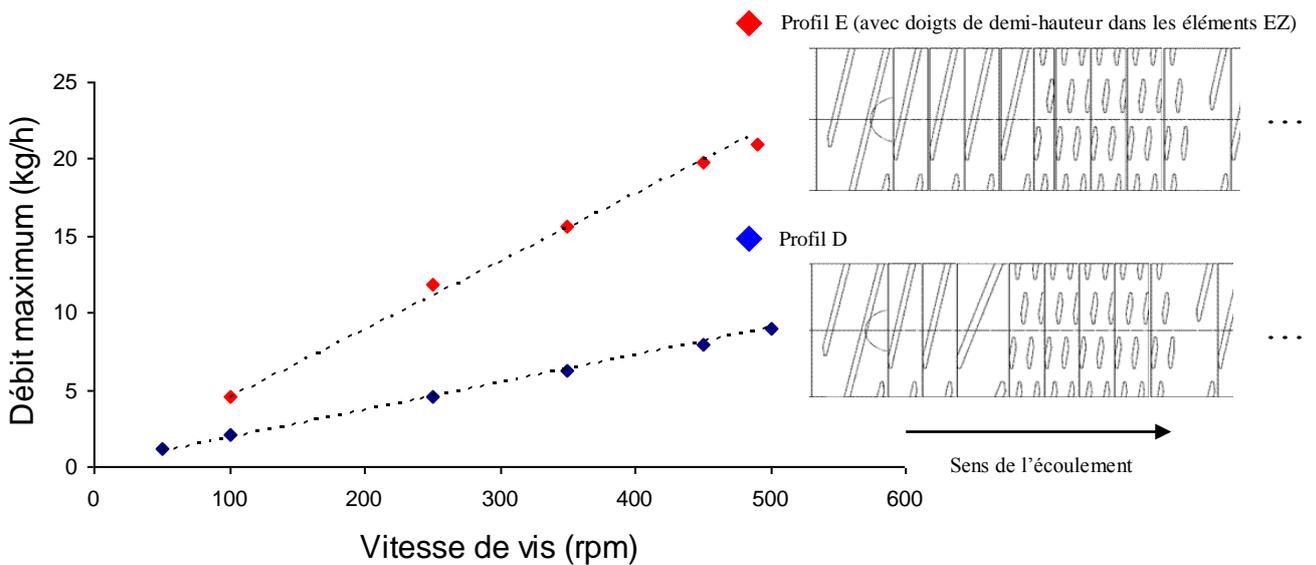


Figure 2-4 : Débit maximum en fonction de la vitesse de vis pour différents profils du co-malaxeur MK30.

### II.1.A.iii Instrumentation

Le co-malaxeur MK30 a été équipé de thermocouples pour mesurer la température matière. Ces thermocouples de diamètre 1 mm sont situés aux travers de doigts creux pour être au contact de la matière (voir figure 2-5). Il est nécessaire que l'extrémité du thermocouple dépasse légèrement du doigt pour mesurer la température du polymère. Si le thermocouple n'est pas suffisamment fixé, la matière repousse le thermocouple à l'intérieur du doigt, qui mesure dès lors la température de régulation du fourreau. Ainsi cinq thermocouples ont été placés le long du fourreau, préférentiellement dans les zones de mélanges où les éléments de vis sont essentiellement remplis (voir figure 2-6).

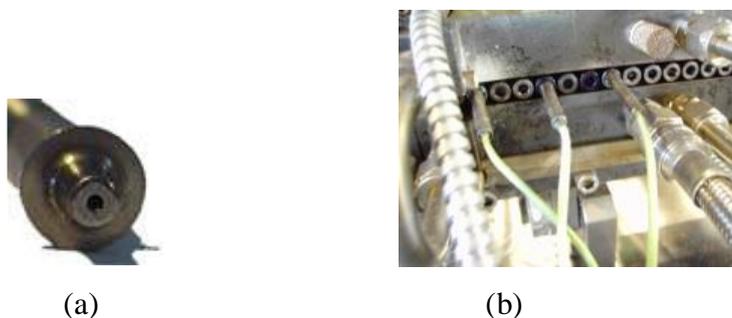


Figure 2-5 : (a) Doigt creux, (b) Thermocouples mis en place sur le fourreau au travers des doigts.





(a)

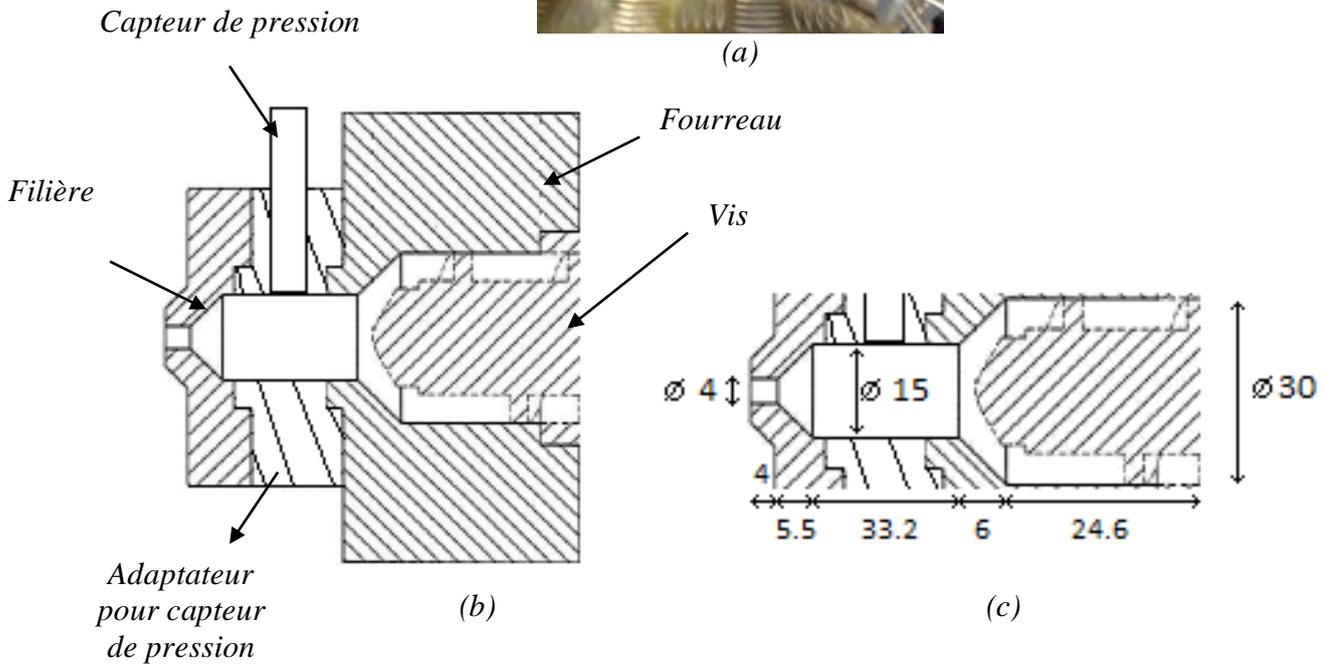


Figure 2-8 : (a) Photo de la filière avec l'adaptateur de capteur de pression, (b) Schéma du dispositif, (c) Côtes dans cette zone de l'appareil.

## II.1.B Co-malaxeur BUSS PR46

### II.1.B.i Caractéristiques générales

Le PR46 est un co-malaxeur de diamètre de vis  $D=46\text{mm}$  et de longueur  $11D$ , installé sur le site Gerflor de Tarare. Cette taille permet une régulation complète fourreau et vis en température ce qui n'est pas le cas pour les tailles  $D < 46\text{mm}$ . La régulation est faite par circulation d'huile pour cet appareil et la vis forée sur son axe permet le passage du fluide. Le profil et fourreau utilisés sont représentés figure 2-9. Les caractéristiques de ces éléments sont données dans le tableau 2-2.

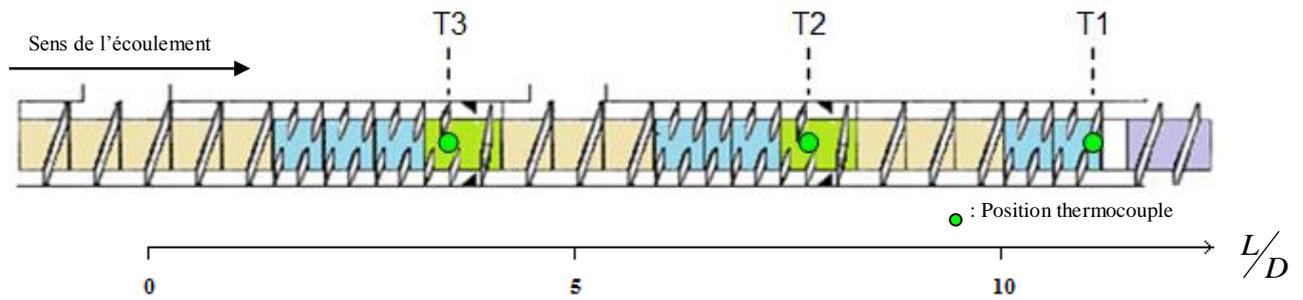


Figure 2-9 : Profil de vis pour le co-malaxeur PR46.

Nom des éléments	Abbréviation	Schéma	Longueur (mm)
Élément de transport	EZ		27
Élément de mélange	KN		27 (ou 13.5 pour un 1/2KN)
Élément adapté pour bague de restriction	RR		40,5
Élément de fin	AE		46

Tableau 2-2 : Caractéristiques des éléments de vis pour le co-malaxeur PR46.

### II.1.B.ii Instrumentation

La technique des thermocouples aux travers des doigts a pu être transposée sur cet appareil. Cependant en aval, il est conçu pour un raccordement à un extrudeur mono-vis et ne dispose donc pas de filière en sortie de machine. La matière sort du co-malaxeur sous forme de boulettes. Il n'y a donc pas de mesure de pression filière et le spectro-colorimètre précédent n'a pu être utilisé pour des mesures en temps réel.

## II.2 Méthodes d'analyse

### II.2.A Distribution des temps de séjour (DTS)

Pour tous les tests de distribution des temps de séjour, 1 g de mélange maître rouge à base de polyoléfine, provenant de la société *Ampacet* a été utilisé comme une impulsion de traceur sous la forme d'un sachet. Des tests préliminaires ont été effectués pour vérifier que le traceur ne changeait pas significativement la rhéologie du mélange. Pour le co-malaxeur PR46, les échantillons sortant du fourreau ont été prélevés sous forme de boulettes (voir figure 2-10a). Connaissant le débit d'extrusion et la masse des échantillons, les prélèvements ont pu être reliés à un temps pour la construction de la DTS. Pour un meilleur signal colorimétrique, les échantillons ont été chauffés en étuve jusqu'au ramollissement, pour avoir une surface lisse. Ils ont ensuite été analysés par un spectrophotomètre *CR221*® de chez *Minolta* en mesurant la valeur de *a* dans le système de couleur Lab. Pour le co-malaxeur MK30, l'acquisition a été faite en ligne via l'acquisition du signal rouge dans le système RVB. Le signal doit être moyenné en raison du débit pulsé induit pour le mouvement oscillatoire de la vis. Pour atténuer celui-ci, le jonc sortant par la filière (voir figure 2-10b) est tiré par un tapis revêtu de téflon. Cela permet aussi de fixer la zone de mesure face au colorimètre. Pour chaque mesure de la couleur, la courbe de DTS est ensuite normalisée pour que l'aire soit égale à 1.



(a)



(b)

Figure 2-10 : (a) Échantillons prélevés à la sortie du co-malaxeur PR46 sans filière; (b) Échantillons prélevés à la sortie du co-malaxeur MK30 avec filière.

Les essais n'ont pas montré de trainée significative pour les DTS et ainsi elles ont pu être modélisées par les équations provenant de la modélisation d'une série de réacteurs continus parfaitement agités (cette modélisation sera décrite en détail dans le chapitre 5) décrivant la fonction DTS,  $E(t)$ , par l'équation 2-1 :

$$E(t) = \frac{1}{(J-1)!} \left(\frac{J}{\tau}\right)^J t^{(J-1)} \exp\left(-\frac{Jt}{\tau}\right) \quad (2-1)$$

Avec  $\tau$  : le temps de résidence moyen

$J$  : le nombre de réacteurs élémentaires

Un exemple de cette modélisation est présenté figure 2-11 en utilisant  $J=10$  et  $\tau=78$ s sur une DTS expérimentale réalisée avec un débit de 3.5kg/h et une vitesse de 350rpm dans le co-malaxeur MK30. Afin de simplifier la lecture, dans le reste du manuscrit, seules les courbes de DTS modélisées seront présentées quand les points expérimentaux ne seront pas nécessaires.

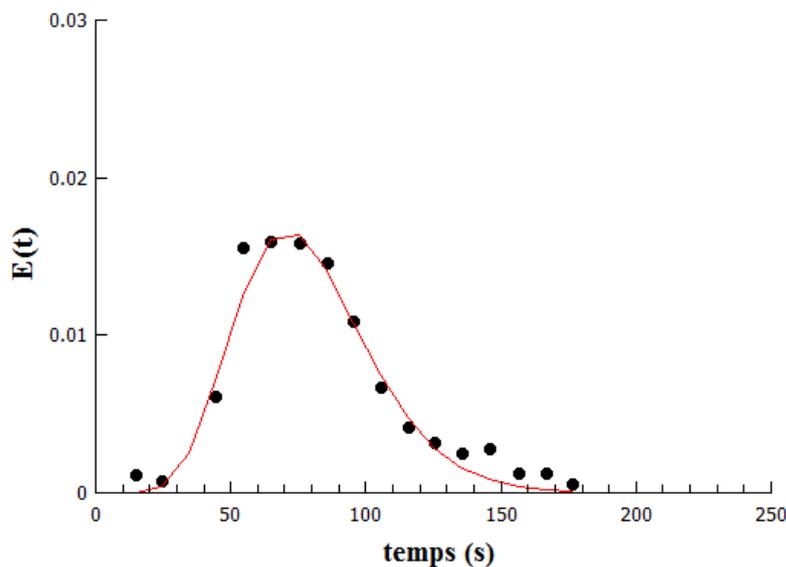


Figure 2-11 : Exemple de points expérimentaux pour la DTS ( $Q=3.5$ kg/h,  $V=350$ rpm, co-malaxeur MK30) et modélisation (courbe en rouge) via l'équation d'une série de réacteurs continus parfaitement agités avec  $J=10$  et  $\tau=79$ .

## II.2.B Température Matière et pression filière

Les thermocouples sont reliés à une centrale d'acquisition Graphtec GL220 et les différentes températures matière sont ainsi mesurées en temps réel. Après stabilisation du signal, celui-ci

est moyenné. Le capteur de pression au niveau de la filière est également relié à cette centrale d'acquisition et le signal est aussi moyenné. Cependant, dans ce dernier cas, le signal fluctue comme attendu en raison du mouvement de va-et-vient de la vis (voir figure 2-12). L'amplitude du signal n'a pas pu être corrélée avec les différentes conditions opératoires.

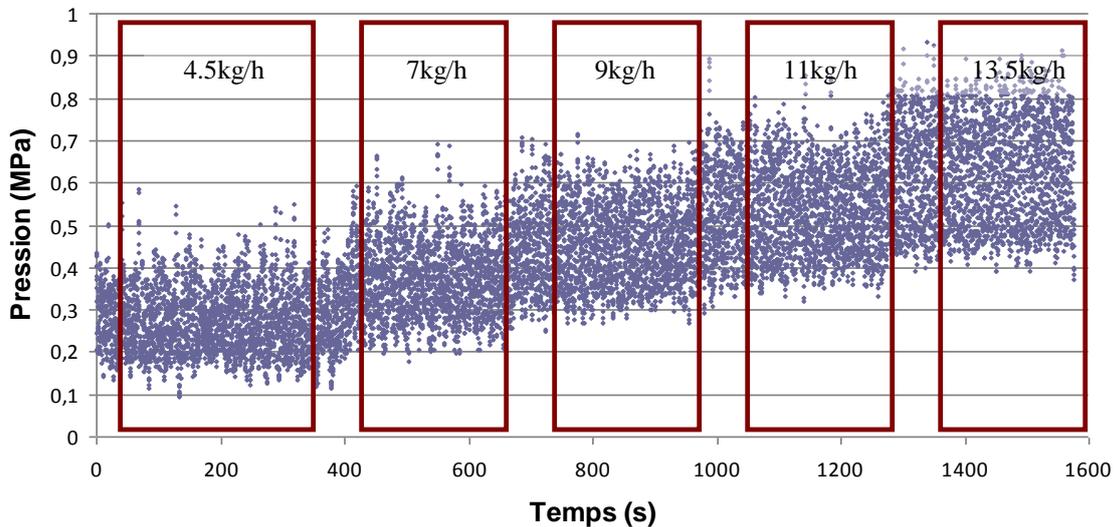


Figure 2-12 : Exemple de mesure de la pression filière pour différents débits sur le co-malaxeur MK30 (polypropylène, vitesse de vis=450rpm).

### II.2.C Energie Mécanique Spécifique

L'acquisition de la puissance via l'automate de l'armoire électrique nous permet de calculer l'énergie mécanique spécifique EMS pour chaque test via la formule suivante :

$$EMS(kJ / kg) = \frac{P_{cor}}{Q} \quad (2-2)$$

Avec  $P_{cor}$  : la puissance corrigée

$Q$  : le débit

La puissance corrigée s'obtient en soustrayant à la puissance mécanique de la machine, la puissance obtenue à vide pour la même vitesse de vis. Cette puissance à vide est présentée figure 2-13. Le signal fluctue également en raison du mouvement de va-et-vient de la vis.

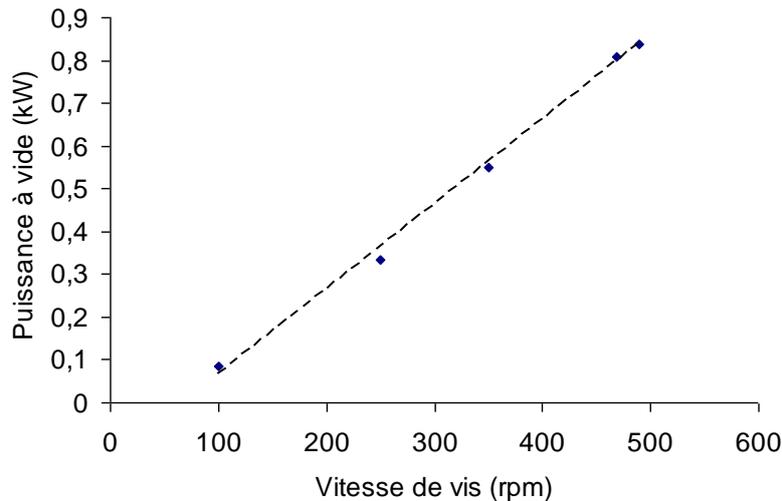


Figure 2-13 : Puissance du malaxeur MK30 tournant à vide en fonction de la vitesse de vis (équation de la droite :  $y=0.0020x-0.1322$ ,  $R^2=0.9963$ ).

## II.2.D Taux de remplissage

La mesure du taux de remplissage dans un co-malaxeur n'est pas simple à réaliser. En raison des températures requises pour la mise en œuvre des polymères, la mise en place d'un fourreau transparent pour évaluer rapidement le taux de remplissage, par exemple en Plexiglas, n'est pas possible. Par conséquent, le fourreau doit être ouvert et cette opération reste difficile car en fonction de la rigidité de la matière, les doigts peuvent empêcher l'ouverture du fourreau. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour l'étude du taux de remplissage. Dans tous les cas, il convient d'attendre que le fourreau soit suffisamment refroidi pour, qu'à l'ouverture, la matière reste sur la vis. La température ne doit pas être trop basse sinon l'ouverture peut devenir impossible. Ensuite, le taux de remplissage par élément a été déterminé visuellement en prenant des photos de la vis, en estimant la fraction de filet rempli (voir figure 2-14). Cette méthode a été utilisée sur les deux types de co-malaxeur. En raison de sa plus grande taille, une méthode différente a également pu être appliquée au co-malaxeur PR46. Elle consiste à récupérer la carcasse de matière sur la vis et la découper par éléments. Le remplissage par éléments est retrouvé en pesant la matière. Une comparaison de ces deux méthodes sur un exemple est montrée figure 2-15.



Figure 2-14 : Fourreau ouvert pour détermination du taux de remplissage.

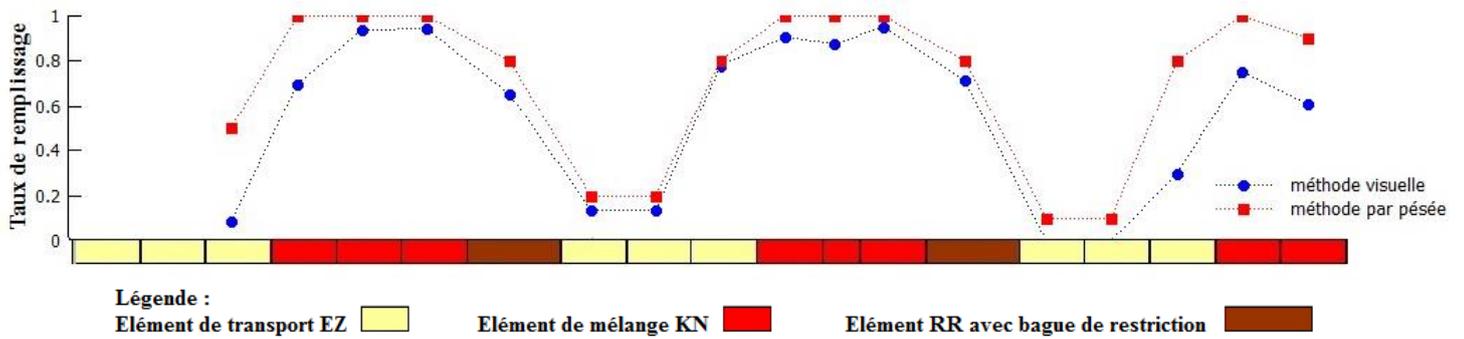


Figure 2-15 : Comparaison entre les taux de remplissage déterminés visuellement et par pesée le long de la vis pour le co-malaxeur PR46 à 100rpm et 10kg/h (matière : PVC).

### II.2.E Détermination de la gélification du PVC

Comme le co-malaxeur est très utilisé pour le PVC, le chapitre VII s'intéresse à la gélification de ce matériau. La gélification peut être déterminée de façon qualitative et quantitative. La méthode qualitative consiste à étudier le gonflement et l'aspect des échantillons de PVC après immersion dans l'acétone. Selon la norme ASTM D2152 [55], le PVC gélifié, gonfle lorsqu'il est immergé dans l'acétone (voir exemple figure 2-16).

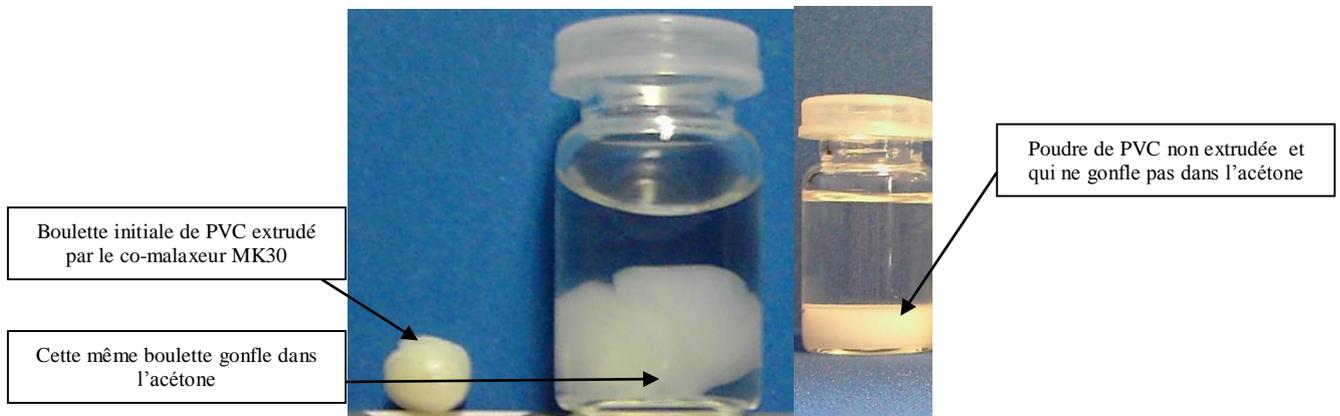


Figure 2-16 : Exemples de gonflement du PVC via immersion dans l'acétone.

La méthode quantitative proposée dans la littérature [56-57], permet de déterminer le taux de gélification Tx par la relation 2-3 avec les aires obtenues en DSC relatives à la fusion des cristaux (figure 2-17) :

$$Tx = \frac{A_A}{A_A + A_B} \quad (2-3)$$

Avec  $A_A$  : aire du pic A

$A_B$  : aire du pic B

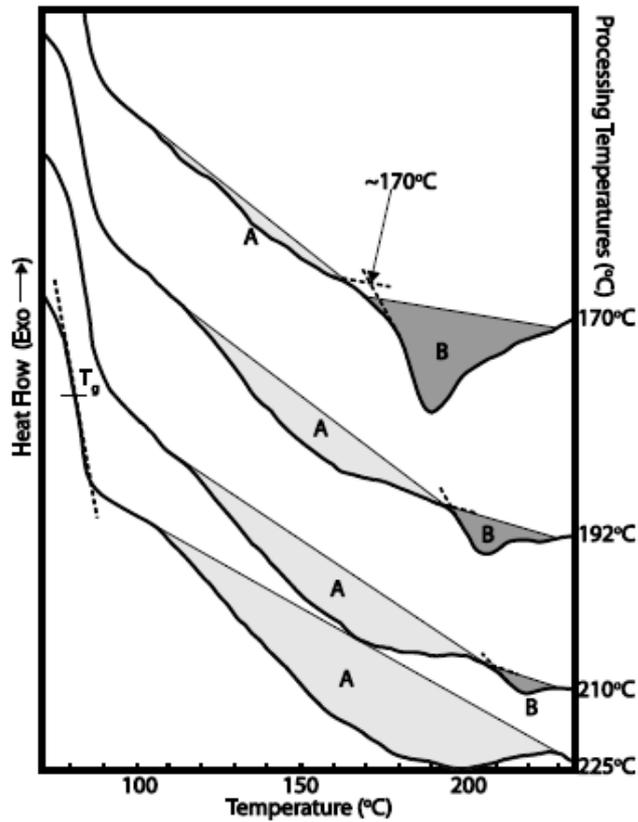


Figure 3 – DSC thermograms of PVC samples manufactured at various temperatures.

Figure 2-17 : Courbes DSC obtenues pour des échantillons de PVC conditionnés à différentes températures [56].

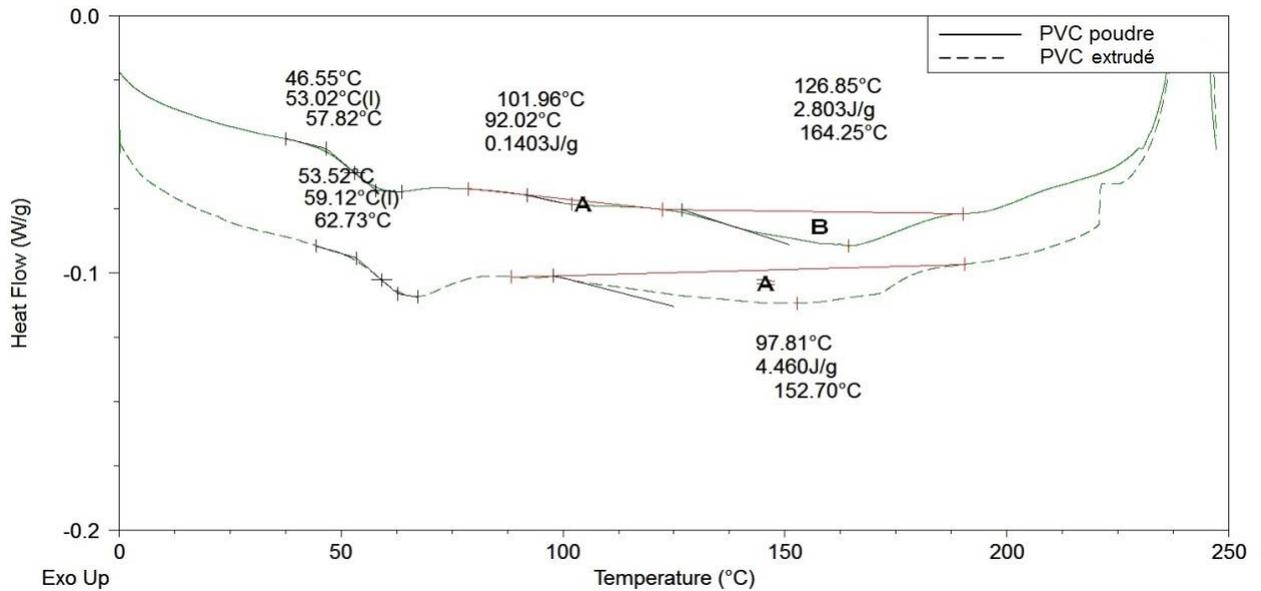


Figure 2-18 : Exemple typique de courbes DSC obtenues pour une formulation plastifiée de PVC non extrudée et extrudée dans le co-malaxeur MK30.

L'exemple de résultats de la courbe 2-18 a été obtenu pour une poudre de PVC native et sur un échantillon extrudé au co-malaxeur. Deux pics sont observables pour le polymère de départ, le premier à 100°C correspond à la fusion du PVC gélifié, le second à 165°C à la fusion des cristallites de PVC non gélifié.

## II.2.F Etude de la dispersion via l'incorporation de fibres de verre

Pour étudier les contraintes à l'intérieur du co-malaxeur, des mélanges polypropylène avec 5% m de fibres de verre ont été réalisés à différents débits et vitesses (voir partie II.3 Matières et formulations). Le fourreau a été ouvert et des échantillons ont été prélevés le long de la vis aux points indiqués sur la figure 2-19.

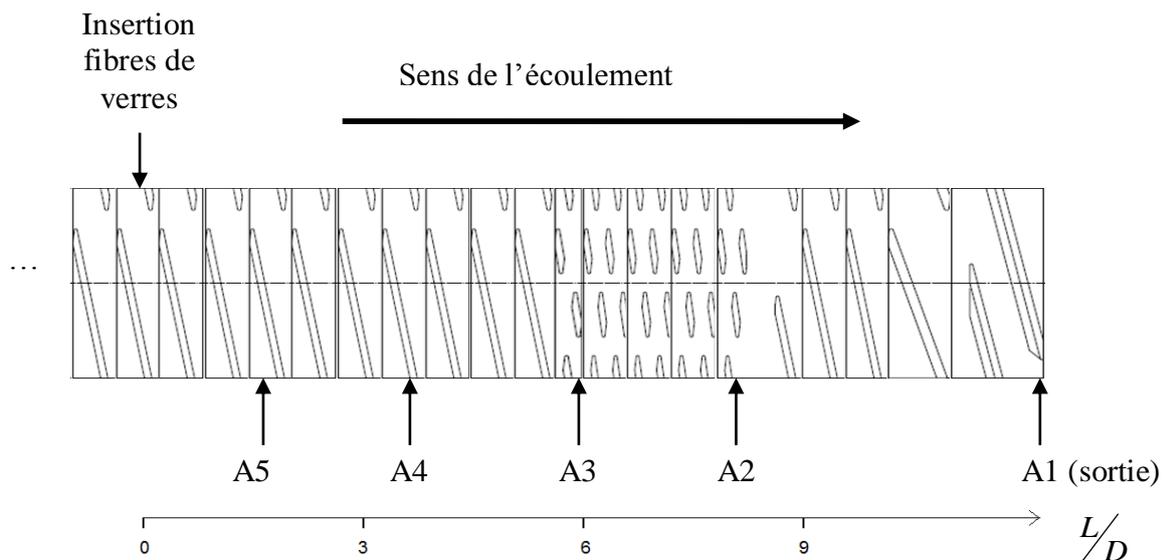


Figure 2-19 : Localisation des prélèvements sur la vis pour le co-malaxeur MK30, partie du profil de référence.

Ces prélèvements sont ensuite calcinés à 650°C pendant une heure pour récupérer les fibres de verre. Ces dernières ont été analysées au microscope et la taille moyenne des fibres de chaque échantillon a été déterminée manuellement, taille de l'ordre du millimètre (200-300 fibres par échantillons).

## II.2.G Test exploratoire : masse volumique de la matière en sortie

Des bulles ont été observées dans le polymère à la sortie du co-malaxeur PR46 sans filière. Afin d'évaluer la variation de masse volumique, des échantillons de volumes conséquents sous forme d'amas de matière ont été récupérés pour le co-malaxeur PR 46. Ces morceaux, une fois refroidis, ont été usinés par fraisage en parallélépipède, pour relier le volume de l'échantillon au poids et ainsi calculer la masse volumique.

## II.3 Matières et formulations

Cette partie présente les différents matériaux et formulations utilisés dans cette thèse et notamment leur comportement rhéologique et les caractéristiques nécessaires pour la modélisation. Les courbes d'écoulement ont été réalisées dans une gamme de température relative aux conditions d'extrusion, avec l'hypothèse de non-glissement et en appliquant la loi de Cox-Merz. Le polypropylène a été choisi comme polymère de référence, du fait de sa stabilité thermique et de sa simplicité rhéologique, pour l'étude des phénomènes régissant l'appareil. Les tendances observées seront comparées avec des types de formulation utilisés par les partenaires industriels du projet : formulation plastifiée de PVC, ou encore mélange PEBD/EVA fortement chargé en TriHydrate d'aluminium (ATH).

### II.3.A Polypropylènes

Quatre polypropylènes de distribution de masses molaires différentes ont été étudiés pour évaluer l'effet de la viscosité. Les polymères sont stabilisés thermiquement. La rhéologie des quatre différents polypropylènes est présentée figure 2-20 et leurs caractéristiques dans le tableau 2-3. Les données MFR (Melt Flow Rate) sont celles fournies par les producteurs. La viscosité newtonienne  $\eta_0$  a été déterminée à partir des courbes expérimentales en utilisant la loi standard de Carreau-Yasuda. Les masses molaires ont été obtenues par chromatographie d'exclusion stérique à haute température (150°C) avec du 1,2,4trichlorobenzène comme solvant. Le PP-A (de référence SABIC® 500P) a servi dans la majorité des études, les autres PP (B à D), de plus faibles masses molaires, ont permis d'étudier l'impact de la viscosité (voir chapitre 4). La rhéologie des polymères a été mesurée en mode dynamique dans le domaine linéaire en utilisant une géométrie plan/plan avec un rhéomètre *MCR301 Anton Paar Physica*.

Nom	Référence	Melt Flow Rate* (g/10min)	$\eta_0$ (Pa.s) à 200°C	Energie d'activation (kJ/mol) à 200°C	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	IP
PP-A	SABIC® 500P	3	13200	36,7	92	353	3,8
PP-B	INEOS® 100ga9	9	3200	54,5	47	323	6,9
PP-C	INEOS® 100gb25	25	930	53,3	43	317	7,4
PP-D	BOREALIS® HJ325MO	50	300	50,6	39	205	5,2

\* à 230°C/2.16kg (ASTM D1238)

Tableau 2-3 Caractéristiques des différents polypropylènes.

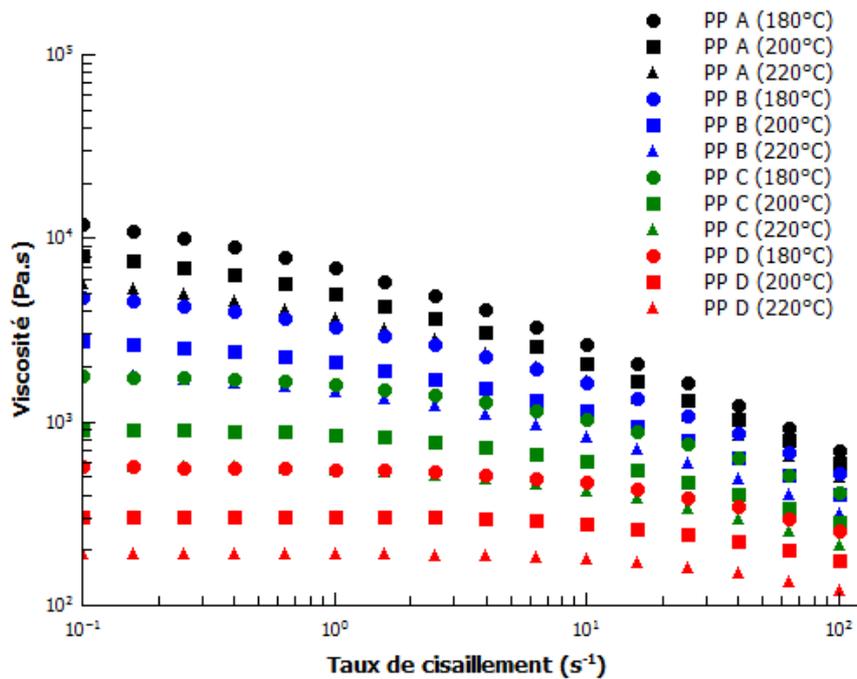


Figure 2-20 : Courbes d'écoulement des différents polypropylènes à différentes températures (180, 200 et 220°C).

Pour l'étude de la dispersion, des mélanges à partir de PP A et de fibres de verre à un taux massique de 5% ont été réalisés. La fibre de verre utilisée possède un diamètre de  $17\mu m$  et une longueur moyenne de 3.24mm. Le profil de vis utilisé est celui de référence E. Le polypropylène A est introduit dans le premier puits sous forme de granulés et la fibre dans le deuxième puits. Pour chaque débit et vitesse, le taux de fibres a été contrôlé en mesurant le débit à la sortie du co-malaxeur. Le taux massique obtenu est de  $5\pm 0.3\%$ .

### II.3.B Formulation plastifiée de PVC

La formulation plastifiée de PVC fournie sous forme de poudre contient une résine PVC, un stabilisant et un plastifiant, sans plus de précisions pour des raisons de confidentialité. La rhéologie du polymère a été étudiée avec un rhéomètre capillaire *RhéoArt* permettant un cisaillement pour gélifier le PVC et réaliser une mesure rhéologique pertinente. Le schéma et le principe du rhéomètre en deux étapes sont décrits figure 2-21. Dans la première étape, le piston d'alimentation descend et remplit la chambre (zone d'injection). La matière est cisailée pendant cette étape au travers de l'entrefer annulaire (fente) et via le piston d'injection en

rotation. Dans la seconde étape, le piston d'injection descend et la matière passe au travers de la filière (rhéologie capillaire classique).

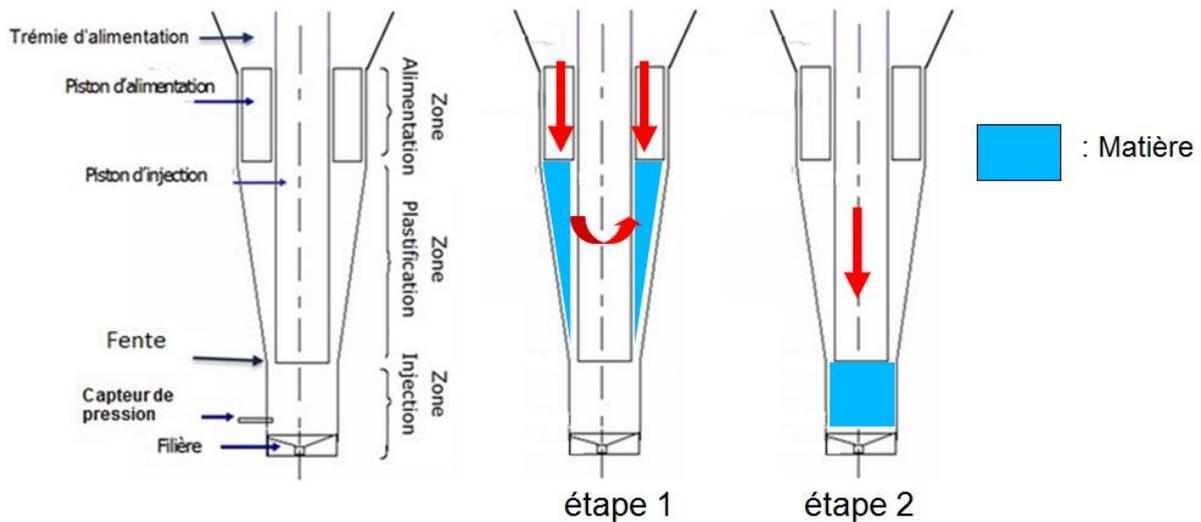


Figure 2-21 : Schéma et principe du rhéomètre RhéoArt.

Les courbes d'écoulement ont été réalisées à 145, 155, 165 et 175°C (température de la zone d'injection et du capillaire). Pour chacune de ces températures, la zone de plastification a été réglée à 5°C de moins. Le pré-cisaillement de l'étape 1, a été réalisé à 60 tours/min avec une ouverture/fente de 2mm. La matière relaxe ensuite dans la zone d'injection pendant 180s avant le début du test de rhéométrie capillaire classique. Les taux de cisaillement couverts s'étendent de 10 à 1000s<sup>-1</sup>. Trois filières de diamètre 2mm ont été utilisées, de longueur 0, 8 et 16mm. Après les corrections standards de la rhéologie capillaire, de Bagley et de Rabinovitch, les courbes d'écoulement pour la formulation plastifiée de PVC, sont obtenues (figure 2-22).

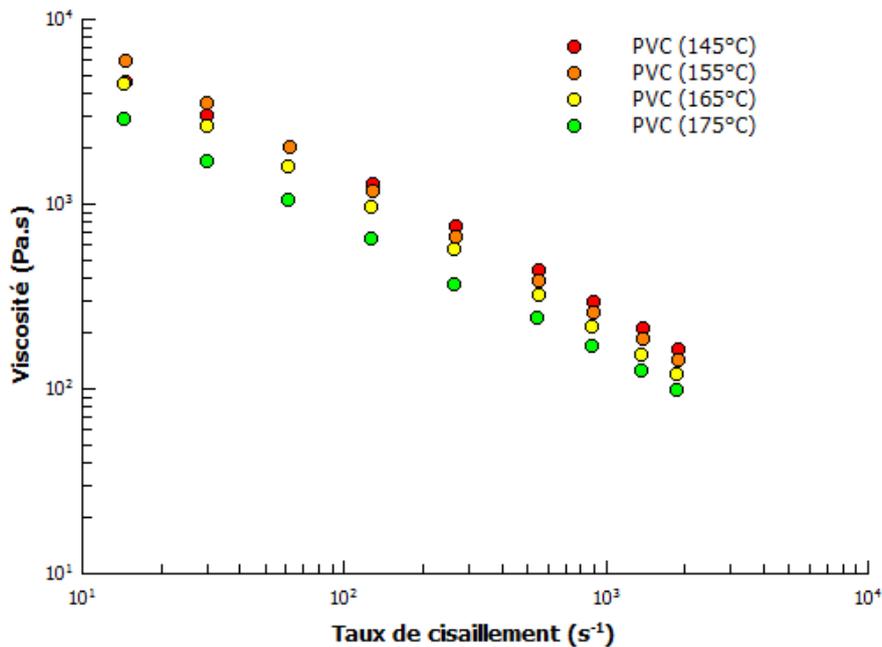


Figure 2-22 : Courbes d'écoulement de la formulation plastifiée de PVC réalisées en rhéométrie capillaire à différentes températures (145, 155, 165 et 175°C).

La figure 2-22 montre que la courbe d'écoulement à 145°C a une allure significativement différente aux bas taux de cisaillement du fait d'une gélification insuffisante, qui sera confirmée dans le chapitre VII. Les joncs issus de l'appareil ont été utilisés pour l'étude de la gélification du PVC (voir chapitre VII).

### II.3.C Mélange PEBD/EVA/ATH

Pour ce mélange, également réalisé avec le profil de vis de référence du co-malaxeur MK30, un pré-mélange PEBD/EVA/additifs a été introduit sous forme de poudre dans le premier puits et l'ATH, sous forme de poudre, dans le deuxième puits, pour un mélange extrudé à 175°C avec 53.5% m en ATH. Le comportement rhéologique du pré-mélange et du mélange final est présenté figure 2-23. Il a été mesuré en mode dynamique dans le domaine linéaire en utilisant une géométrie plan/plan avec un rhéomètre *ARES Rheometrics Scientific*. Cette formulation souligne l'aptitude du co-malaxeur pour la réalisation d'un mélange fortement chargé en une seule étape.

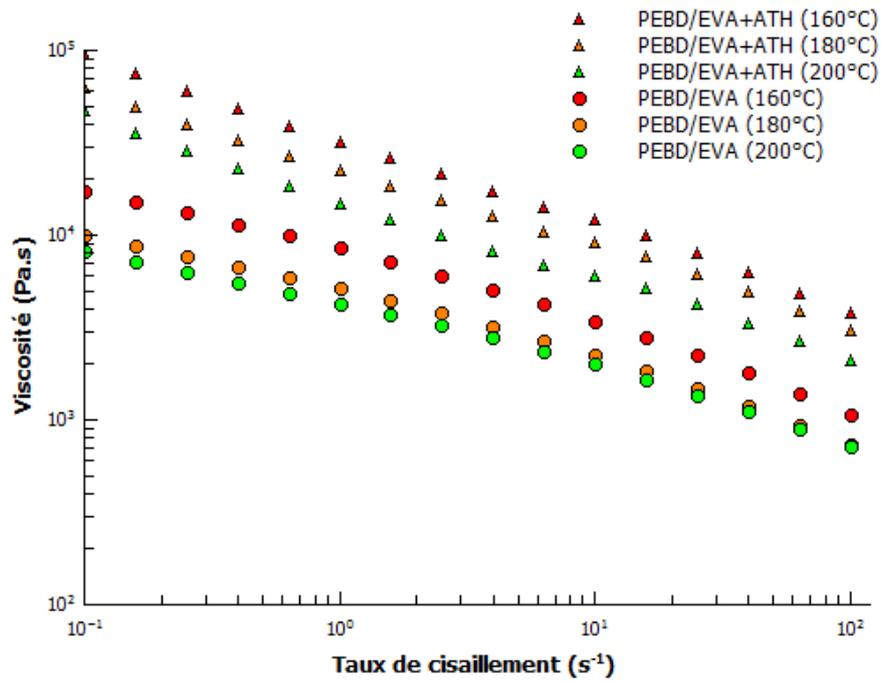


Figure 2-23 : Courbes d'écoulement réalisées en oscillation à différentes températures (160, 180 et 200°C), pour le pré-mélange PEBD/EVA ainsi que pour le mélange PEBD/EVA avec 53.5%*m/m* d'ATH produit avec le co-malaxeur MK30 (Profil E-350rpm-7kg/h).



# **Chapitre III : Influence de la vitesse et du débit lors de l'utilisation du co-malaxeur**

## **III.1 Introduction**

Le premier chapitre de résultats de cette thèse traite de l'influence du débit et de la vitesse de vis lors de l'utilisation du co-malaxeur. Ces deux paramètres ont souvent été étudiés dans la littérature mais la plupart du temps, ils ne concernaient pas que le co-malaxeur isolé. Il y a donc place pour des investigations plus complètes et variées. De plus, pour les besoins du projet LUCOMAX, il est important d'avoir des résultats pour lesquels les conditions opératoires et les profils sont connus, ce qui n'est pas toujours le cas dans la littérature. L'influence de ces deux paramètres est étudiée sur la distribution des temps de séjour, la température matière, la pression filière, les taux de remplissage, la dispersion de fibres de verre, ainsi que la densité de la matière sortant du co-malaxeur. Les tendances observées avec la matière de référence (polypropylène A) sur le co-malaxeur de référence (BUSS MK30) seront comparées autant que possible avec les autres formulations et le co-malaxeur PR46 pour déterminer des généralités de l'appareil et éventuellement donner une idée de loi d'échelle. En raison du nombre conséquent de tests, seule une partie sera présentée par catégorie de résultats. Pour rappel, une base de données exhaustive comportant la globalité des résultats a été constituée pour l'ensemble du projet.

## **III.2 Conditions expérimentales et opératoires**

Les conditions opératoires sont présentées en début de chapitre pour les deux types de co-malaxeur ainsi que pour les différentes matières pour que le lecteur puisse s'y référer, cependant il faut bien noter que toutes les mesures n'ont pas pu être réalisées sur l'ensemble des matières ni sur chacun des co-malaxeurs.

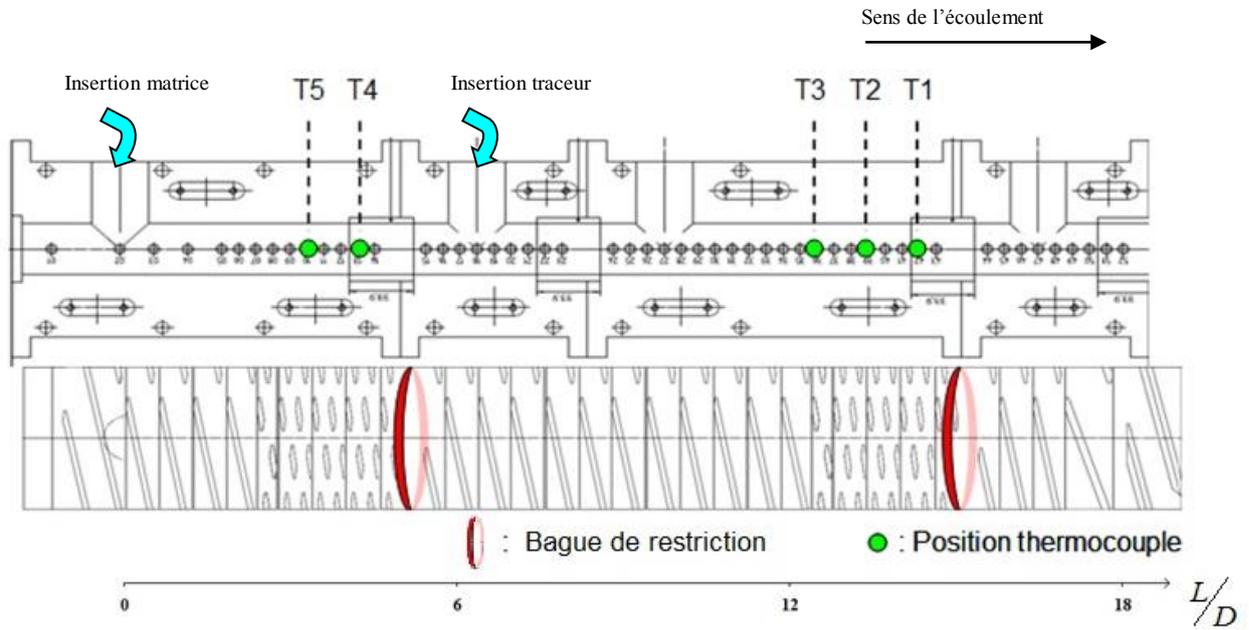
### III.2.A Conditions opératoires selon les co-malaxeurs

Les différentes études ont été conduites sur les co-malaxeurs MK30 et PR46 dont les profils sont présentés figure 3-1. Les conditions d'extrusion respectives sont décrites dans le tableau 3-1. Pour rappel, Le co-malaxeur MK30 possède un réglage plus fin des températures de régulation du fourreau comparé au PR46 mais la vis n'est pas réglée. Ces températures de régulation pour les deux co-malaxeurs en fonction de la formulation utilisée, sont résumées dans le tableau 3-2. Ce même tableau contient les noms abrégés des matières et formulations pour simplifier la lecture du texte et des figures. Pour les mesures de DTS, le polypropylène est introduit dans le premier puits et le traceur coloré dans le deuxième puits, quel que soit le co-malaxeur. La filière jonc en sortie de diamètre 4 mm est présente pour le co-malaxeur MK30 pour les différentes études sauf pour l'étude de la dispersion avec le mélange polypropylène/fibres de verre.

Type co-malaxeur	Vitesse de rotation de la vis (rpm)	Débit (kg/h)
MK30	250	2,5
		5
		7,5
	350	3,5
		7
		10,5
	450	4,5
		9
		13,5
PR46	100	10
		15
		20
	130	10
		15
		20
	160	10
		15
		20

Tableau 3-1 : Conditions d'extrusion pour chaque co-malaxeur.

a :



b :

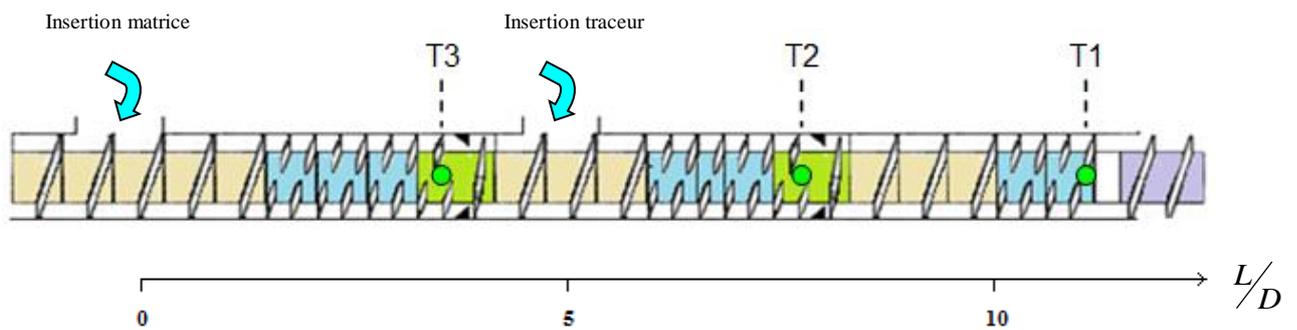


Figure 3-1 : Profil de vis et fourreau du co-malaxeur MK30 (a), profil de vis du co-malaxeur PR46(b).

Type co-malaxeur	Matière/formulation utilisée	Nom abrégé de la matière/formulation dans le texte	Régulation thermique	
			Trég1 (°C)	Trég2-5 (°C)
MK30	Polypropylène A	PP-A	220	200
	Formulation plastifiée de PVC	PVC	155	155
	PEBD-EVA / ATH (53,5% <i>m</i> )	PE-ATH	175	175
	Polypropylène A / fibres de verre 5% <i>m</i>	PP-A/FV	220	200
			Température vis (°C)	Température fourreau (°C)
PR46	Polypropylène A	PP-A	150	170
	Formulation plastifiée de PVC	PVC	155	155

Tableau 3-2 : Régulations thermiques en fonction de la formulation et du co-malaxeur.

### III.2.B Rapports débits sur vitesses des deux co-malaxeurs

Le rapport débit sur vitesse de vis ( $Q/V$ ) est souvent utilisé en extrusion pour comparer les essais et les appareils. Dans cette thèse, pour plus de simplicité, lorsque  $Q/V$  sera utilisé ou en légende, il s'agira d'un  $Q/V$  simplifié nommé  $Q/V_k$  avec  $V_k$  la vitesse de rotation en tours par minutes du co-malaxeur. Le tableau 3-3 regroupe les différents ratios  $Q/V$  pour comparer avec d'autres résultats. Malheureusement, les mêmes valeurs  $Q/V$  n'ont pas pu être obtenues pour les deux co-malaxeurs en raison des débits maximums en fonction de la vitesse de vis permis par le co-malaxeur MK30, qui sont plus faibles que ceux du PR46.

Co-malaxeur	Vitesse (rpm)	Débit (kg/h)	$Q/V_k$ (kg/(h.rpm))	Q/V (kg/tr)
MK30	250	2,5	0,01	0,00017
	250	5	0,02	0,00033
	250	7,5	0,03	0,00050
	350	3,5	0,01	0,00017
	350	7	0,02	0,00033
	350	10,5	0,03	0,00050
	450	4,5	0,01	0,00017
	450	9	0,02	0,00033
	450	13,5	0,03	0,00050
PR46	100	10	0,1	0,00167
	100	15	0,15	0,00250
	100	20	0,2	0,00333
	130	10	0,08	0,00128
	130	15	0,12	0,00192
	130	20	0,15	0,00256
	160	10	0,06	0,00104
	160	15	0,09	0,00156
	160	20	0,13	0,00208

Tableau 3-3 : Rapports débit sur vitesse étudiés pour chaque co-malaxeur.

### III.3 Influence de la vitesse et du débit sur les distributions des temps de séjour

La figure 3-2 présente les résultats pour la distribution des temps de séjours pour chaque débit et vitesse. Les tracés obtenus par la minimisation avec des CSTR sont représentatifs des points expérimentaux (voir chapitre II). La DTS est plus étroite et le temps moyen plus court lorsque le débit augmente quelle que soit la vitesse de vis. La figure 3-3 présente les résultats pour la distribution des temps de séjours pour un même rapport débit sur vitesse  $Q/V_k$  et permet de voir l'impact de la vitesse de vis qui a le même effet sur la DTS que le débit. Cependant, sa contribution est moins significative que celle du débit et pour observer ce phénomène, le temps de résidence moyen en fonction des conditions opératoires a été tracé figure 3-4. Il est facilement observable que le temps de résidence diminue principalement avec le débit. Dans ces études, ces conclusions ont été retrouvées quelle que soit la matière et le co-malaxeur utilisé (résultats non montrés).

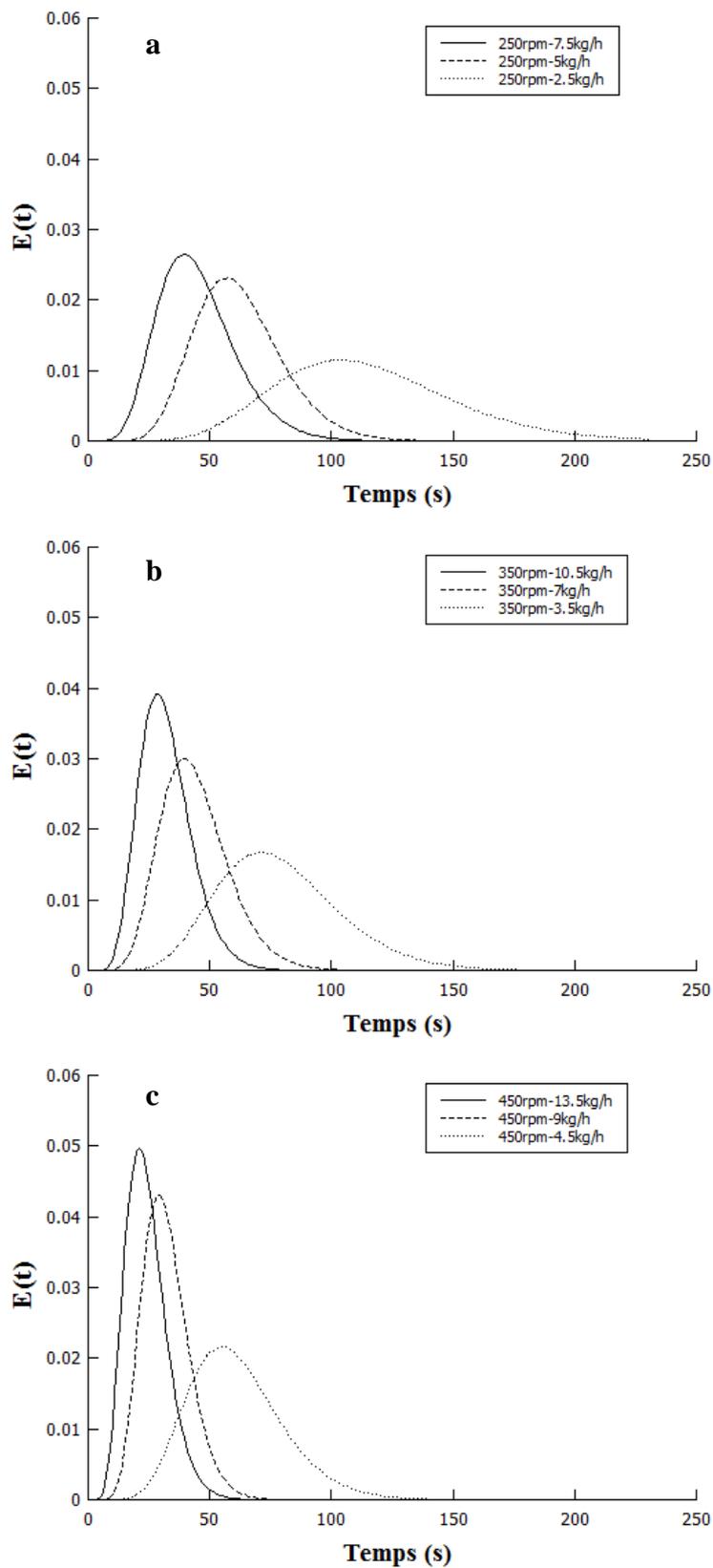


Figure 3-2 : DTS en fonction du débit pour le co-malaxeur MK30 à 250rpm (a), 350rpm (b), 450rpm (c) (matière : PP-A).

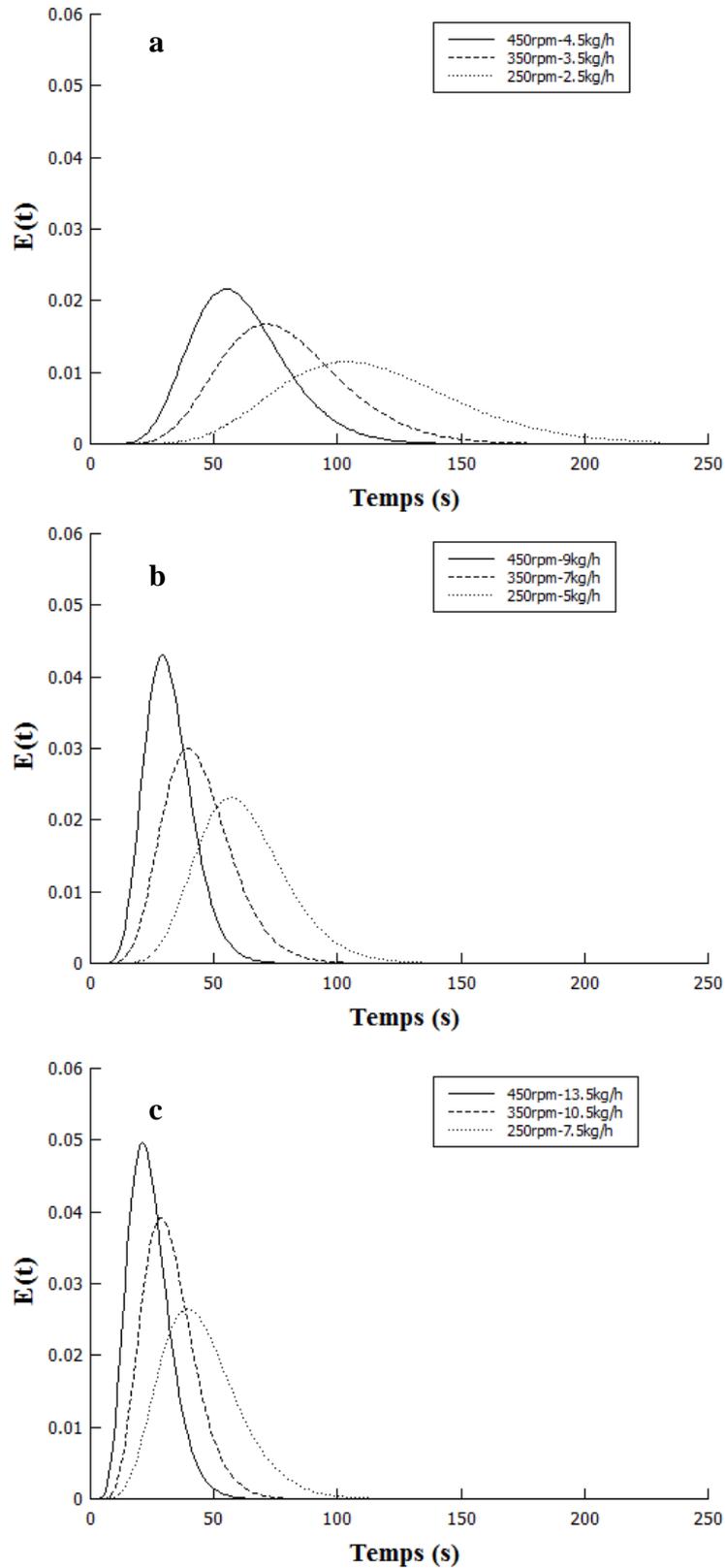


Figure 3-3 : DTS en fonction des conditions opératoires pour le co-malaxeur MK30 pour un même rapport débit sur vitesse  $Q/V_k=0.01$ (a),  $Q/V_k=0.02$  (b),  $Q/V_k=0.03$  (c) (matière : PP-A).

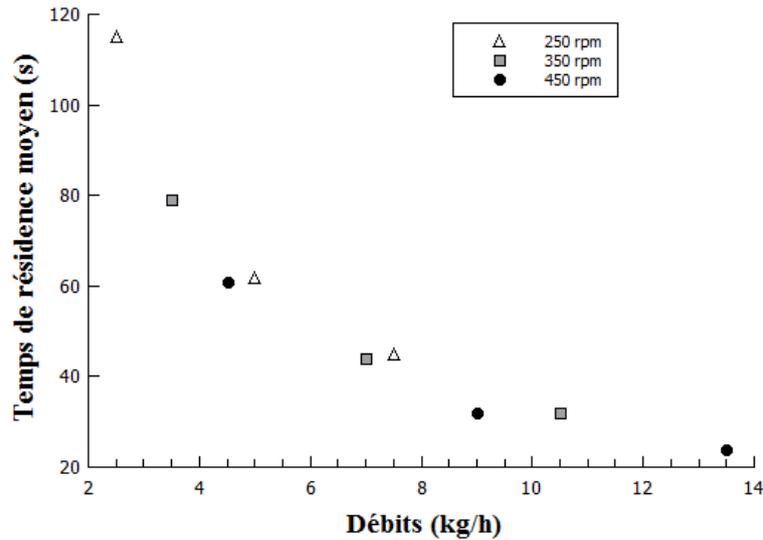


Figure 3-4 : Temps de résidence moyen dans le co-malaxeur MK30 en fonction des conditions opératoires (matière : PP-A).

Les observations précédentes sur l'effet du débit et de la vitesse sont en accord avec les résultats publiés pour un co-malaxeur avec une vis de reprise [14-17]. Ces résultats peuvent être aussi expliqués par des considérations théoriques classiquement utilisées pour d'autres extrudeuses fonctionnant avec des zones remplies ou partiellement remplies, au moins dans le cas d'un fluide newtonien. Le temps de résidence moyen est le ratio du volume de matière transportée sur le débit volumique et le co-malaxeur opère avec des zones remplies (de volume  $V_{O1}$ ) et des zones partiellement remplies (de volume  $f.V_{O2}$ ) où  $f$  est le taux de remplissage :

$$t_R = \frac{V_{O1} + f.V_{O2}}{Q} \quad (3-1)$$

Le remplissage local de la vis est le ratio entre le débit volumique et la capacité de transport :

$$f = \frac{Q}{AV_k} \quad (3-2)$$

Avec  $Q$  : le débit réel,

$V_k$  : la vitesse de rotation de la vis,

$A$  : facteur de pompage (facteur géométrique dépendant de la vis).

Ainsi le temps de résidence moyen devient :

$$t_R = \frac{Vo_1}{Q} + \frac{Vo_2}{AN} \quad (3-3)$$

Cette équation montre bien la diminution du temps de résidence avec le débit et la vitesse de vis. L'influence prépondérante du débit s'explique dans ce cadre si une grande partite du co-malaxeur est rempli ( $Vo_1 \gg Vo_2$ ).

### **III.4 Influence de la vitesse et du débit sur les températures matières**

La figure 3-5 montre un exemple de températures mesurées le long du fourreau du co-malaxeur MK30 via les thermocouples fixés dans les doigts. Dans les conditions expérimentales, il apparaît que la température augmente principalement dans les zones de mélange à cause de l'auto-échauffement que produit l'élément KN, qui cisaille plus la matière. De plus, ce sont des zones où la matière reste plus longtemps. Le thermocouple T3, situé à l'entrée de la deuxième zone de mélange mesure une température matière proche de celle de régulation, quasi-indépendante de la vitesse et du débit. Ceci souligne le fait que les éléments de transport EZ situés en amont, moins remplis, génèrent moins d'auto-échauffement de la matière et permettent ainsi un meilleur échange thermique matière-fourreau. Les températures des thermocouples T4 et T5 sont situées dans la zone où la fusion de la matière s'effectue, les résultats en fonction de la vitesse et du débit pour ces thermocouples ne permettent pas d'obtenir des tendances franches et ne seront donc pas présentés. Il y a en effet des zones peu remplies et un mauvais contact thermique avec les thermocouples dans ces conditions. Ne sera donc présentée par la suite que la température matière du thermocouple T1 situé le plus en aval de la seconde zone de mélange car les différences de température sont accentuées. Les résultats pour le polypropylène sont montrés figure 3-6. La température matière croît avec l'augmentation de la vitesse de vis à cause de l'auto-échauffement. Elle décroît légèrement avec le débit, car le remplissage augmente alors, ainsi l'énergie spécifique dissipée est moindre et la surface de contact avec la paroi régulée devient plus grande. Les résultats pour l'effet de la vitesse sont similaires pour le PVC (voir figure 3-7) et le mélange PE-ATH (voir figure 3-8). Cependant pour ces deux formules,

nous constatons une augmentation de la température avec l'augmentation du débit, qui pourrait être lié à des comportements rhéologiques différents. Pour les polymères chargés ou le PVC plastifié, le glissement n'est pas à exclure, favorisant des écoulements bouchons. Mais ceci n'expliquerait pas les forts auto-échauffements. Plus probablement, c'est la viscosité importante de ces mélanges qui induit une forte dissipation visqueuse, l'échange avec le fourreau devient insuffisant. Ainsi en comparant les figures 3-6 à 3-8, on note à 250rpm et 8kg/h, un échauffement de +8°C pour le PP, +12°C pour le PVC et +22°C pour les polyoléfines chargées. A 2kg/h, ces auto-échauffements sont de +10°C pour le PP, +10°C pour le PVC et +17°C pour le PE-ATH. La similitude des viscosités du PP et du PVC (voir chapitre II) justifie ces auto-échauffements, le PE-ATH étant lui beaucoup plus visqueux. On pourrait justifier ces différences par les diffusivités thermiques en pensant qu'une meilleure conduction aux parois permet l'évacuation de l'énergie thermique produite par dissipation visqueuse, un débit élevé augmentant la surface de contact. Le calcul des diffusivités thermiques des différents polymères n'a malheureusement pas pu être effectué par manque de données sur nos formulations, néanmoins il est fort probable que le PE-ATH, du fait de son taux d'ATH, ait une diffusivité thermique supérieure au PP-A, mais dans ce cas, l'expérience montre qu'un débit plus grand provoque une augmentation de température matière et ce raisonnement devient incorrect. La comparaison avec le co-malaxeur PR46 pour le PVC (voir figure 3-9) en prenant le thermocouple T2, également dans la deuxième zone mélange par rapport au MK30, permet de constater à nouveau l'auto-échauffement avec la vitesse de vis, mais la tendance observée pour le polypropylène est retrouvée : plus le débit est élevé plus la température matière est faible, phénomène qui s'accroît à basse vitesse de vis. Ceci résulte à la différence majeure entre les deux machines car le PR46 a une vis régulée en température, contrairement au MK30. L'échange thermique est ainsi possible par les parois vis et fourreau et l'auto-échauffement peut être contrôlé. Les différences observées sont donc bien liées à la thermique du mélangeur même s'il subsiste des contradictions. Le contact matériau paroi pourrait être à l'origine des incohérences.

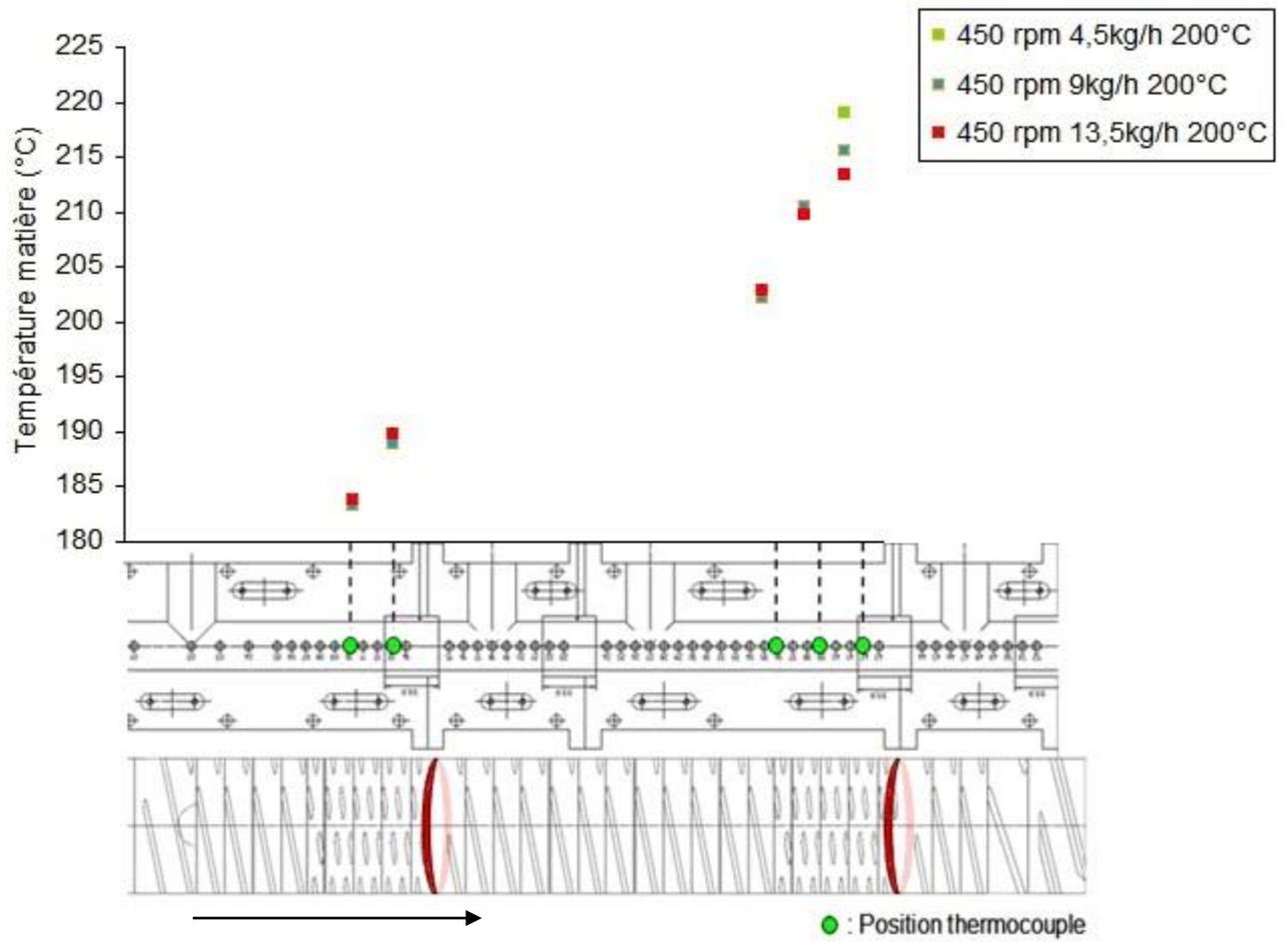


Figure 3-5 : Températures mesurées le long du fourreau dans le co-malaxeur MK30 en fonction des conditions opératoires (matière : PP-A, régulation thermique du fourreau : 200°C).

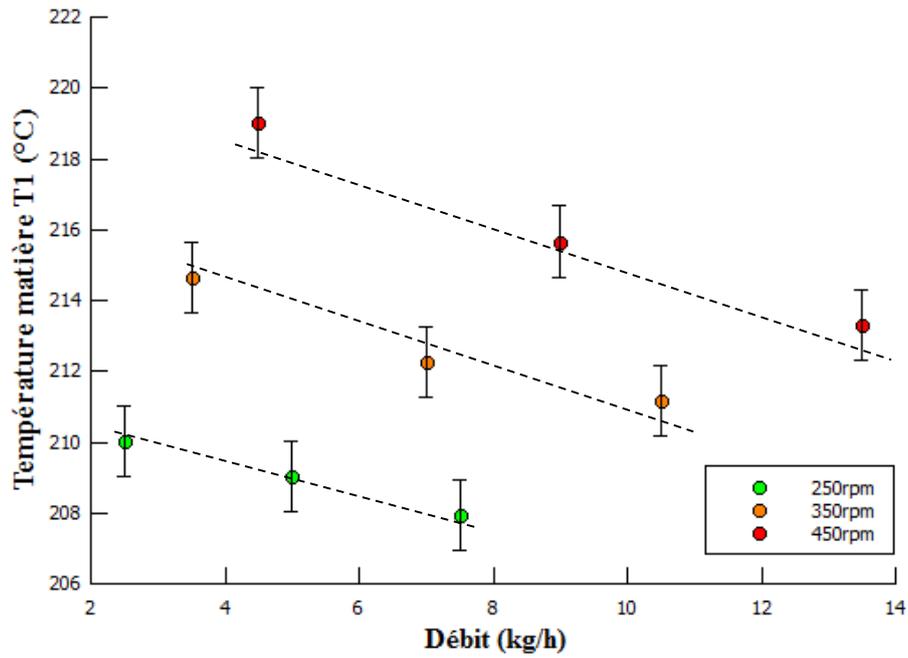


Figure 3-6 : Température mesurée via le thermocouple T1 pour le co-malaxeur MK30 en fonction des conditions opératoires (matière : polypropylène A, régulation thermique du fourreau : 200°C).

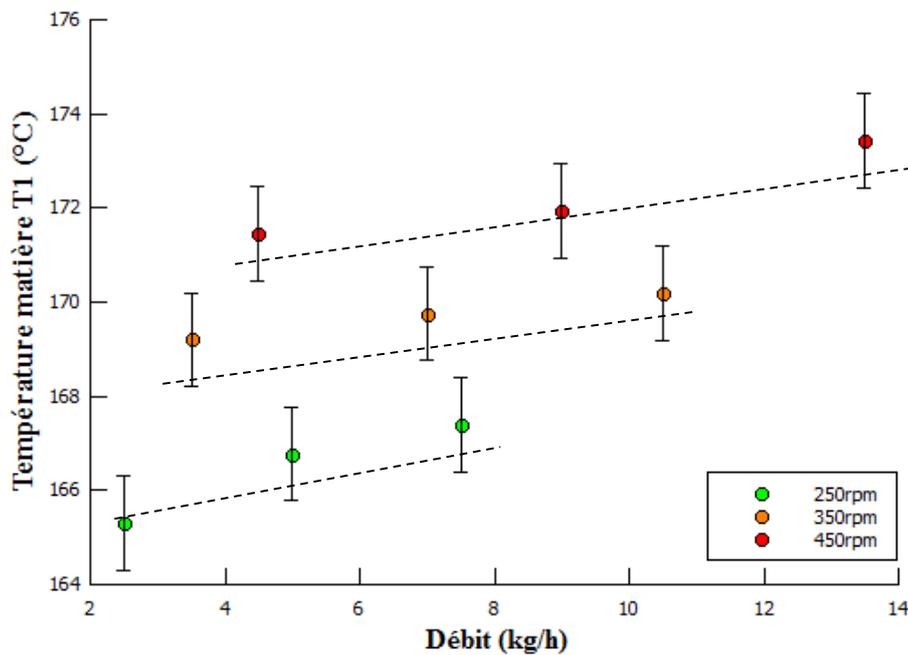


Figure 3-7 : Température mesurée via le thermocouple T1 pour le co-malaxeur MK30 en fonction des conditions opératoires (matière : PVC, régulation thermique du fourreau : 155°C).

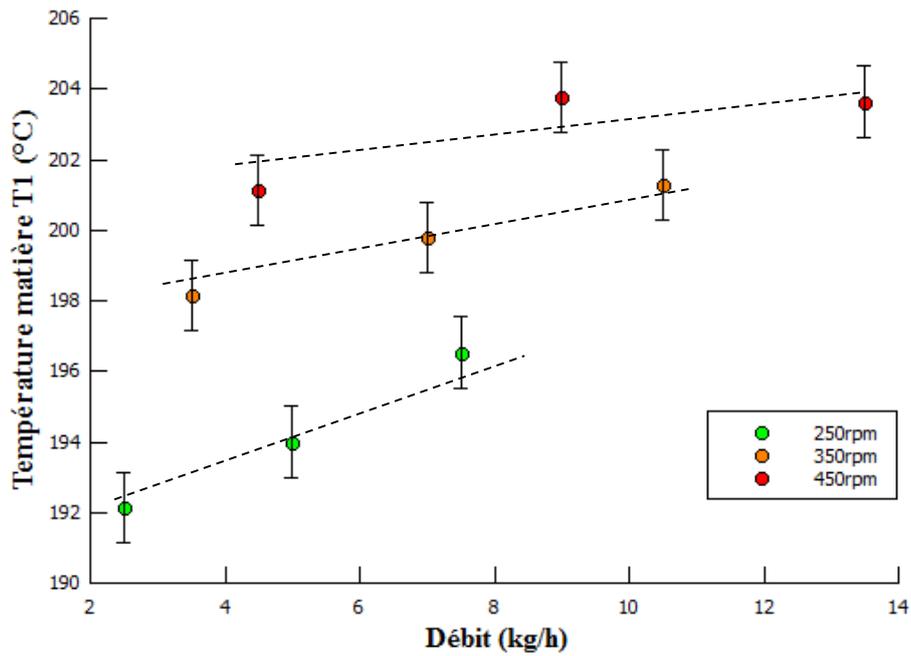


Figure 3-8 : Température mesurée via le thermocouple T1 pour le co-malaxeur MK30 en fonction des conditions opératoires (matière : PE-ATH, régulation thermique du fourreau : 175°C).

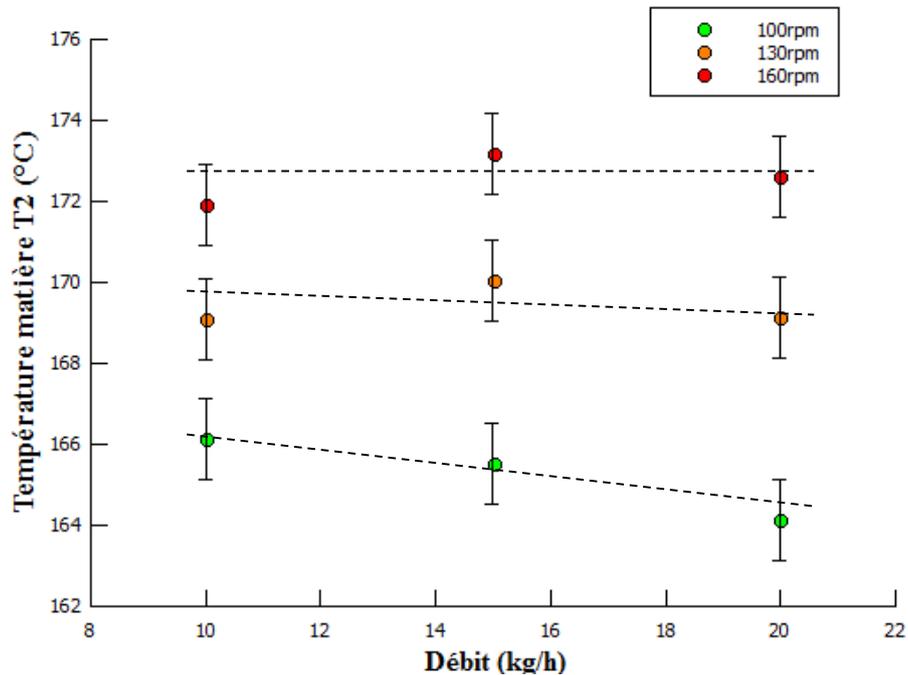


Figure 3-9 : Température mesurée via le thermocouple T2 pour le co-malaxeur PR46 en fonction des conditions opératoires (matière : PVC, régulation thermique du fourreau/vis : 155/155°C).

### III.5 Influence de la vitesse et du débit sur la pression filière

Les résultats de l'influence de la vitesse et du débit sur la pression filière pour le co-malaxeur MK30 sont présentés figure 3-10 pour le PPA, figure 3-11 pour le mélange PE-ATH et figure 3-12 pour le PVC. Les tendances observées pour chaque formulation sont similaires. De façon évidente, la pression mesurée augmente si le débit augmente, confirmant l'augmentation du remplissage. Comme précédemment, l'augmentation de la vitesse de vis provoque simultanément un auto-échauffement de la matière, une fluidification et une baisse de pression. Toutefois, même si les tendances sont incontestables, la reproductibilité des valeurs n'est pas parfaite à cause des faibles pressions dans le co-malaxeur. Par ailleurs, les valeurs sont faibles par rapport à la gamme de mesure utile du capteur de pression utilisé (5 MPa). Enfin, les effets de pression dus au débit sont contrebalancés par les effets d'auto-échauffement qui diminue la viscosité.

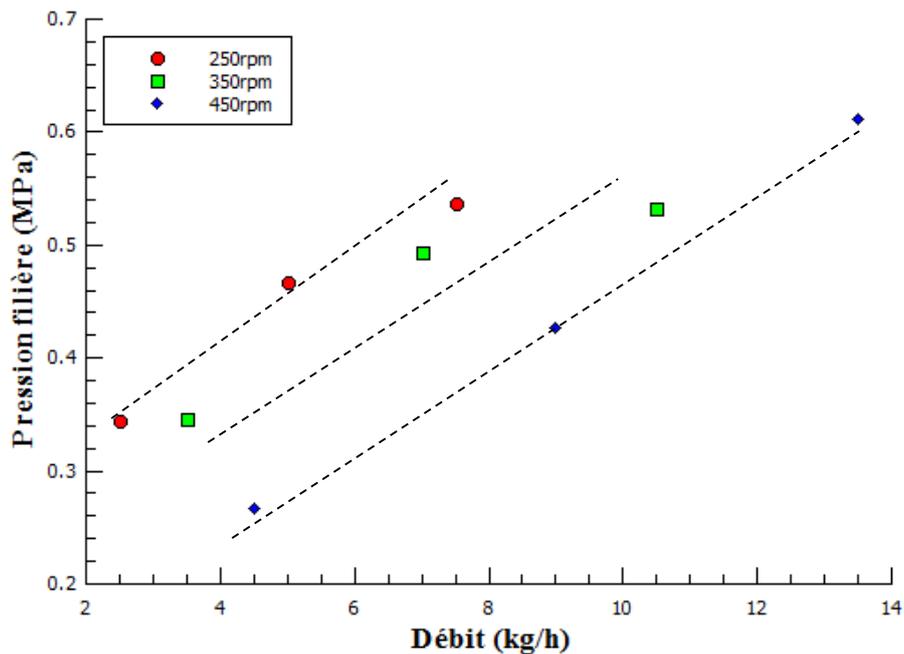


Figure 3-10 : Pression filière pour le co-malaxeur MK30 en fonction des conditions opératoires (matière : PPA, régulation thermique du fourreau : 200°C).

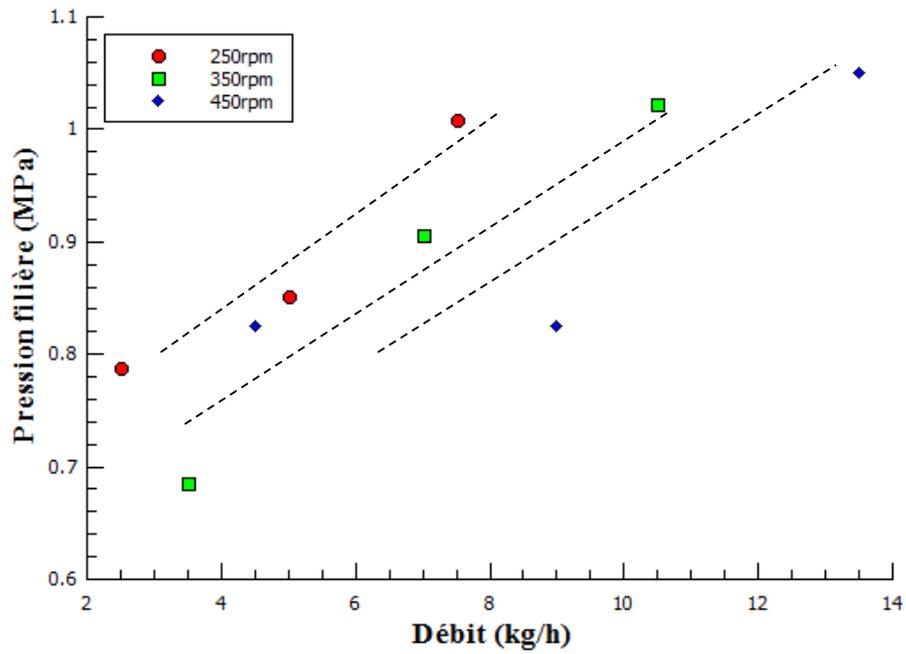


Figure 3-11 : Pression filière pour le co-malaxeur MK30 en fonction des conditions opératoires (matière : PE-ATH, régulation thermique du fourreau : 175°C).

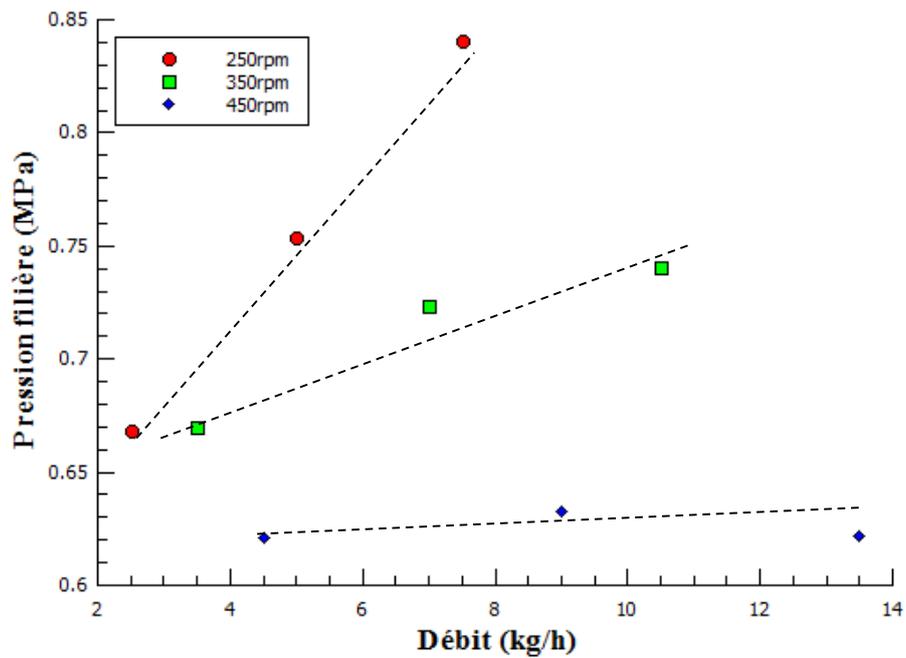


Figure 3-12 : Pression filière pour le co-malaxeur MK30 en fonction des conditions opératoires (matière : PVC, régulation thermique du fourreau : 155°C).

### III.6 Influence de la vitesse et du débit sur les taux de remplissage

Pour le co-malaxeur MK30, l'effet du débit sur le taux de remplissage est montré figure 3-13a. Comme attendu, le remplissage est plus important dans les zones de malaxage, là où la matière est retenue par les éléments de mélange KN et les éléments RR avec bagues de restriction. Lorsque le débit croît, le remplissage augmente progressivement dans les éléments de transport EZ en amont des zones de mélange. Pour un même rapport  $Q/V_k$  (voir figure 3-13b), l'augmentation du débit a plus d'impact sur le remplissage de la vis que l'augmentation de la vitesse. En effet, en doublant le débit et la vitesse, on voit que le remplissage global augmente. Des résultats similaires ont pu être observés sur le co-malaxeur PR46 vis-à-vis de l'effet du débit pour le polypropylène et également pour la formulation de PVC (voir figure 3-14). Sur cette dernière machine, l'effet de la vitesse a pu être étudié, pour ces deux mêmes matières. L'effet de ce paramètre sur le remplissage est présenté figure 3-15. Pour un même débit, l'augmentation de la vitesse provoque un vidage, situé globalement dans les éléments de transport, de la vis.

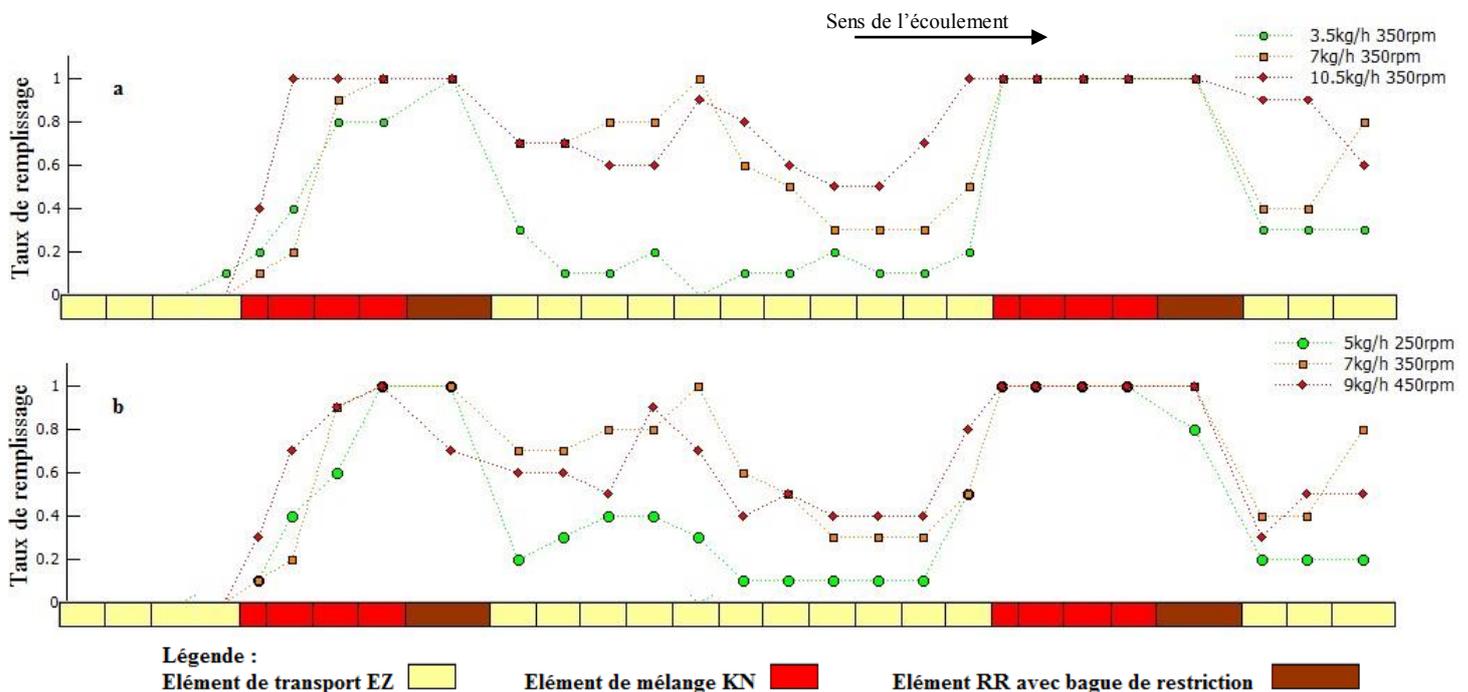


Figure 3-13 : Taux de remplissage le long de la vis pour le co-malaxeur MK30 en fonction du débit à 350rpm (a), en fonction de la vitesse de vis pour un rapport  $Q/V_k$  de 0.02 (b) (matière : PP- A).

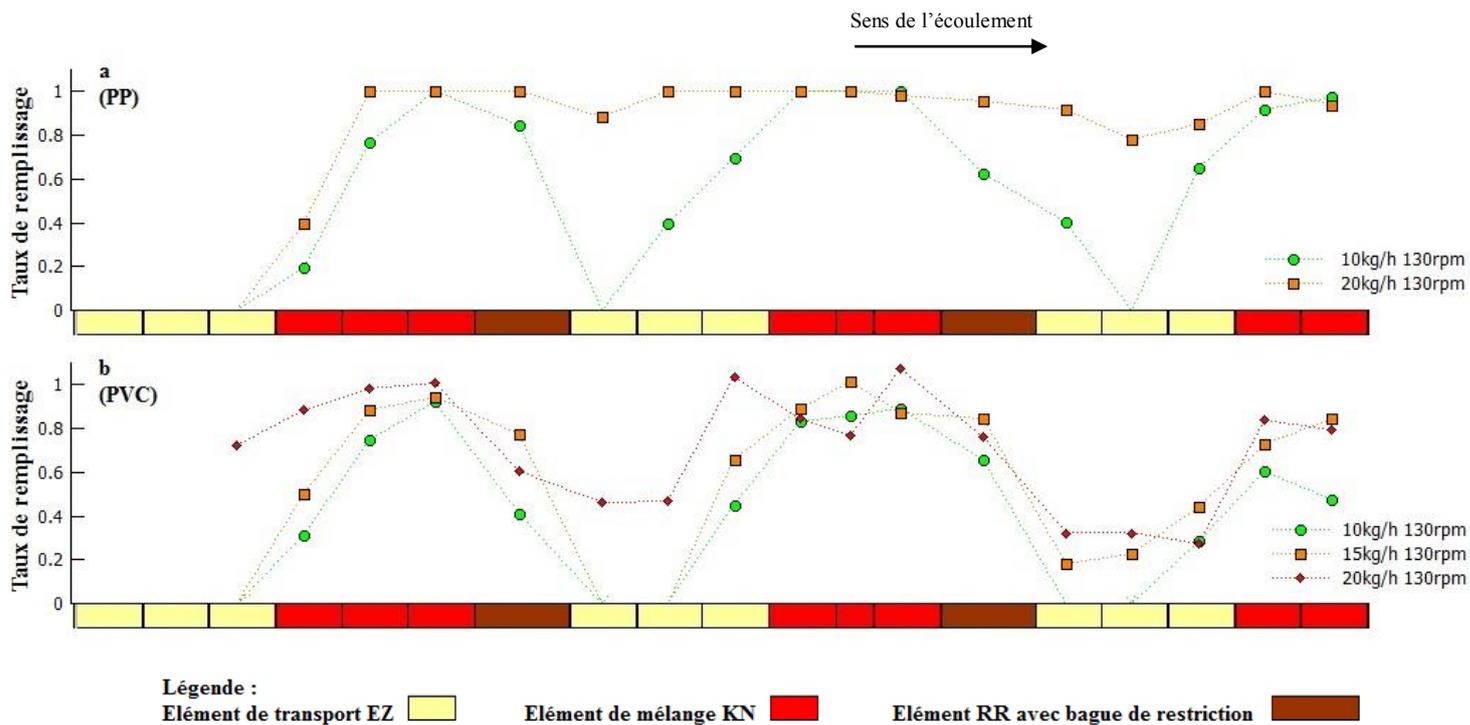


Figure 3-14 : Taux de remplissage le long de la vis pour le co-malaxeur PR46 en fonction du débit à 130rpm pour le PP-A (a) et pour le PVC (b).

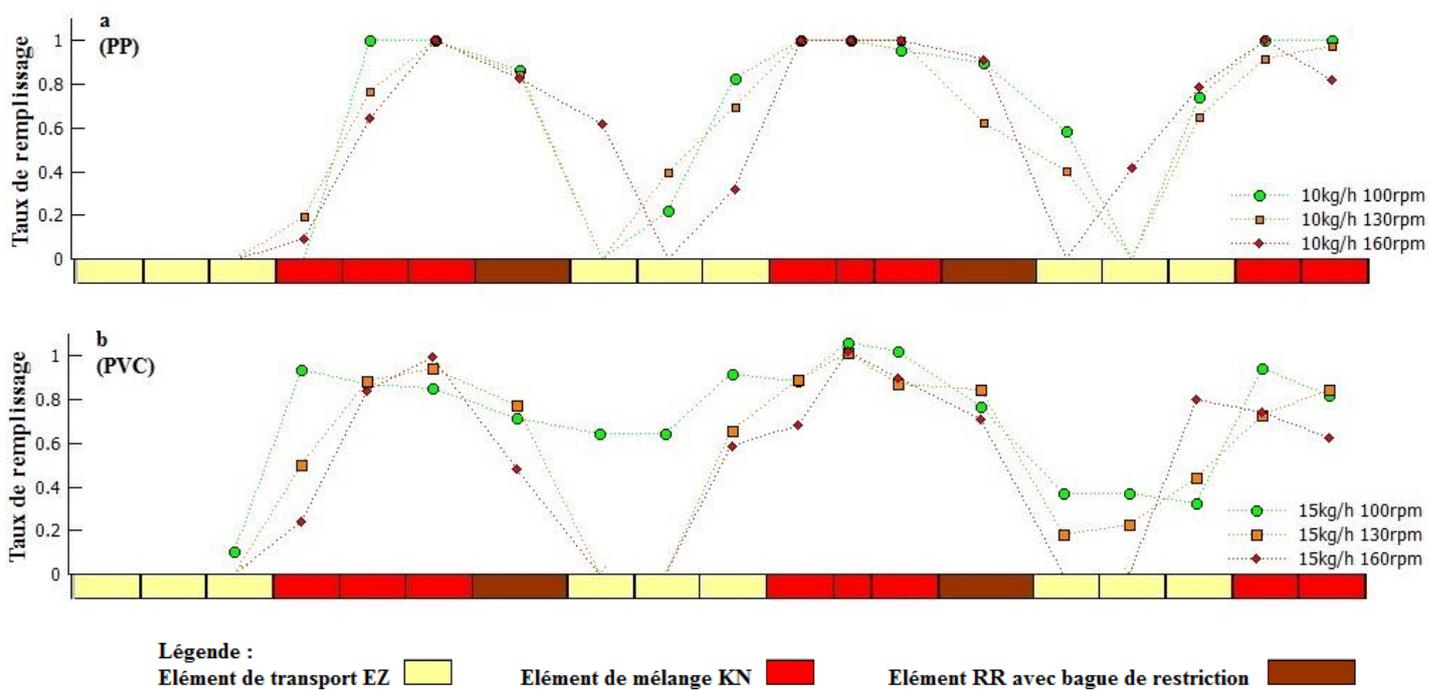


Figure 3-15 : Taux de remplissage le long de la vis pour le co-malaxeur PR46 en fonction de la vitesse de vis pour le PP-A à 10kg/h (a) et pour le PVC à 15kg/h (b).

### III.7 Influence de la vitesse et du débit sur la rupture de fibres de verre dans le polypropylène

La capacité de mélangeage du co-malaxeur peut être évaluée via l'étude de la distribution des temps de séjour comme vu précédemment. L'étude de la dispersion est plus difficile car elle nécessite une particule qui se casse ou se fragmente en fonction des contraintes lors de l'écoulement, mais ce traceur de dispersion doit permettre d'obtenir des résultats discriminants en fonction des conditions opératoires. Nous avons donc choisi comme traceur, de la fibre de verre incorporée dans le polypropylène. Pour éviter qu'elle ne se casse trop rapidement, elle a été introduite dans le deuxième puits, où la matière est totalement fondue et à un taux faible de 5% massique. De même, la filière a été retirée pour supprimer son impact sur la rupture de la fibre. Un taux d'incorporation plus faible est difficilement réalisable à cause des contraintes matérielles. La figure 3-16 présente la longueur moyenne des fibres, obtenue pour les échantillons prélevés le long du fourreau pour chaque débit et vitesse.

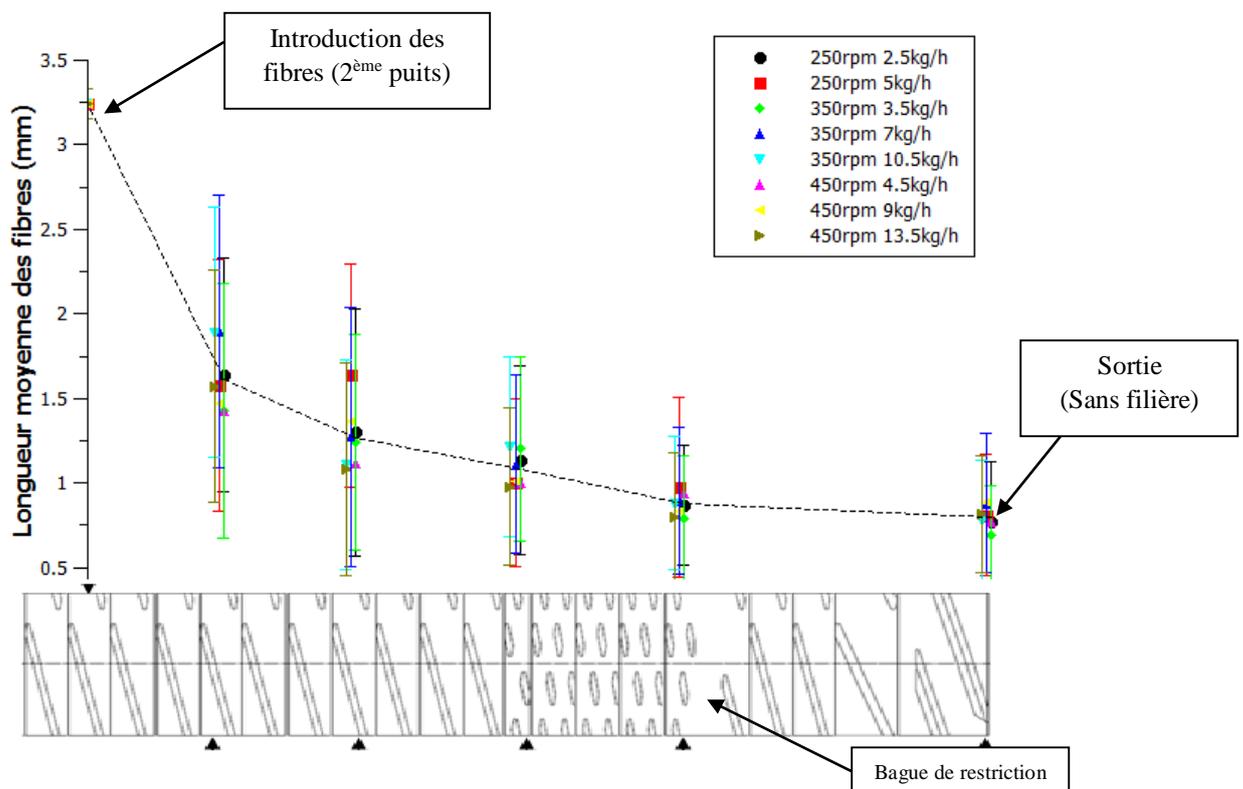


Figure 3-16 : Longueur moyenne des fibres obtenue pour les échantillons prélevés le long du fourreau pour chaque débit et vitesse dans le co-malaxeur MK30 (matrice : PP-A).

La vitesse de la vis et le débit n'ont pas d'influence sur les tailles mesurées. La diminution de la taille des fibres le long du fourreau est la même quelles que soient les conditions opératoires. De même, la valeur de l'écart type est similaire à chaque position dans la vis. La diminution de taille de la fibre se situe essentiellement dans les premiers éléments de transport qui suivent son introduction. La taille diminue ensuite progressivement et les éléments de mélange ne semblent pas être plus sévères que ceux de transport pour la rupture de la fibre. Nous constatons également que la taille avant et après la bague de restriction reste similaire, ce qui indique que la taille minimum de la fibre dans ces conditions est atteinte. La figure 3-17 présente les énergies mécaniques spécifiques pour ce mélange en fonction des conditions opératoires. Malgré des EMS différentes, la taille de la fibre est la même à la sortie donc nous pouvons supposer que l'énergie fournie est déjà au-dessus de celle nécessaire pour réduire la taille de la fibre à son minimum. Cependant, une autre explication de ces résultats est proposée. La rupture des fibres serait due majoritairement aux chocs ou aux contacts entre elles à cause d'une fraction volumique en fibres trop élevées.

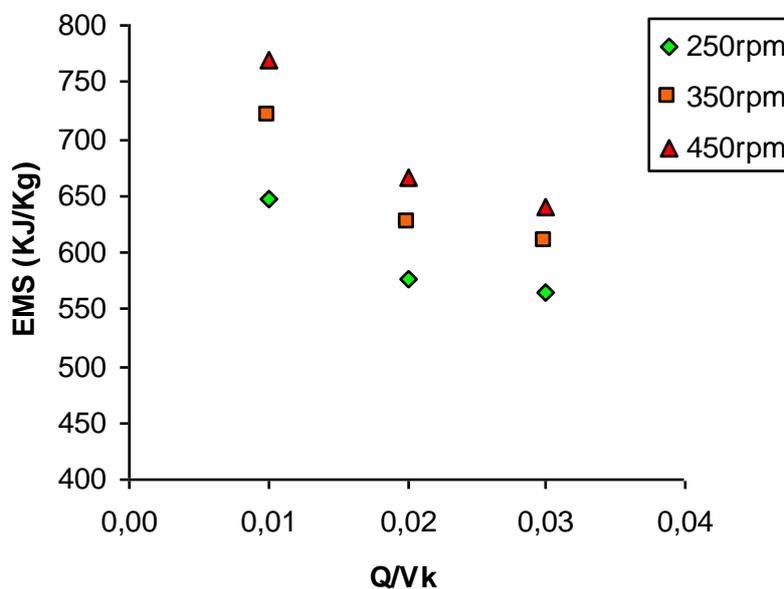


Figure 3-17 : Energies mécaniques spécifiques (EMS) calculées pour le mélange PP-A/FV en fonction du rapport  $Q/N_k$  pour les différentes vitesses, dans le co-malaxeur MK30.

Si on considère les fibres comme des particules qui tournent aléatoirement, le volume occupé par celles-ci peut être considéré comme une sphère qui occupe une fraction volumique efficace  $\Phi_{\text{eff}}$  qui dépend du facteur de forme  $p$  et de la fraction volumique des fibres  $\Phi$  :

$$\frac{\Phi_{\text{eff}}}{\Phi} = p_f^2 \quad (3-4)$$

Avec  $\Phi_{\text{eff}}$  : fraction volumique efficace des fibres

$\Phi$  : fraction volumique des fibres

$p_f$  : facteur de forme des fibres

La fraction volumique où la percolation et le contact entre fibres apparaît  $\Phi_P$ , se produit lorsque la fraction volumique de compactage maximum  $\Phi_M$  est atteinte via la relation suivante :

$$\Phi_P = \Phi_M / p_f^2 \quad (3-5)$$

Avec  $\Phi_P$  : fraction volumique en fibre à la percolation

$\Phi_M$  : fraction volumique de compactage maximum

Ce volume occupé par la particule diminue en fait dans un écoulement de cisaillement où la vorticité confie la rotation de la fibre à un plan [58] et une loi plus réaliste est :

$$\Phi_p = \Phi_M / p_f \quad (3-6)$$

Cette loi est en accord avec Dufresne [59], avec une valeur de  $\Phi_M$  qui dépend de l'arrangement considéré (cubique, nid d'abeille, etc.) et de la distribution de taille, mais qui est comprise entre 0,62 (aléatoire) et 0,84 (polydispersité grande).

Si on considère cette équation avec une valeur  $\Phi_M$  de 0,78 (arrangement compact) pour un taux de massique de 5% en fibre, ou une fraction volumique en fibre de 1,45% (en prenant des densités  $d_{\text{matrice}}=0,7$  à 200 C et  $d_{\text{fibre}}=2,5$ ) et un facteur de forme initiale de la fibre de 190, la fraction volumique à la percolation de 0.4%. Cette valeur nous permet d'affirmer

qu'expérimentalement, nous sommes largement au-dessus de la fraction volumique de percolation, et que des chocs ou contacts se produisent entre les fibres, entraînant la diminution en taille de celle-ci. Si on suppose ensuite que la rupture des fibres se produit seulement tant que la fraction volumique en fibres est supérieure à celle de percolation, nous pouvons alors calculer le facteur de forme théorique lorsque la fibre est suffisamment rompue et lorsqu'on arrive à la limite de la percolation, toujours en utilisant l'équation 3-6 avec  $\Phi_P=1.45\%$  et  $\Phi_M$  de 0,78. On obtient ainsi un facteur de forme limite de 53.7 et une longueur de fibre limite de 910 $\mu\text{m}$ . En deçà de cette valeur, les fibres sont en rotation sans contact et il n'y a plus de rupture. Expérimentalement, une longueur de fibre de 800 $\mu\text{m}$  a été obtenue. Ainsi la taille finale des fibres dépendrait essentiellement de la quantité insérée et de son facteur de forme, au détriment des conditions opératoires et de la géométrie de la vis, comme observé expérimentalement. D'autres tests avec des mélanges polyamide/fibres de verre (résultats non montrés) tendent à confirmer cette hypothèse.

### **III.8 Influence de la vitesse et du débit sur la densité**

Ces résultats sont issus d'un test exploratoire dans le but de quantifier le moussage de la matière lorsque qu'elle passe dans un co-malaxeur sans vis de reprise où l'agitation est importante, le remplissage et la pression étant faibles. Après avoir constaté la présence de bulles dans les boulettes de matière de PP-A qui sortaient du co-malaxeur de diamètre 46mm sans filière, ces échantillons ont été récupérés pour chaque débit et vitesse et après refroidissement, soigneusement usinés ensuite pour retrouver la densité de l'échantillon par pesée. Les résultats sont présentés figure 3-18. Une densité de 0.8 environ est mesurée, sachant que la densité initiale du PP-A est de 0.93 à l'état solide, ceci représente un taux de bulles d'air de 10%. Ces bulles ont pu être observées par microscopie électronique à balayage (MEB) après avoir réalisé une cryo-fracture sur les échantillons (voir exemple figure 3-19). A titre de comparaison aucune bulle n'a été visualisée avec la même matière dans une extrudeuse mono-vis. La présence de ces bulles modifie la rhéologie de la matière et devrait être pris en compte dans les modèles.

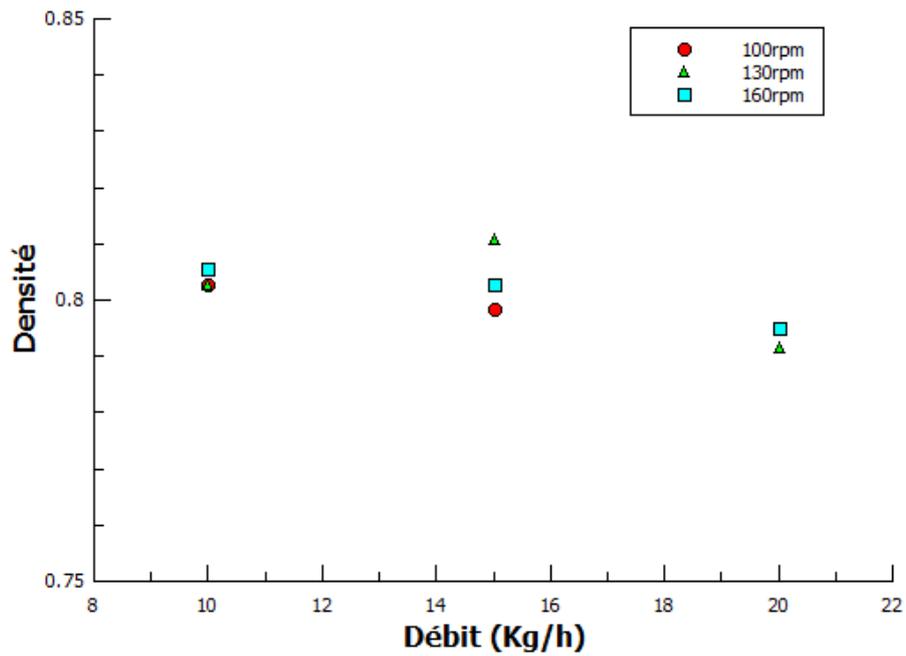


Figure 3-18 : Densité du PP-A après passage dans le co-malaxeur PR46 en fonction des conditions opératoires (température de régulation fourreau/vis : 170°C/150°C).

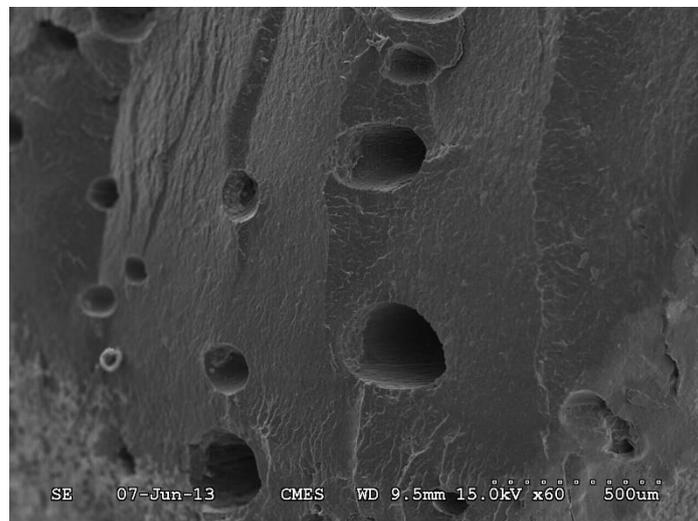


Figure 3-19 : Cliché MEB du PP-A après passage dans le co-malaxeur PR46 à 160rpm, 15kg/h (température de régulation fourreau/vis : 170°C/150°C).

### III.9 Conclusion

L'influence du débit et de la vitesse sur les variables pression, température, taux de remplissage et DTS dans un co-malaxeur a été exposée dans ce chapitre et ce paragraphe résume les résultats généraux qui s'en dégagent. Pour la distribution des temps de séjour, le résultat confirme les résultats de la littérature avec une DTS plus étroite et un temps de résidence moyen plus court avec l'augmentation de la vitesse de vis ou du débit, et ce, quelle que soit la matière et ou le co-malaxeur. Pour les résultats relatifs à la température matière mesurée via les thermocouples dans la matière le long du fourreau, il apparaît que l'auto-échauffement se situe préférentiellement dans les éléments de mélange, où la vis est généralement remplie. Cet auto-échauffement augmente avec la vitesse de vis. L'influence du débit est moins clair et semble dépendre du matériau et des échanges thermiques dans le co-malaxeur à un taux de remplissage important et une vis régulée permettant de maîtriser les auto-échauffements, sachant que dans le cas du MK30, la vis n'est pas régulée et les échanges de chaleur moins efficaces. La pression filière, dans des conditions sans vis de reprise, est relativement faible, aux alentours de 0,5 à 1,1MPa bar quelle que soit la matière. La pression augmente avec le débit et elle diminue lorsque la vitesse est plus importante à cause d'une fluidification du polymère liée à l'auto-échauffement. Concernant le taux de remplissage, il a été montré que la vis se remplit prioritairement dans les zones où la matière est retenue, c'est-à-dire, dans les éléments KN et RR avec bagues de restriction. Le remplissage s'effectue ensuite en amont de ces éléments donc généralement dans les éléments de transport EZ. La vis tend à se remplir avec l'augmentation du débit et se vide avec l'augmentation de la vitesse de rotation, avec un effet plus important pour le débit. Ces résultats sont confirmés pour les deux co-malaxeurs et les différentes matières. Pour l'étude de la dispersion par le mélange de polypropylène et de fibres de verres, les conditions expérimentales n'ont pas permis d'obtenir des résultats discriminants en fonction de la vitesse de vis et du débit. La fibre se casse très rapidement après insertion quelles que soient les conditions et la même longueur de fibres est obtenue in fine. Cette longueur limite de fibre est attribuée au fait que les fibres se rompent par choc en contact et flexion jusqu'à ce qu'elles atteignent un facteur de forme suffisamment bas pour être en dessous de la fraction volumique où il y a phénomène de percolation de leurs volumes d'interactions. En perspective, le problème de la dispersion dans un co-malaxeur reste donc à approfondir et nous suggérons des tests avec un taux encore plus faible de fibres, pour éviter le phénomène décrit précédemment. L'utilisation de la tomographie sur des échantillons prélevés le long de la vis pourrait aussi permettre d'évaluer l'orientation des fibres pendant l'écoulement pour les

différents types d'élément. Des tests sur des co-malaxeurs d'échelle industrielle seraient nécessaires pour réaliser une étude de grandissement. Enfin, les tests exploratoires ont mis en évidence la présence de bulle d'air en sortie de co-malaxeur qui modifie la densité et probablement la rhéologie du polymère.



# Chapitre IV : Influence de la viscosité dans le procédé d'extrusion par co-malaxeur

## IV.1 Introduction

Pour analyser plus finement les observations du chapitre précédent qui ont montré en particulier une différence d'évolution des températures dans le co-malaxeur pour des matières différentes en termes de rhéologie mais possédant simultanément des différences de propriétés thermiques, il a paru intéressant d'étudier des polymères de nature similaire mais de comportements rhéologiques différents. Ce chapitre s'intéresse donc à l'influence de la viscosité du polymère sur la distribution des temps de séjour, la pression au niveau de la filière et la température à l'intérieur du co-malaxeur. Pour observer l'influence de la viscosité, deux études ont été réalisées. La première avec le polypropylène de référence (PP-A), dans la même gamme de vitesse et de débit que le chapitre précédent mais en faisant varier la température du fourreau. La deuxième où nous avons utilisés des polypropylènes de masses molaires différentes. A la connaissance de l'auteur, ce type d'étude n'a pas été publié dans la littérature pour le co-malaxeur contrairement à d'autres procédés d'extrusion tels que l'extrudeuse bi-vis co-rotative interpénétrée. Pour l'extrudeuse bi-vis co-rotative interpénétrée, les conclusions présentées ci-dessous sur l'influence de la viscosité sont ambiguës. Polance et al. [60] ont comparé deux polyéthylènes basse densité (PEBD), un branché et un linéaire, présentant une viscosité en cisaillement proche, mais le PEBD branché présente une viscosité en élongation supérieure. Leurs résultats montrent un taux de remplissage plus élevé pour le PEBD ramifié. Le PEBD linéaire présente un temps de résidence moyen plus court et une distribution des temps de séjour plus large que celui branché car, selon l'auteur, il présente moins de résistance aux écoulements élongationnels. Cela mettrait en évidence une importance de ce type d'écoulement dans ces procédés. Chen et al. [61] ont étudié l'effet de la température du fourreau et du grade pour un polypropylène sur la DTS. A plus haute température, avec une différence de 10°C, ils observent un temps de résidence moyen plus élevé avec une distribution légèrement moins large, néanmoins, la viscosité du polypropylène n'est que peu influencée par un écart si faible de température car l'énergie d'activation sur la viscosité est faible pour ce polymère. Le PP le moins visqueux conduit à un temps de résidence moyen plus élevé et une distribution similaire. Kao et al. [62] ont également étudié l'effet de la viscosité avec une différence de température du fourreau de 50°C et les auteurs n'ont observé aucune différence significative sur la DTS quelle que soit la configuration de la vis ou les conditions opératoires.

## IV.2 Conditions expérimentales et opératoires

L'étude a été conduite sur le co-malaxeur MK30 avec le profil de la figure 4-1. La filière jonc de diamètre 4mm en sortie est présente dans cette étude. Dans un premier temps, les essais ont été conduits avec le PP-A en faisant varier la température de régulation du fourreau de -20 à +20°C par rapport à la température de référence de 200°C. Dans un second temps, les essais ont été conduits à 200°C pour les quatre polypropylènes (PP-A à PP-D). Pour ces deux séries d'essais, seule la première zone est gardée à température constante pour fondre les granulés. Les conditions d'extrusion sont présentées dans le tableau 4-1. Pour les mesures de DTS, le polypropylène est introduit dans le premier puits et le traceur coloré dans le deuxième puits.

Essai	Polymère	Vitesse de rotation de la vis (rpm)	Débit (kg/h)	T <sub>rég1</sub> (°C)	T <sub>rég2-5</sub> (°C)
Série 1	PP-A	250	2,5	220	180, 200, 220
			5		
			7,5		
		350	3,5		
			7		
			10,5		
		450	4,5		
			9		
			13,5		
Série 2	PP-A PP-B PP-C PP-D	350	3,5	220	200
			7		
			10,5		

Tableau 4-1 : Conditions d'extrusion pour les deux séries d'essais.

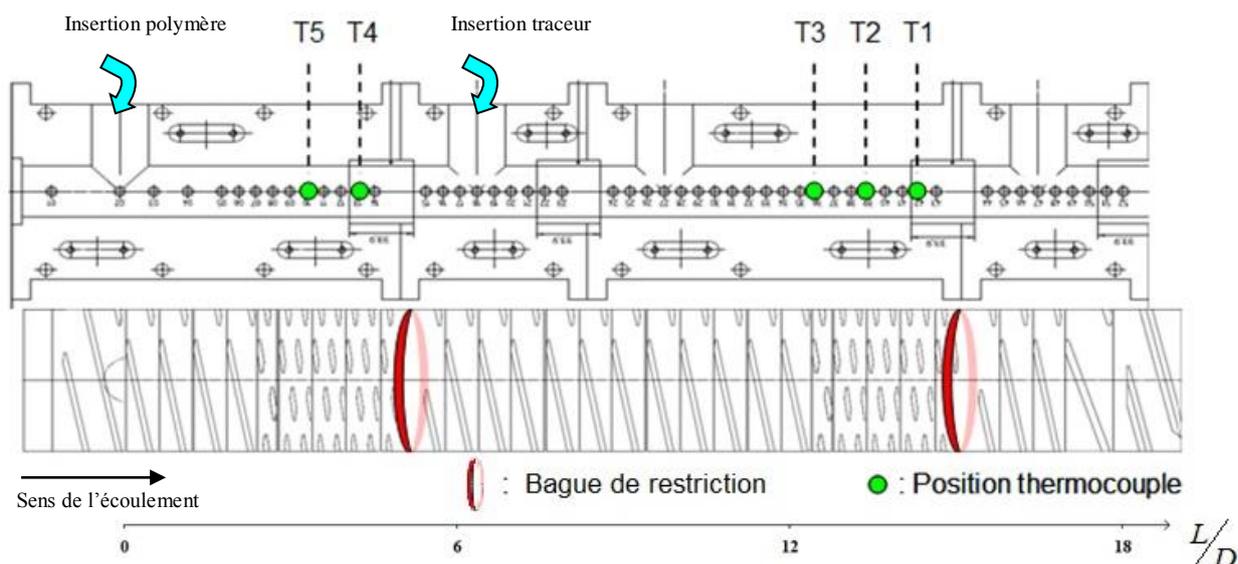


Figure 4-1 : Profil de vis et fourreau du co-malaxeur MK30

### IV.3 Résultats

La viscosité dépend de la masse molaire du polymère, de la température et du taux de cisaillement, malheureusement, ce dernier paramètre n'est pas connu dans le co-malaxeur. Cependant, pour donner une idée sur les variations de viscosité entre les différents essais, la viscosité newtonienne ainsi que la viscosité à un taux de cisaillement de  $100\text{s}^{-1}$ , sont montrées dans le tableau 4-2 pour les quatre polypropylènes à différentes températures. Les résultats ne sont pas présentés dans leur intégralité lorsque les observations sont identiques en fonction d'un paramètre.

Viscosité	Température (°C)	180°C	200°C	220°C
	Polymère			
$\eta_0$ (Pa.s)	PP-A	18300	13200	8300
	PP-B	6430	3200	2000
	PP-C	1850	930	600
	PP-D	570	300	200
$\eta$ à $100\text{s}^{-1}$ (Pa.s)	PP-A	700	600	500
	PP-B	525	405	320
	PP-C	420	280	215
	PP-D	255	175	120

Tableau 4-2 : Viscosité newtonienne et viscosité à un taux de cisaillement de  $100\text{s}^{-1}$  pour les polypropylènes PP-A, PP-B, PP-C et PP-D à différentes températures.

### **IV.3.A Influence de la viscosité sur la distribution des temps de séjour**

Bien que les tracés, obtenus par la minimisation avec des CSTR, soient représentatifs des points expérimentaux, dans cette sous-partie, ce sont les DTS expérimentales qui sont présentées pour mieux visualiser les similitudes entre les essais. Ainsi, la figure 4-2 présente des DTS expérimentales en fonction de la température de régulation du fourreau, dans notre gamme de conditions opératoires. Il apparaît qu'une variation de température du fourreau de 40°C n'a pas d'impact significatif sur la distribution des temps de séjours, malgré une variation de viscosité engendrée, et ce, quel que soit le débit ou la vitesse de vis. La figure 4-3 expose aussi les DTS expérimentales obtenues en faisant varier la viscosité par la masse molaire du PP. Les résultats concordent avec les précédents, les allures des courbes restent les mêmes pour un débit et une vitesse de vis donnés. La figure 4-4 montre également que les conclusions sur l'effet de la température restent valables pour un co-malaxeur PR46, avec des DTS réalisées en introduisant granulés de PP-A et traceur coloré dans le premier ou le second puits, avec une variation de température vis/fourreau de 20°C. Ainsi, la conclusion semble générale pour toutes les échelles.

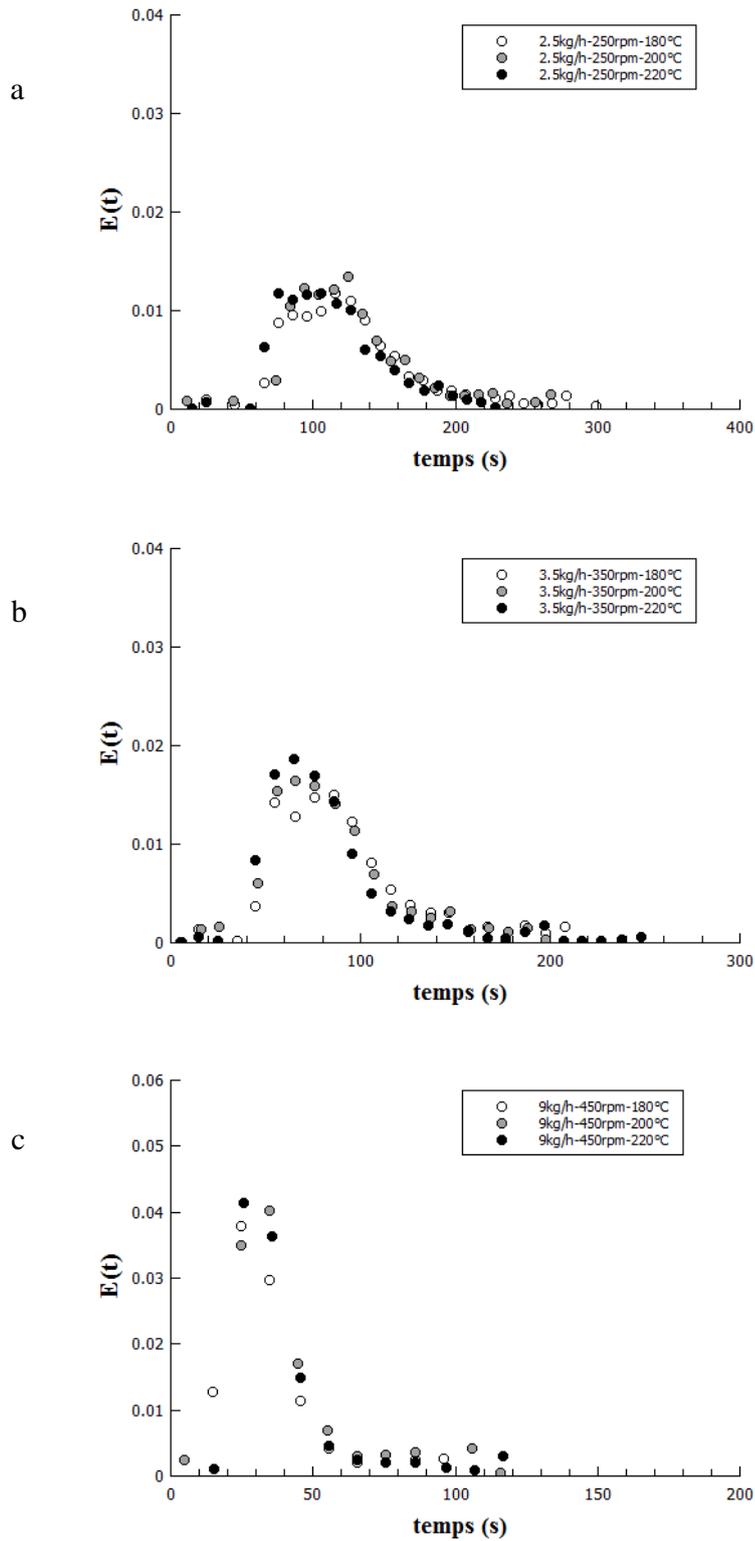


Figure 4-2 : DTS expérimentales obtenues avec le co-malaxeur MK30 à 250rpm-2.5kg/h (a), 350rpm-3.5kg/h (b) et 450rpm-9kg/h (c), avec le PP-A en fonction de la température de régulation du fourreau.

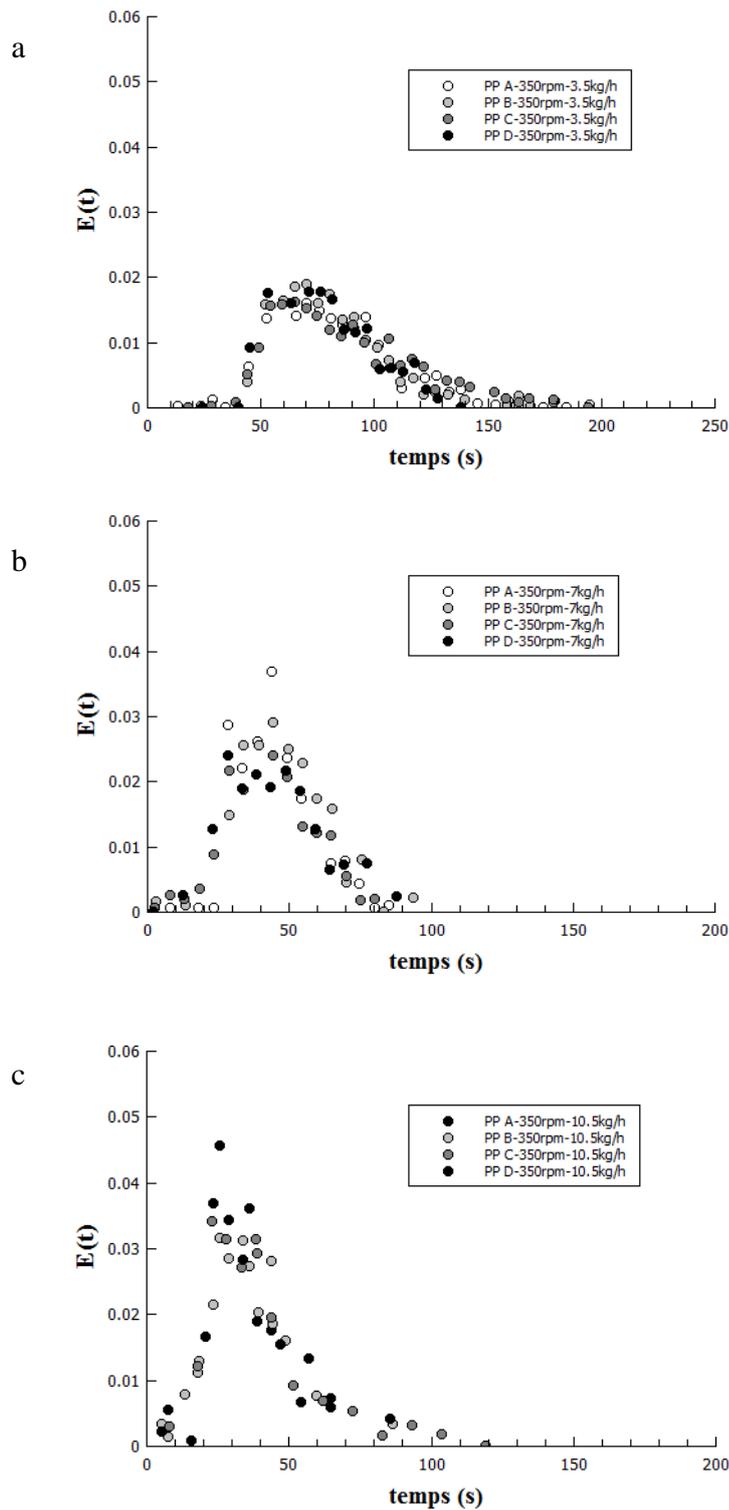


Figure 4-3 : DTS expérimentales obtenues avec le co-malaxeur MK30 à 350rpm-3.5kg/h (a), 350rpm-7kg/h (b), et 350rpm-10.5kg/h (c), en fonction du polypropylène (PP-A, PP-B, PP-C et PP-D).

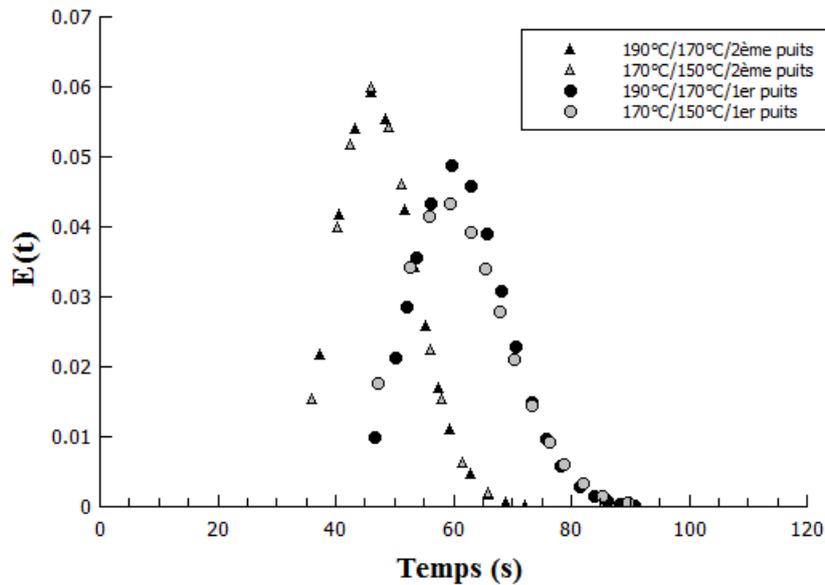


Figure 4-4 : DTS expérimentales obtenues avec le co-malaxeur PR46 (profil de référence) avec le PP-A, pour différentes zones d'introduction des granulés et du traceur, en fonction de la température de régulation (Légende : température de régulation du fourreau / température de régulation de la vis / zone d'introduction des granulés et du traceur).

#### IV.3.B Influence de la viscosité sur la température matière

Bien que la variation de la viscosité n'ait pas d'effet sur la DTS, elle a cependant une influence forte sur la température matière mesurée par les thermocouples le long du fourreau. La figure 4-5 donne un exemple de l'évolution de la température matière le long de la vis en fonction de la température du fourreau. Quelle que soit la température de régulation, l'auto-échauffement est observé dans les zones de mélange. La zone composée d'éléments de transport entre les deux zones de mélanges ne semble provoquer que peu d'auto-échauffement. En effet, la matière arrive en deuxième zone de mélange à une température à peine supérieure à celle de la régulation quelles que soient les conditions opératoires. Pour mieux visualiser l'influence de la température du fourreau, comme dans le chapitre précédent, Une attention particulière est portée à la température du thermocouple T1 qui présente la plus grande variation. Plus particulièrement, la différence de la température T1 avec la température de régulation, représentative de l'auto-échauffement est montrée figure 4-6.

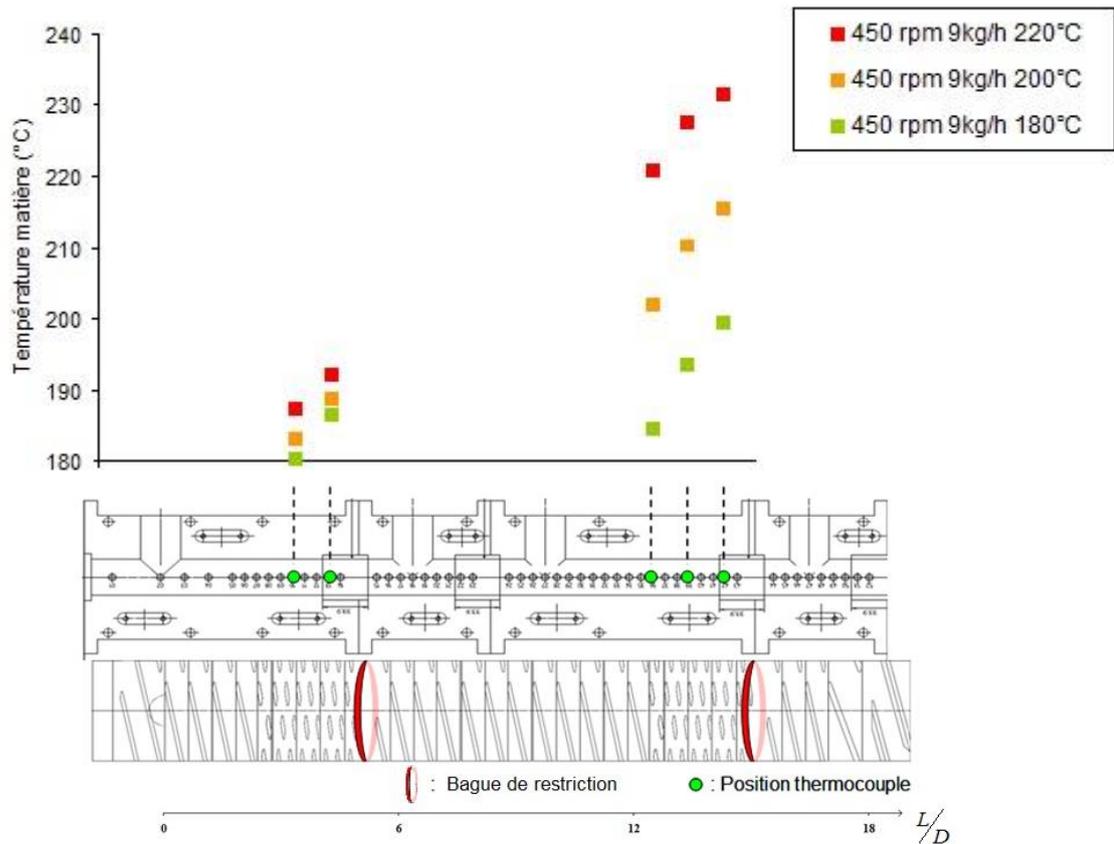


Figure 4-5 : Température matière mesurée par les thermocouples le long du fourreau, avec le PP-A à 450rpm 9kg/h (Co-malaxeur MK30), en fonction de la température de régulation du fourreau.

L'auto-échauffement diminue lorsque la température du fourreau augmente quelles que soient les conditions opératoires. La viscosité du polymère diminue avec la température de régulation et l'auto-échauffement diminue alors dans les éléments de mélange. La pente  $d(\Delta T)/d(T_{\text{régl}})$  de l'auto-échauffement semble similaire quelle que soit la vitesse pour un même ratio  $Q/V_k$ . La figure 4-7 montre également cet auto-échauffement en fonction de la viscosité newtonienne des polypropylènes pour les différents débits. Les résultats montrent aussi un accroissement logique de l'auto-échauffement avec l'augmentation de la viscosité de la matière.

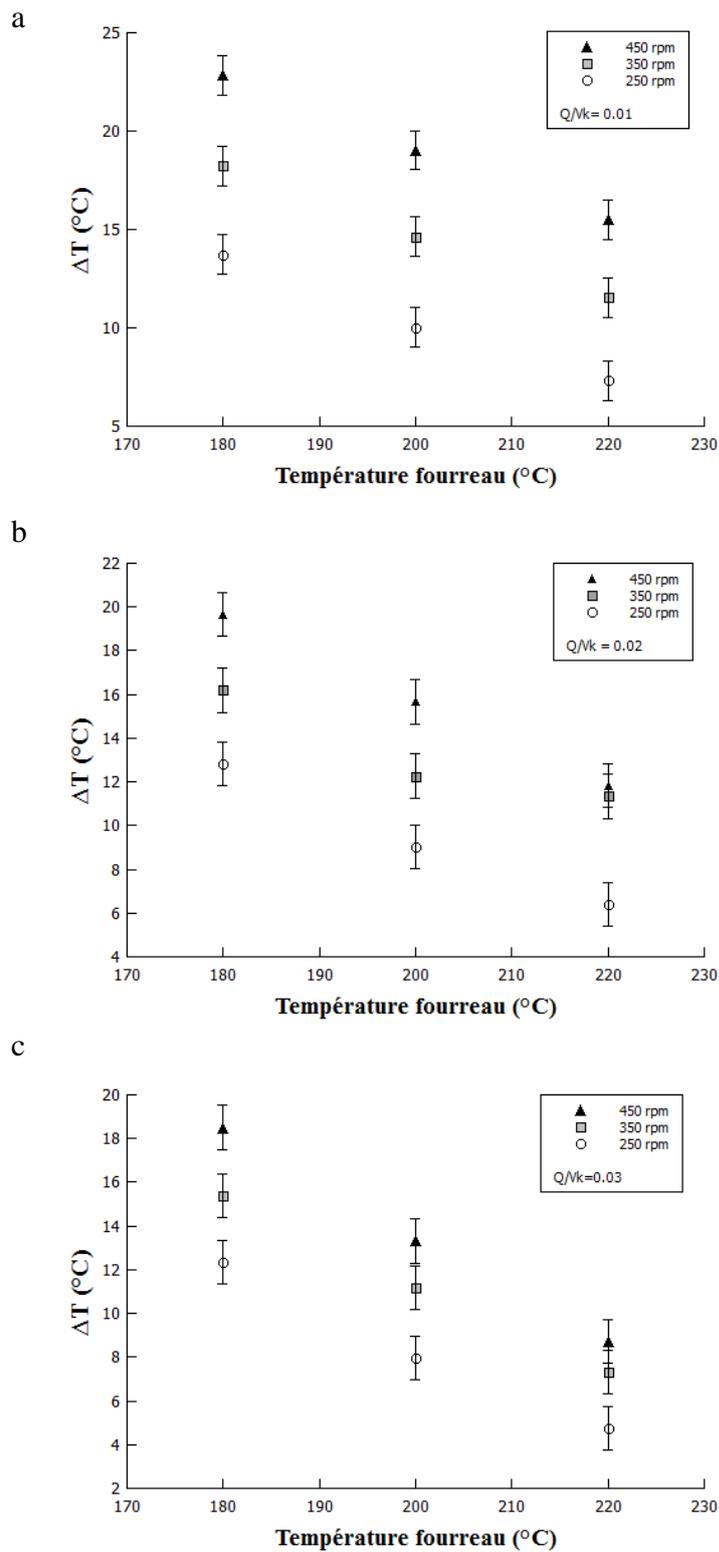


Figure 4-6 : Différence entre la température matière ( $T1$ ) et la température de régulation du fourreau en fonction de la température du fourreau pour chaque vitesse de vis à un ratio  $Q/V_k$  de 0.01 (a), de 0.02 (b) et de 0.03(c).

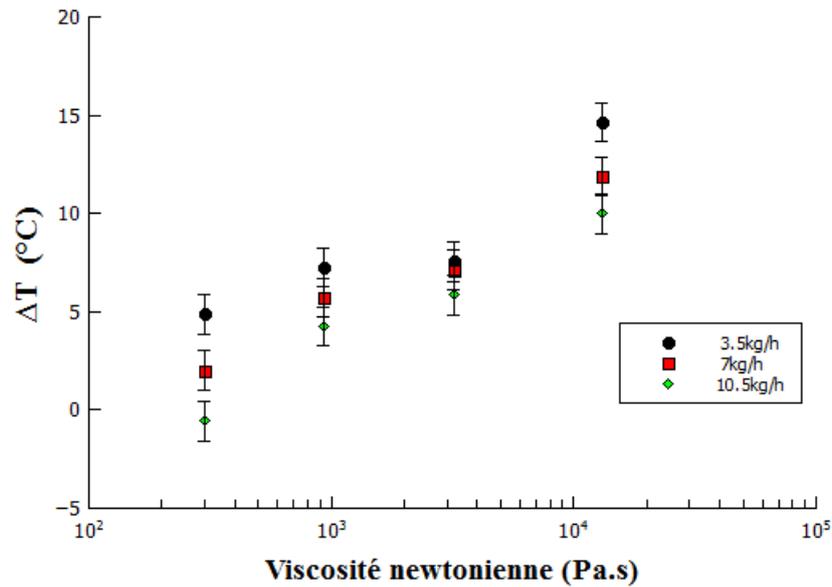


Figure 4-7 : Différence entre la température matière ( $T_1$ ) et la température de régulation du fourreau en fonction de la viscosité newtonienne des polymères (PP-A à PP-D) pour les différents débits (Vitesse de vis : 350rpm).

### IV.3.C Influence de la viscosité sur la pression filière

L'influence de la viscosité sur la pression en tête rejoint le résultat sur l'influence de la vitesse. L'auto-échauffement lié à la viscosité ou l'effet de la température de régulation modifie la viscosité du polymère et se répercute sur la pression à la filière. Ces tendances pour la pression sont bien visibles malgré quelques points expérimentaux dispersés que ce soit pour les différentes températures de régulation de fourreau (figure 4-8) ou les diverses masses molaires (figure 4-9). L'effet de la viscosité est clairement d'augmenter la pression en filière et l'auto-échauffement ne compense pas cette augmentation (voir figure 4-9). Par contre, l'effet de la régulation est moins net en particulier pour les températures de régulations car l'auto-échauffement tend à accentuer les effets liés à la variation de viscosité. Une température de régulation basse provoque une augmentation de la viscosité qui peut provoquer en retour un auto-échauffement et une compensation du phénomène.

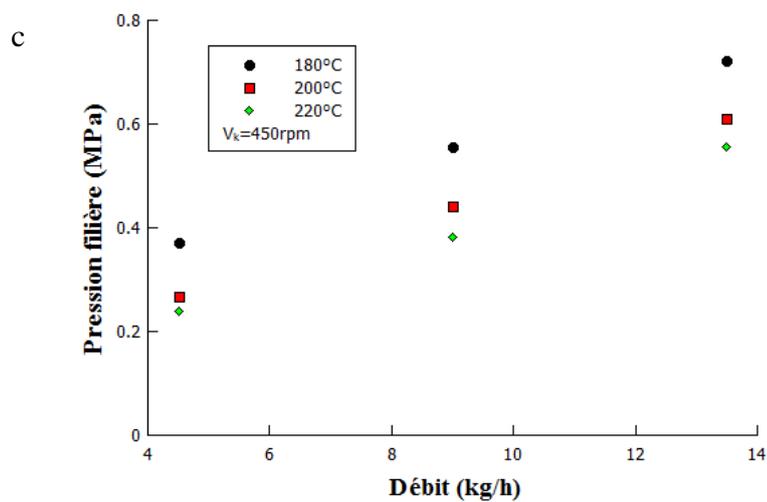
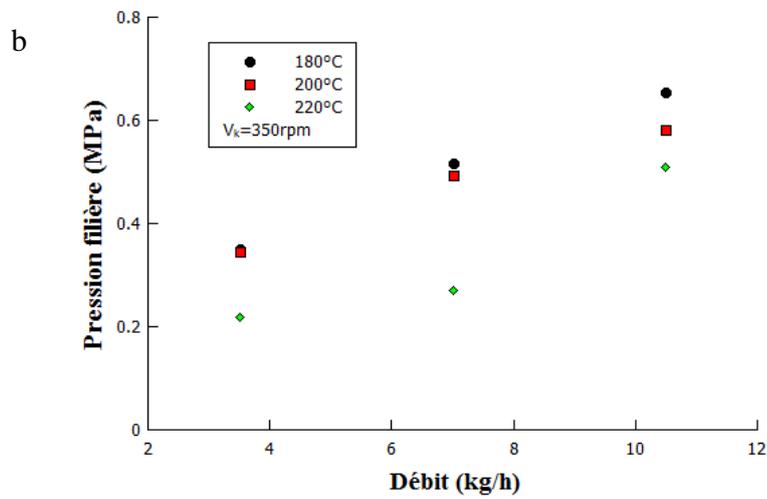
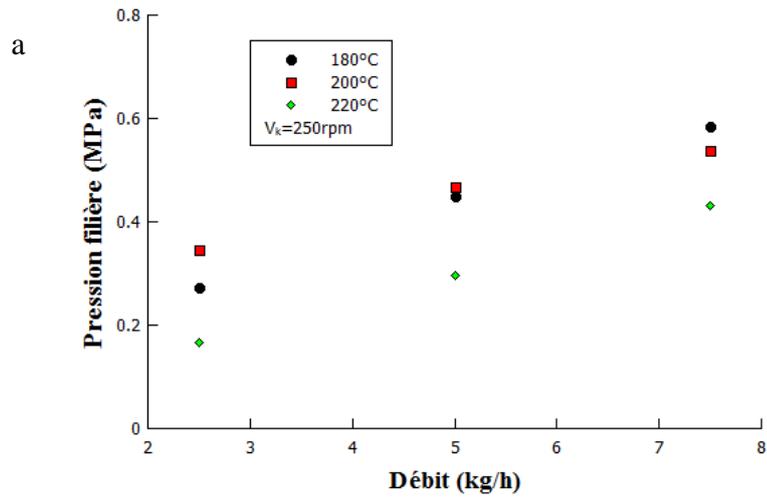


Figure 4-8 : Pressions filières obtenues avec le PP-A en fonction du débit pour les différentes températures de régulation du fourreau à 250rpm (a), à 350rpm (b), à 450rpm (c).

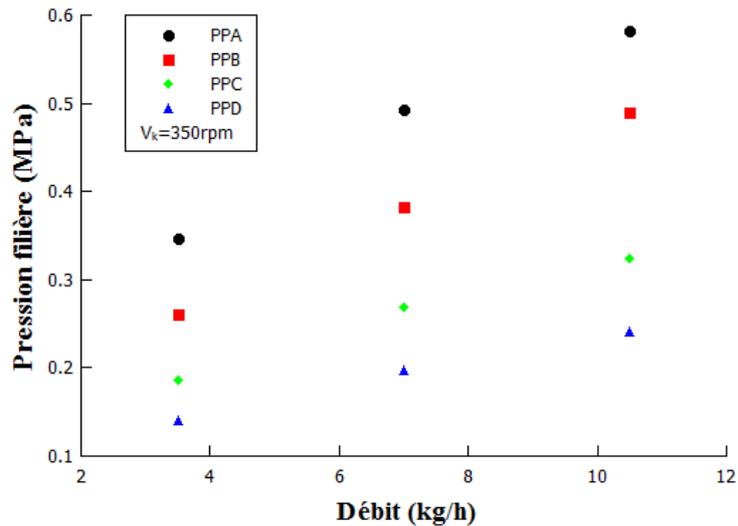


Figure 4-9 : Pression filière en fonction du débit pour les polypropylènes de masses molaires différentes (Vitesse de vis : 350rpm).

#### IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'impact de la viscosité de la matière sur la distribution des temps de séjour, la pression au niveau de la filière et la température à l'intérieur du co-malaxeur a été étudié par deux approches. La première en faisant varier la température du fourreau, la deuxième en faisant varier la masse molaire du polypropylène. L'étude par variation de la viscosité du polymère dans les mêmes conditions de régulation permet de mieux distinguer les effets en limitant la compensation par l'auto-échauffement. En particulier les variations de viscosité qui peuvent être obtenue par la variation de la température de régulation induisant des phénomènes de compensation qui rendent les résultats moins affirmatifs. Les deux types d'étude amènent néanmoins aux conclusions identiques. La viscosité n'a aucun effet sur la distribution des temps de séjour pour les conditions opératoires explorées malgré des différences en termes de pression filière et de température matière. En effet, plus la matière est visqueuse plus l'auto-échauffement est important notamment dans les éléments de mélange. De même, la pression filière est plus importante si la viscosité est plus élevée. La connaissance de la distribution des temps de séjour est importante en extrusion car elle influe sur la dégradation du matériau ou sur la cinétique de réaction en extrusion réactive. Si celle-ci n'est pas influencée par la viscosité, il devient possible d'obtenir une relative indépendance entre la DTS dans le co-malaxeur et les autres paramètres comme la température par exemple pour éviter une dégradation ou des réactions secondaires thermiquement activées. Il est aussi alors possible d'augmenter la température pour modifier le taux d'avancement d'une réaction.



## **Chapitre V : Influence du profil sur la distribution des temps de séjour et modélisation par approche génie chimique**

### **V.1 Introduction**

Pour réaliser une formulation de matériau polymère dans un mélangeur continu de type extrudeuse, les paramètres ajustables sont la vitesse de vis, les débits, les températures de régulation de l'appareil ou encore la formulation elle-même. Comme les bi-vis, le co-malaxeur BUSS MK30 est également modulaire par le profil de vis qui influence aussi la qualité du mélange, bien que la modification d'un profil soit une opération lourde pour cet appareil. En effet, le nettoyage de la vis et le démontage des doigts pour les remettre ensuite en correspondance avec les éléments reste délicat et donc peu réalisé industriellement, surtout si le changement n'amène pas un gain appréciable, d'où l'intérêt du logiciel de simulation LUCOMAX. D'un point de vue pratique, un profil de vis est limité par la conception du fourreau, par la présence des puits d'alimentation ou de dégazage, qui suppriment des emplacements de doigts et où seuls les éléments de transport ont un sens. De même, le chemisage ponctuel du fourreau ne permet pas toujours de mettre en place des bagues de restriction à n'importe quelle position. Les résultats présentés au chapitre III et IV sont des analyses globales des effets de la modification des variables opératoires. Les chapitres V et VI proposent une analyse plus locale qui présente un intérêt pour la conception d'un logiciel permettant théoriquement de construire un profil et de simuler à priori les effets des changements de configuration de vis. Ces effets seront donc évalués par des changements locaux de profil pour quelques éléments par des jeux d'intervention et par des mesures de DTS ou de gradient de pression. La première partie de ce chapitre traite donc de la mesure des DTS pour un co-malaxeur sans monovis de reprise, en faisant varier le débit, la vitesse de vis, et la configuration de vis dans le but d'étudier l'influence des éléments qui sont le plus utilisés pour cet appareil, l'élément de transport (EZ) et l'élément de mélange (KN). La deuxième partie du chapitre décrit les DTS au moyen de l'approche génie chimique. Cette approche a déjà été utilisée dans plusieurs articles, précédemment cités [15][16] et également pour des extrudeurs mono et bi-vis [63]. Plus récemment, Ainsler et al. [64] ont comparé plusieurs modèles communément appliqués aux DTS expérimentales pour l'extrudeur bi-vis tel que le modèle de dispersion axiale proposé par Todd et al. [65]. Poulesquen & al. [66][67] ont proposé une méthode pour les extrudeuses bi-vis en couplant l'approche mécanique des milieux continus

avec l'approche génie chimique de paramètres ajustables. La difficulté de la méthode reste le choix du réacteur pour chaque section de la vis et en conséquence des mesures de DTS ont finalement été nécessaires pour trouver la meilleure corrélation, mesures faites dans le deuxième article de leur série de publication. Le modèle dans la présente étude décrit la DTS avec une équation dérivée d'une cascade de réacteurs continus parfaitement agités (CSTR). Bien que ce type de modélisation soit parfois suspecté de manquer de sens physique, spécialement en comparaison avec l'approche mécanique des fluides, elle est pratique et a permis de donner une DTS élémentaire pour chaque section et de proposer une loi pour leur combinaison. Il sera montré qu'elle décrit convenablement l'interchangeabilité des éléments pour une section donnée, interchangeabilité confirmée par l'expérience. De plus, les lois gouvernant l'influence de la combinaison des éléments sur la DTS seront utilisées pour prédire la DTS globale. Pour cela, le produit des fonctions DTS des zones élémentaires dans le domaine de Laplace est associé avec les considérations géométriques pour reconstruire un profil de vis dans l'espace des transformées de Laplace.

## V.2 Théorie: l'analyse génie chimique

L'idée d'une fonction de distribution des temps de résidence a été proposée par Danckwerts [68] en 1952. La fonction classique de distribution pour les temps de résidence est :

$$E(t) = \frac{C_i(t)}{\int_0^{+\infty} C_i(t) dt} \quad (5-1)$$

Où  $E(t)$  est la fonction DTS

$C_i(t)$  est la concentration instantanée

L'approche génie chimique est utile pour décrire les distributions des temps de résidence dans les extrudeurs, mélangeurs ou autre procédés. Cette fonction peut-être modélisée par une combinaison de réacteurs pistons ou de réacteurs continus parfaitement agités (CSTR) comme le montre la figure 1.

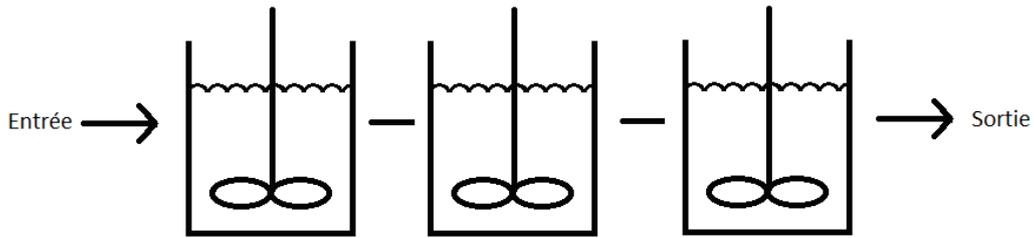


Figure 5-1: Schéma de CSTR en série

La fonction DTS élémentaire pour un simple CSTR dans le domaine des temps est :

$$E_e(t) = \exp(-t/\tau) \quad (5-2)$$

Où  $\tau$  est le temps de résidence moyen

Cette fonction peut-être communément projetée dans le domaine de Laplace avec une variable  $p$  via la fonction de transfert correspondante :

$$G_e(p) = \frac{1}{1 + \tau p} \quad (5-3)$$

Pour une combinaison de  $J$  réacteurs élémentaires en série ayant un temps caractéristique similaires  $\tau$ , la fonction de transfert globale devient :

$$G(p) = \left( \frac{1}{1 + \tau p/J} \right)^J \quad (5-4)$$

La transformée inverse de Laplace sur une telle fonction donne une fonction de type Poisson qui décrit la DTS dans le domaine des temps :

$$E(t) = \frac{1}{(J-1)!} \left( \frac{J}{\tau} \right)^J t^{(J-1)} \exp\left( -\frac{Jt}{\tau} \right) \quad (5-5)$$

Ceci peut-être théoriquement utilisé quel que soit la DTS à modéliser. Cependant, dans cette étude nous proposons une décomposition du modèle global en CSTR partiels, correspondant à des zones spécifiques avec un type unique d'élément sur le profil de vis. Si on considère un profil de vis virtuel de co-malaxeur fait de deux zones, chacune ayant une fonction dédiée, par exemple la fusion et le mélange, avec comme fonctions élémentaires  $G_0$  et  $G_N$ , la fonction de transfert globale de ce mélangeur à partir de ce profil de vis sera :

$$G(p) = G_0(p)G_N(p) \quad (5-6)$$

La section correspondant à la fusion sera décrite par un modèle de CSTR de la forme:

$$G_0(p) = \left( \frac{1}{1 + \tau_0 p / J_0} \right)^{J_0} \quad (5-7)$$

Similairement, la fonction pour la zone de mélange est aussi décrite par un modèle de CSTR :

$$G_N(p) = \left( \frac{1}{1 + \tau_N p / J_N} \right)^{J_N} \quad (5-8)$$

Si cette dernière zone est elle-même construite à partir de n blocs élémentaires d'éléments similaires, chacun possède alors une fonction de transfert élémentaire  $G_{Ne}(p)$  et ainsi:

$$G_N(p) = [G_{Ne}(p)]^n \quad (5-9)$$

Avec :

$$G_{Ne}(p) = \left( \frac{1}{1 + \tau_N p / \left( n \left( \frac{J_N}{n} \right) \right)} \right)^{J_N/n} = \left( \frac{1}{1 + \tau_N p / J_N} \right)^{J_N/n} \quad (5-10)$$

En conséquence, la fonction de transfert globale du mélangeur devient :

$$G(p) = \left( \frac{1}{1 + \tau_0 p / J_0} \right)^{J_0} \left[ \left( \frac{1}{1 + \tau_N p / J_N} \right)^{J_N / n} \right]^n = \left( \frac{1}{1 + \tau_0 p / J_0} \right)^{J_0} \left( \frac{1}{1 + \tau_N p / J_N} \right)^{J_N} \quad (5-11)$$

En supposant maintenant que la zone de mélange soit remplacée par une zone de transport avec les mêmes longueurs géométriques, cette zone est alors décrite par une fonction de transfert  $G_E$  et si elle également composée de  $n$  éléments de transport identiques, avec une fonction de transfert élémentaire  $G_{Ee}$ , on peut donc appliquer le même raisonnement :

$$G_E(p) = \left( \frac{1}{1 + \tau_E p / J_E} \right)^{J_E} \quad (5-12)$$

$$G_E(p) = G_{Ee}^n(p) \quad (5-13)$$

$$\text{Avec } G_{Ee}(p) = \left( \frac{1}{1 + \tau_E p / J_E} \right)^{J_E / n} \quad (5-14)$$

Et dans ce cas, la fonction de transfert globale est :

$$G(p) = \left( \frac{1}{1 + \tau_0 p / J_0} \right)^{J_0} \left[ \left( \frac{1}{1 + \tau_E p / J_E} \right)^{J_E / n} \right]^n \quad (5-15)$$

Un cas plus intéressant considère un profil utilisant une même zone initiale mais suivie par une zone de même longueur totale combinant éléments de mélange et de transport :

$$G(p) = G_o(p) \times G_{Ee}^{q(J_E/n)}(p) \times G_{Ne}^{(n-q)(J_N/n)}(p) \quad (5-16)$$

L'analyse prévoit que toute combinaison de q blocs de transport avec n-q blocs de mélange donne la même DTS. En d'autres termes, cette approche prévoit une indépendance de la DTS par rapport à la position relative des blocs élémentaires.

### V.3 Conditions expérimentales et opératoires

Des expériences ont été conduites sur le co-malaxeur PR46 avec le PP-A dans différentes conditions d'extrusion, avec une vitesse de rotation de 100, 130 et 160rpm et un débit de 10, 15 et 20 kg/h. Le profil de vis utilisé est montré figure 5-2. La température du fourreau a été réglée à 170°C et celle de la vis à 150°C. Les granulés de PP-A sont introduits dans le premier puits et le traceur dans le deuxième puits, là où la matière est fondue. La zone avec éléments variables a été successivement équipée avec les assemblages d'éléments du tableau 5-1.

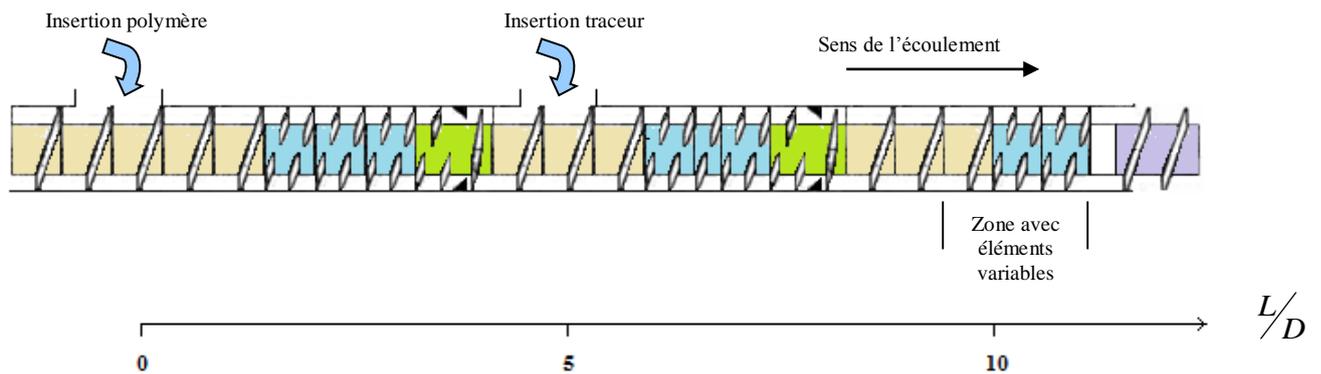


Figure 5-2 : Profil de vis avec zone variable

Nom du profil	Composition de la zone variable	Nom du profil	Composition de la zone variable
KKK		EEE	
KKE		KEE	
KEK		EKE	
EKK		EEK	

Tableau 5-1 : Différentes configurations de vis pour la zone variable

## V.4 Résultats

L'influence de la vitesse et du débit est la même que celle observée pour le co-malaxeur MK30 quel que soit le profil et ne sera donc pas présentée. Le lecteur se rapportera au chapitre III pour les conclusions sur ces points. Il faut toutefois noter, que pour les profils contenant trop d'éléments de mélange, la matière remonte par les puits et la DTS n'a pas pu être obtenue lorsque le débit est trop important.

### V.4.A Effet de la configuration de la vis

La figure 5-3 permet de visualiser l'effet des configurations de la vis pour les deux cas extrêmes de profil EEE et KKK. Comme attendu, un élément de mélange KN induit plus de mélange et de flux de retour, conduisant à un temps de résidence plus long et à un élargissement de la distribution des temps de séjour, alors que l'élément de transport est plus efficace pour transporter rapidement le polymère avec une DTS plus étroite. Ces conclusions sont valables pour tous les débits et toutes les vitesses de rotation.

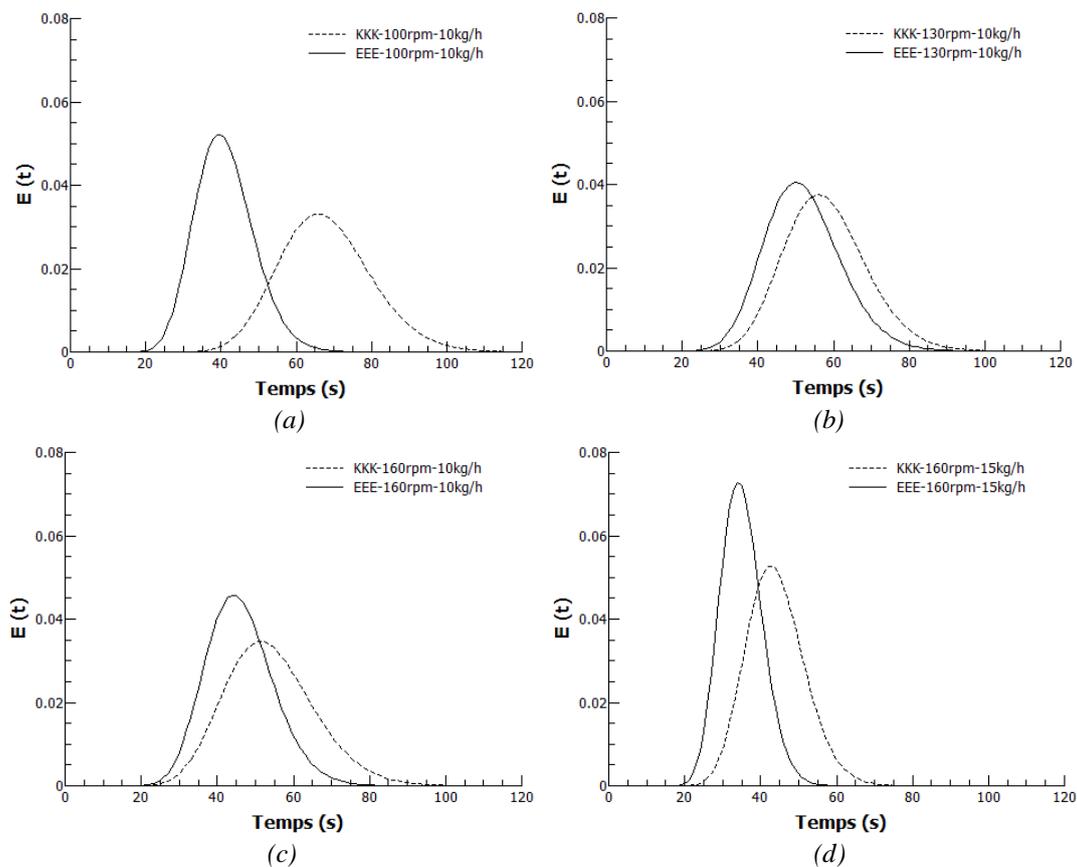


Figure 5-3: DTS modélisées par les CSTR pour les configurations à 10kg/h-100rpm (a), 10kg/h-130rpm (b), 10kg/h-160rpm (c) et 15kg/h-160rpm (d) (matière : PP-A).

#### V.4.B Influence de la position relative des éléments dans la zone variable

Le résultat le plus original concerne les profils où la zone variable comporte les deux types d'éléments. Dans ce cas, la position relative des éléments pour un jeu défini d'élément à une influence mineur sur la DTS. La figure 5-4 montre des exemples typiques de la combinaison de deux éléments de mélange (notés K) et d'un élément de transport (notés E) et également le cas inverse. Dans toutes les conditions de débits et vitesses, les DTS sont similaires lorsque l'on change l'ordre des éléments. Ainsi les configurations KEK, EKK et KKE donnent les mêmes DTS et la même tendance est observée pour les configurations KEE, EKE et EEK. Ceci a été observé dans notre gamme d'expériences comprise entre 100 et 160rpm pour un débit compris entre 10 et 15kg/h.

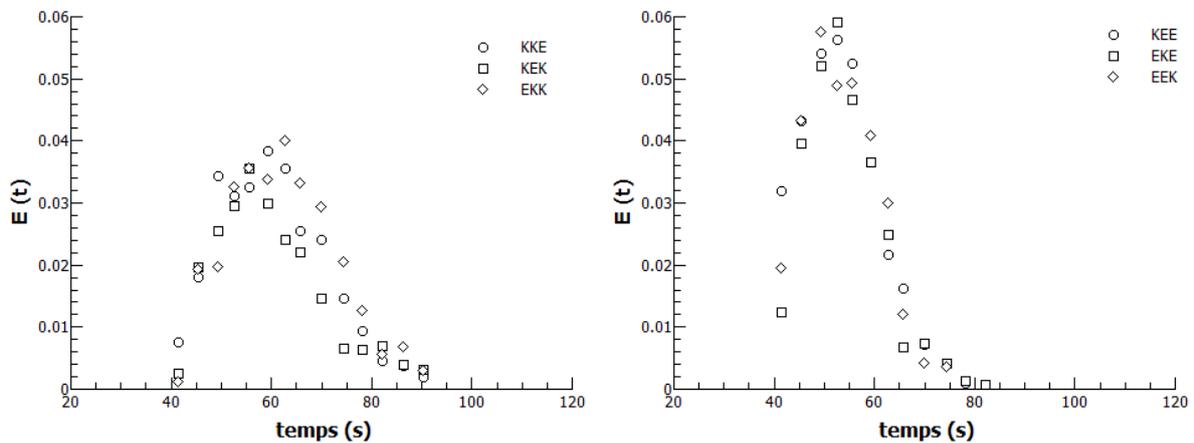


Figure 5-4 DTS expérimentales pour les profils KKE, KEK, et EKK-100rpm-10kg/h (a), DTS expérimentales pour les profils KEE, EKE et EEK-130rpm-15kg/h (b) (matière : PP-A).

#### V.4.C Détermination des modèles de CSTR élémentaires pour la section commune, de mélange ou de transport

Sachant que la position relative des éléments dans la zone finale n'influe pas la distribution des temps de résidence, la conséquence majeure devrait être que la fonction DTS dans cette zone puisse être théoriquement calculée par une simple combinaison des fonctions élémentaires pour un élément EZ et KN pour un même couple débit et vitesse selon les lois étudiées en V.2. Pour vérifier cette hypothèse, les fonctions élémentaires des éléments de mélange et de transport d'une même longueur doivent être calculées à partir des configurations extrêmes EEE et KKK. Une difficulté supplémentaire est ajoutée par la zone entre l'alimentation du traceur et la section variable. Pour pallier cette difficulté, cette zone est restée sans modification de géométrie pour

tous les tests et sera appelée zone 0 ou section commune. La zone finale est constituée de 3 éléments variables combinant l'élément de transport EZ (E) et l'élément de mélange KN (K). En accord avec l'analyse théorique, le modèle correspondant est donc constitué par un réacteur agité avec une fonction de transfert  $G_0$  pour la section commune suivi de 3 réacteurs agités avec les fonctions de transfert correspondantes  $G_{Ee}$  et  $G_{Ne}$ , dépendant du type d'éléments (voir figure 5-5).

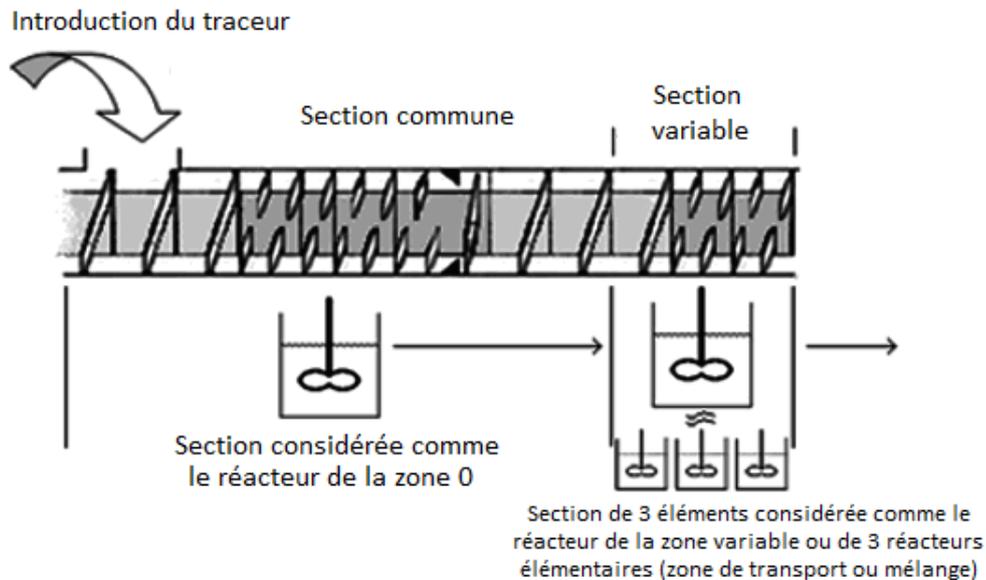


Figure 5-5: Dispositif expérimental et modèle correspondant

Les calculs ont été effectués avec le logiciel SCILAB en utilisant une minimisation et l'outil de transformée de Laplace en commençant par les données expérimentales provenant des configurations limites, avec la zone 0 combinée avec soit 3 éléments EZ, soit 3 éléments KN, en utilisant les équations 5-11 et 5-15. Les temps moyens pour la section commune  $\tau_0$ , la section de mélange  $\tau_N$  et la section de transport  $\tau_E$  ainsi que leurs nombres de réacteurs associés ( $J_0$ ,  $J_N$ ,  $J_E$ ) ont été calculés. Ces résultats sont donnés dans le tableau 5-2 pour les conditions de débits et vitesses. Ainsi les temps, pour les éléments de mélange et de transport élémentaires sont  $\tau_N/3$  et  $\tau_E/3$  et le nombre correspondant de réacteurs sont  $J_N/3$  et  $J_E/3$ . Comme les résultats peuvent dépendre des valeurs initiales, une étude de sensibilité vis-à-vis de ces valeurs a été réalisée avec différents jeux initiaux. Les résultats ont été sélectionnés en prenant ceux avec les plus petites déviations standards et erreurs moyennes. Même si pour un assemblage de trois éléments, l'expérience montre que la position n'affecte pas la DTS, tous les points expérimentaux ont été pris en compte pour le calcul de l'erreur moyenne et de la déviation standard.

Débit (kg/h)	Vitesse de vis (rpm)	$\tau_0$ (s)	$\tau_N$ (s)	$\tau_E$ (s)	$J_0$	$J_N$	$J_E$
10	100	29	41	14	31	23	13
10	130	26	33	27	27	17	21
10	160	26	31	21	19	29	19
15	160	23	18	14	28	38	22

Tableau 5-2 : Paramètres des DTS élémentaires pour les différents débits et vitesses de vis

#### V.4.D Combinaison des paramètres élémentaires pour la DTS globale

Ces paramètres élémentaires ont été utilisés pour calculer la DTS globale pour les profils intermédiaires. La combinaison des précédentes fonctions élémentaires avec les paramètres élémentaires a été utilisée pour calculer les fonctions de DTS pour les différentes combinaisons en accord avec l'équation 5-16 avec  $n=3$  et  $q=1$  ou  $2$ . Les résultats sont comparés avec les données expérimentales par l'exemple figure 5-6. Les fonctions élémentaires sont également visibles dans les mêmes conditions sur la figure 5-7. Les éléments de transport donnent une DTS plus étroite et un temps de résidence moyen plus bas que les éléments de mélange.

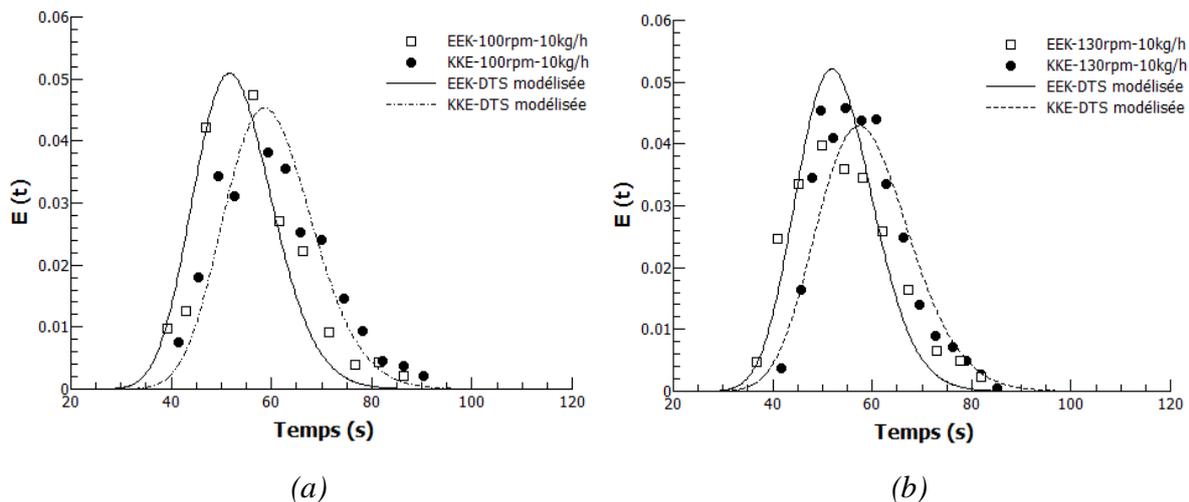


Figure 5-6 : Points expérimentaux et DTS globales obtenues par le modèle utilisant la combinaison d'éléments à 100rpm et 10kg/h (a), à 130rpm et 10kg/h (b) (matière PP-A).

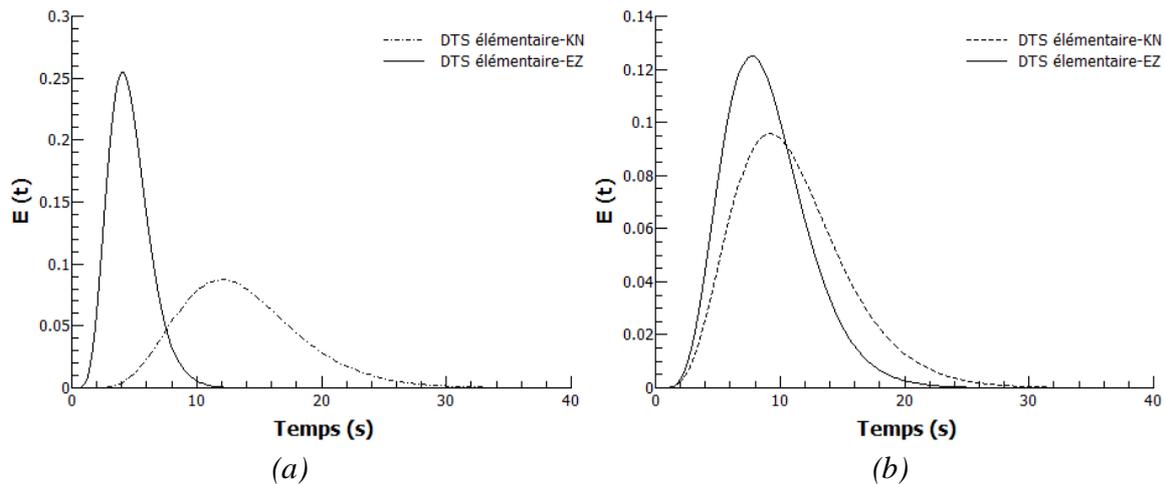


Figure 5-7 : DTS élémentaire pour l'élément de transport EZ et celui de mélange KN à 100rpm et 10kg/h (a), à 130rpm et 10kg/h (b) (matière PP-A).

#### V.4.E Variation des paramètres élémentaires avec les conditions opératoires

Le reproche majeur fait à l'approche génie chimique précédente est que les paramètres doivent être calculés pour chaque jeu de conditions opératoires. Pour tempérer au moins partiellement cette critique, des corrélations ont donc été tirées entre les paramètres élémentaires, et les vitesses de vis et débits (voir figure 5-8). Les paramètres concernant la zone zéro n'ont pas été pris en considération car cette zone du profil est complexe et est aussi la zone de fusion du traceur. Il ne semble donc pas pertinent d'en tirer des règles vis-à-vis du profil. Expérimentalement, il a été montré que les éléments de mélange élargissent la DTS et augmentent le temps de résidence moyen bien plus que les éléments de transport. Les paramètres du modèle sont concordants avec ces observations car le temps de résidence moyen ainsi que le nombre de réacteurs sont plus élevés pour un élément de mélange que pour un élément de transport. Il faut rappeler ici l'effet de  $J$  et  $\tau$  sur la forme de la fonction de Poisson qui représente la fonction DTS dans l'espace des temps. Une augmentation du paramètre  $\tau$  conduit à une DTS plus large et à un temps de résidence plus long. Le paramètre  $J$  représente le nombre de réacteurs en série et une augmentation de celui-ci conduit également à un temps de résidence moyen plus long. Cependant, quand  $J$  devient trop important, la forme de la DTS devient celle d'un réacteur piston, très étroite. L'augmentation du débit pour une vitesse définie conduit expérimentalement à une DTS plus étroite avec un temps de résidence moyen plus court, ce qui est également en bon accord avec les paramètres obtenues via la diminution de  $\tau$  et l'augmentation de  $J$ . Les mêmes résultats ont été retrouvés pour l'augmentation de la vitesse

de vis à un débit défini. Il faut rappeler que tous les débits ne sont pas accessibles expérimentalement.

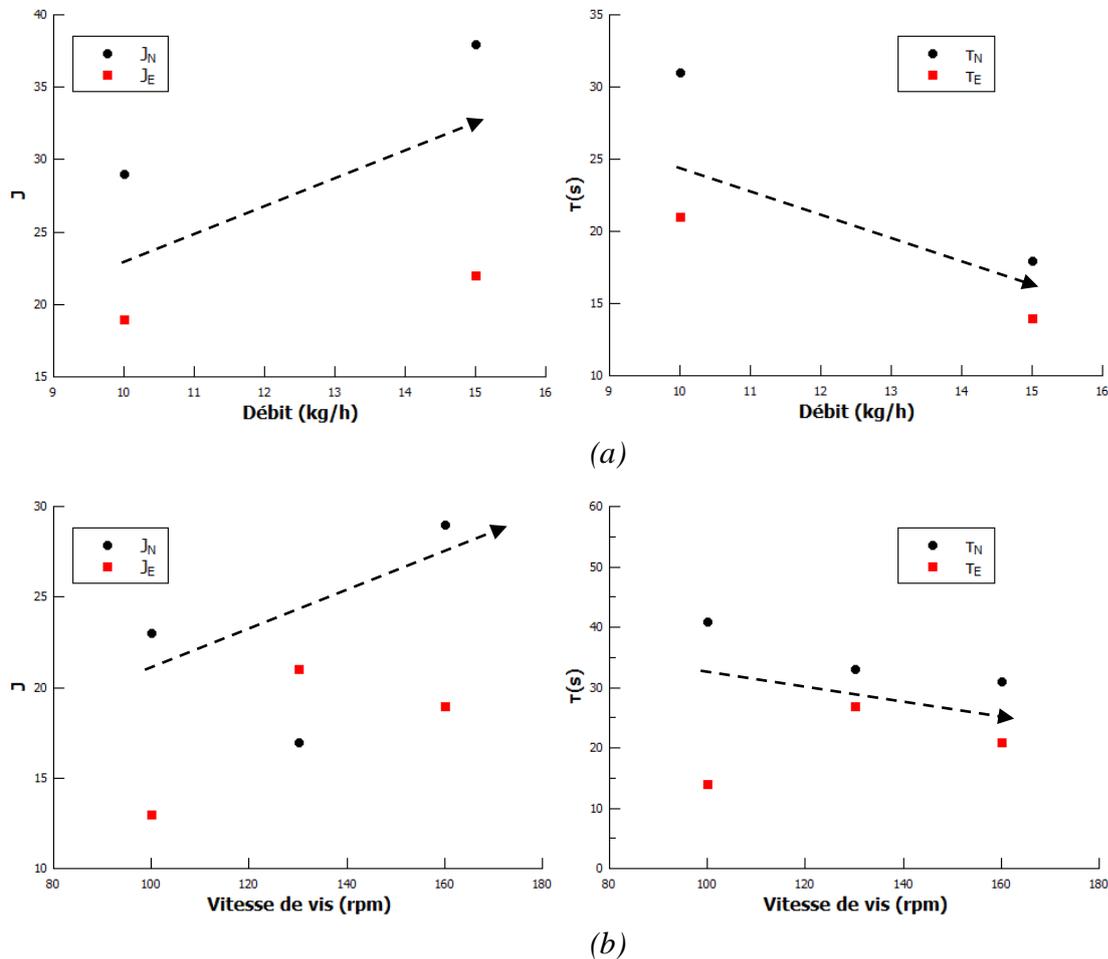
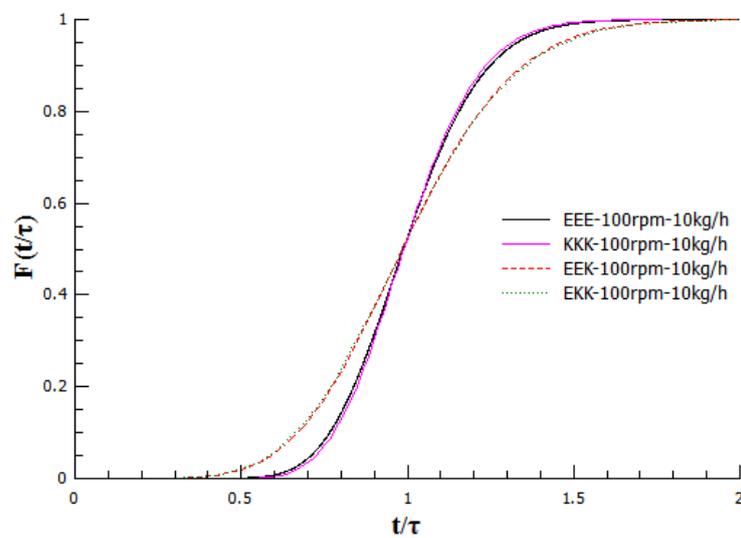


Figure 5-8 : Variation des paramètres  $J$  et  $\tau$  en fonction des différents débits (a) et vitesses de vis (b).

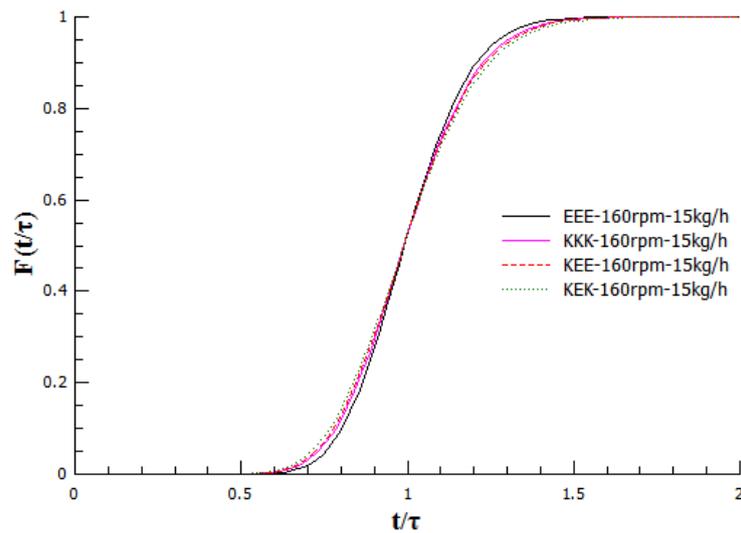
#### V.4.F DTS cumulée adimensionnalisée

Pour le co-malaxeur, les expériences réalisées dans ce travail ne montrent pas de trainée significative sur les courbes de distribution des temps de résidence. Cependant, bien que la présentation de  $E(t)$  pour les DTS soit un bon moyen de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires et du profil sur le temps de résidence moyen, selon Elemans & Meijer [13], elle ne permet pas d'appréhender les différences dans la forme de la distribution. La représentation d'une DTS normalisée, où la DTS cumulée en fonction d'un temps adimensionné est plus intéressante dans cette optique car elle efface l'effet du temps de résidence moyen. Sur la figure 5-9, la DTS cumulée  $F(t)$  est tracée en fonction du temps adimensionné (ou temps réduit)  $t/\tau$  pour différents jeux d'éléments avec des conditions opératoires similaires. Ceci

souligne que la forme de la distribution est quasiment la même quand un seul type d'élément est utilisé. Cependant, la combinaison d'éléments différents élargi la distribution. Ceci est plus visible à basse vitesse (figure 9a) alors qu'aucun effet significatif n'a été observé à haute vitesse ou pour différents débits (voir figure 9b). L'élargissement dans le cas d'éléments de différents types peut-être expliqué par le fait que les temps de résidence moyens pour les éléments de mélange et de transport sont si différents que leur combinaison peut seulement induire une DTS plus large avec une forme différente. Dans ce cas, l'adimensionnalisation par un temps de résidence moyen n'altéra pas cette forme élargie qui est mise en évidence par cette représentation.



(a)



(b)

Figure 5-9: DTS cumulées en fonction du temps adimensionné ( $t/\tau$ ) pour différents jeux d'éléments avec les mêmes conditions opératoires (10kg/h-100rpm(a) et 160rpm-15kg/h(b)).

## V.5 Conclusion

Ce chapitre était dédié à une étude approfondie de l'effet des changements locaux de profil sur la DTS à partir d'une série d'expériences interchangeant localement les types d'éléments (mélange ou transport). Pour une section de longueur donnée, augmenter le nombre d'éléments de mélange conduit à une DTS plus large et à un temps de résidence plus long. En effet, les éléments de mélange induisent plus de flux de retour que les éléments de transport. Le résultat le plus intéressant concerne l'ordre des éléments pour un jeu défini, qui n'influe pas sur la DTS. Une approche génie chimique a été utilisée pour modéliser les DTS de ces résultats expérimentaux en utilisant des équations dérivées de celles pour les réacteurs continus parfaitement agités (CSTR). Cela permet d'obtenir par minimisation un temps de résidence moyen et un nombre de réacteurs pour une zone constituée de trois éléments identiques qui reproduisent parfaitement les DTS expérimentales. Ces paramètres élémentaires peuvent-être aussi utilisés pour prédire les DTS pour les profils intermédiaires (combinant éléments de mélange et de transport) en accord avec les points expérimentaux et la combinaison des fonctions élémentaires. Les valeurs de ces paramètres sont cohérentes pour chaque type d'élément et représentatives de leur capacité de mélange. Les critiques faites pour l'absence de caractère prédictif pour les éléments de base, car il faut disposer des expériences pour déterminer ces paramètres, pourraient être levées par des corrélations plus nombreuses avec le débit et la vitesse prenant en compte le taux de remplissage. En tout état de cause, l'approche pourrait être utile en la couplant avec une approche mécanique des fluides localement comme celle proposée par Poulesquen et al. [66-67] et dans le cadre de Lucomax. L'ensemble des résultats de ce chapitre a été publié [69].



# **Chapitre VI : Etude de la pression locale dans une zone de mélange d'un co-malaxeur**

## **VI.1 Introduction**

Lors d'un procédé d'extrusion, la connaissance de la pression générée, pendant la mise en œuvre, le long du fourreau de la machine permet d'améliorer la compréhension du mélangeur et du procédé de transformation. Dans le cas du co-malaxeur, il est communément admis que l'outil génère peu de pression. La pression est nulle dans les zones où la vis n'est pas remplie, généralement dans les éléments de transport (EZ). C'est dans les éléments de mélange (KN), généralement remplis, qu'apparaît la mise en pression. Le remplissage de ces éléments peut être amélioré par un élément RR avec une bague de restriction. Des pressions plus importantes peuvent éventuellement être obtenues en bout de vis selon la configuration de la sortie du co-malaxeur. Les modes de remplissage sont différents avec une filière, une pompe volumétrique ou une mono-vis à la sortie. Les éléments précédents la sortie sont en effet alors remplis et le gradient de pression peut être beaucoup plus important qu'en amont dans la vis. S'il est généralement facile d'instrumenter un co-malaxeur avec un capteur de pression en sortie sur une filière, obtenir la pression le long d'un fourreau du co-malaxeur est plus difficile du fait de la géométrie de l'appareil. L'idée initiale était de se servir de l'emplacement des doigts pour y insérer un capteur de pression mais, ce type de capteur n'est pas disponible pour des raisons de taille, l'emplacement de doigt pour un co-malaxeur MK30 étant seulement de 4 mm de diamètre. La sensibilité des capteurs de pression reste par ailleurs inadéquate vis-à-vis des pressions attendues. Ce chapitre propose donc une méthode originale pour mesurer la pression dans une zone de mélange d'un co-malaxeur.

## **VI.2 Principe de la méthode**

Le principe de la méthode est d'utiliser les orifices de fixation des doigts du co-malaxeur comme des microrhéomètres capillaires et d'utiliser le débit d'extrusion, la géométrie et la rhéologie du polymère pour en déduire les pressions locales. Plusieurs doigts ont été tour à tour enlevés le long du fourreau. En fonction des conditions d'extrusion, la matière s'extrude donc par le trou laissé à cet emplacement comme le montre la figure 6-1. Le débit peut être mesuré par pesée et le rapport  $L/D$  de l'emplacement vide d'un doigt est connu. La pression  $P_0$  locale

à l'entrée du capillaire, est finalement calculée à partir des équations de Poiseuille et avec la correction de Rabinovitch (voir équations 6-1 et 6-2) grâce au logiciel *Rheocalculator* de *Compuplast* :

$$\eta_a = \frac{\tau_a}{\dot{\gamma}_a} \text{ où } \tau_a = \frac{P_o \cdot R_c}{2L_c} \text{ et } \dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (6-1)$$

Avec  $\tau_a$ : Contrainte apparente

$\dot{\gamma}_a$ : Gradient de vitesse de cisaillement apparent

$\eta_a$ : Viscosité apparente

$P_0$ : Pression à l'entrée du capillaire

Q : Le débit

$R_c$ : Rayon du capillaire

$L_c$ : Longueur du capillaire

La correction de Rabinovitch, pour un polymère pseudo-plastique est appliquée :

$$\dot{\gamma}_{cor} = \frac{3m+1}{4m} \dot{\gamma}_a \quad (6-2)$$

Avec  $\dot{\gamma}_{cor}$ : Gradient de vitesse de cisaillement corrigé

m : Indice d'écoulement



Figure 6-1 : Joncs de matière sortant de l'emplacement vide d'un doigt pendant l'extrusion.

Le calcul tient compte du comportement pseudo-plastique, ainsi que la température matière grâce aux données issues des thermocouples, en utilisant une pseudo-loi de Carreau-Yasuda pour la viscosité qui tient compte de la température (équation 6-3) :

$$\eta_a(T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0 \cdot b}{(1 + (\lambda \cdot b \cdot \dot{\gamma})^a)^{\frac{1-n}{a}}} \text{ avec } b = e^{-c(T-T_r)} \quad (6-3)$$

Avec  $\eta_0$  : Viscosité newtonienne

$n$  : Indice d'écoulement limite à haut gradient de vitesse de cisaillement

$\lambda$  : Temps caractéristique de la transition entre le régime newtonien et celui pseudo-plastique

$a$  : Paramètre indiquant la courbure de cette transition

$c$  : Coefficient de sensibilité thermique

$T_r$  : Température de référence

$T$  : Température

Les valeurs de ces paramètres sont :  $T_r = 200 \text{ °C}$ ,  $c = 4,125 \cdot 10^{-2} \text{ °C}^{-1}$ ,  $\eta_0 = 10000 \text{ Pa.s}$ ,  $\lambda = 0.84 \text{ s}$  et  $n = 0,31$ .

Les pesées sont reproductibles pour des conditions similaires d'extrusion. Des tests préliminaires ont montré qu'il est déconseillé d'enlever plusieurs doigts simultanément car cela entraîne des modifications de débits.

### VI.3 Conditions expérimentales et opératoires

Les mesures sont réalisées sur le co-malaxeur MK30 avec le PP-A dans les conditions d'extrusion présentées dans le tableau 6-1. Le profil de la vis ainsi que les emplacements des doigts pour les prélèvements sont indiqués sur la figure 6-2. La température de régulation du fourreau  $T_{\text{rég1}}$  est de  $220 \text{ °C}$  et  $T_{\text{rég2-5}}$  est de  $200 \text{ °C}$ . L'introduction des granulés de PP-A est effectuée dans le premier puits. La rangée de doigts étudiée est celle qui est dans le plan horizontal du malaxeur et l'emplacement vide d'un doigt sur cette rangée présente une longueur de  $15.4 \text{ mm}$  et un diamètre de  $4 \text{ mm}$ .

Vitesse de rotation de la vis (rpm)	Débit (kg/h)
250	2,5
	5
	7,5
350	3,5
	7
	10,5
450	4,5
	9
	13,5

Tableau 6-1 : Conditions d'extrusion en termes de vitesse et de débit.

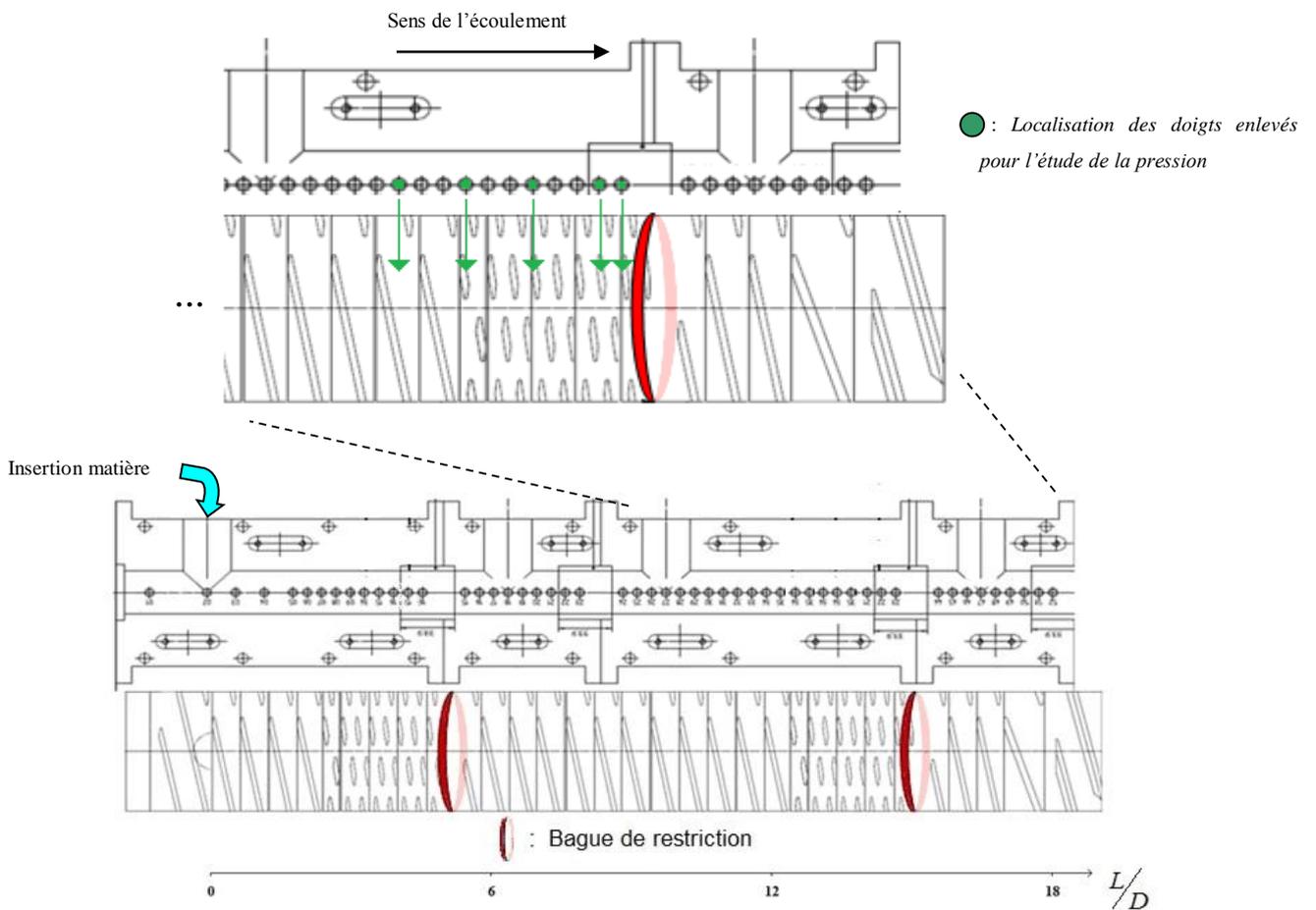


Figure 6-2 : Profil de vis et fourreau du co-malaxeur MK30.

## VI.4 Résultats

Les résultats de pressions en fonction de la position sont présentés figure 6-3. Les valeurs de pression sont faibles et inférieures à 0.45MPa et la pression est nulle dans l'élément EZ car il n'est pas rempli (chapitre III). Les différentes allures des profils de pression sont cohérentes avec celles observées en extrusion selon les conditions de débit. La pression moyenne augmente quand le débit augmente et elle diminue si la vitesse de rotation augmente, de façon très similaire aux extrudeuses bi-vis. Le gradient de pression (différence de pression entre l'entrée et la sortie d'une zone) croît lorsque l'on augmente le ratio  $Q/V_k$ . Il est positif dans la zone de transport précédant les éléments de mélange (voir figure 6-4) et il croît avec le rapport  $Q/V_k$  sauf aux très faibles  $Q/V_k$  où la mise en pression ne se fait que très en aval. Dans les zones d'éléments de mélange, le gradient de pression est positif aux faibles  $Q/V$  si le remplissage se fait dans cette zone, puis il devient nul et enfin négatif dans cette zone (voir figure 6-5).

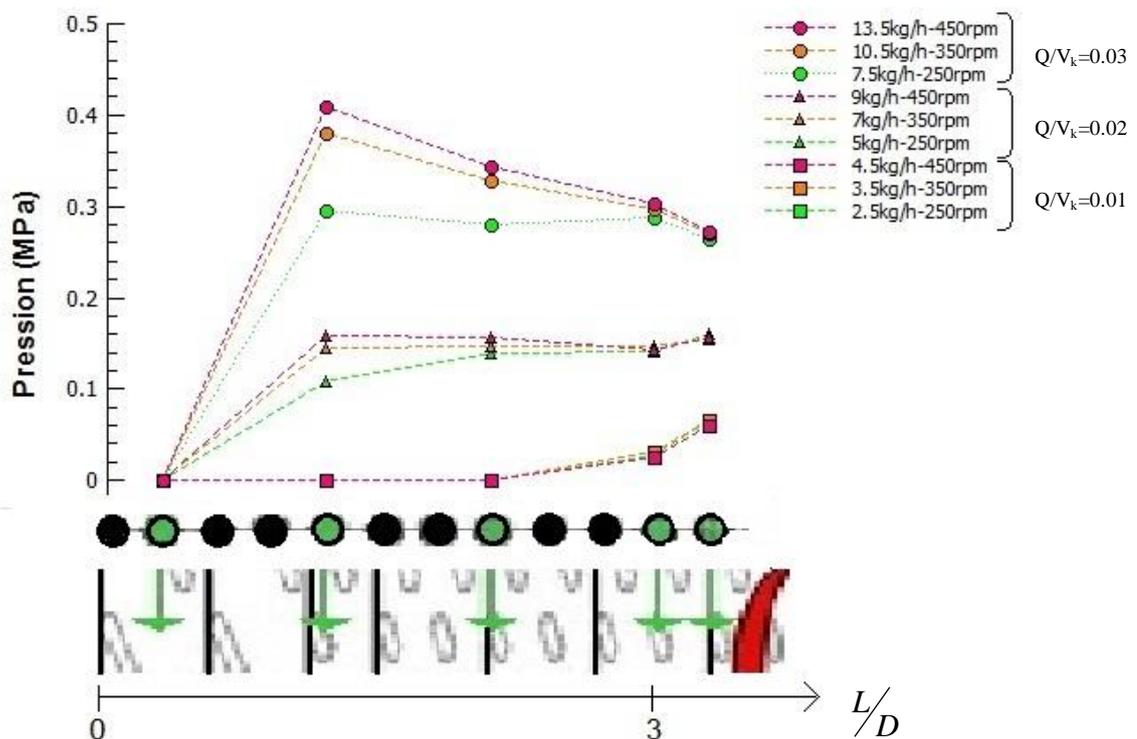


Figure 6-4: Pressions calculées le long de la vis sur la deuxième zone de mélange pour les différentes vitesses et débits d'extrusion (les lignes en pointillés sont présentes pour guider le lecteur).

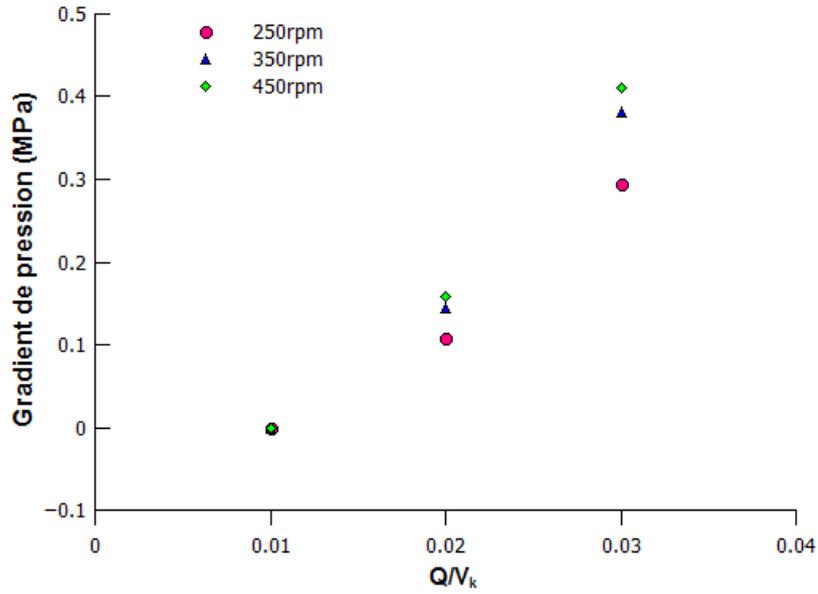


Figure 6-4: Gradients de pression pour les éléments de transport (différence de pression entre le premier et le deuxième doigt) à différentes vitesses en fonction du rapport  $Q/V_k$ .

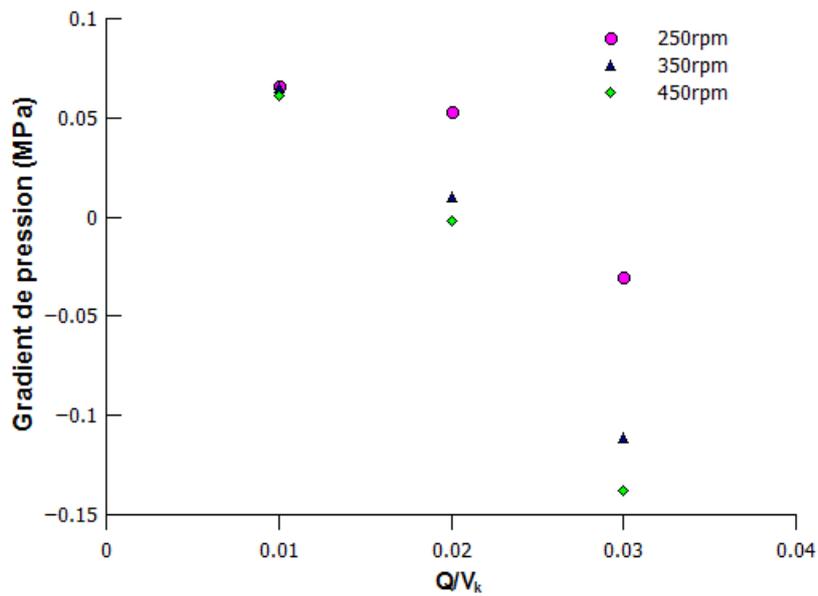


Figure 6-5: Gradients de pression pour les éléments de mélange (différence de pression entre le quatrième et le cinquième doigt) à différentes vitesses en fonction du rapport  $Q/V_k$ .

## **VI.5 Conclusion**

Les résultats obtenus sur une zone de malaxage locale constituée d'éléments de transports suivis d'éléments de mélange apparaissent donc très similaires à ceux obtenus dans les extrudeuses bi-vis mais avec des pressions plus faibles. C'est dans ces zones que se génèrent les pressions avec des gradients de pressions positifs dans la zone de transport et négatifs ou nuls dans la zone de malaxage, au moins pour des rapports débits sur vitesses raisonnablement élevés. Une méthode par extrusion micro-capillaire a été nécessaire pour faire ces mesures compte tenu du faible niveau de pression. La littérature avait montré la possibilité d'utiliser des manomètres à liquide [13] de façon assez proche. La méthode mise en place permet donc d'obtenir des pressions locales le long du fourreau, elle présente l'avantage de permettre d'acquérir autant de points qu'il y a d'emplacements de doigt le long du fourreau. Elle est transposable sur tous les types de co-malaxeur. La valeur obtenue représente une pression moyenne à cause de la translation axiale de la vis qui génère une pulsation. Une étude sur des machines industrielles permettrait d'y installer des capteurs de pression commerciaux au travers des mêmes doigts, pour confronter les valeurs obtenues par les capteurs et la rhéométrie capillaire mise en place dans la méthode proposée ici.



# **Chapitre VII : Exemple d'application avec l'étude de la gélification du PVC dans un co-malaxeur**

## **VII.1 Introduction**

Ce chapitre propose une mise en perspective des applications et des gains possibles par une meilleure connaissance du procédé du co-malaxage. Il met en relation les mesures et les acquisitions de paramètres locaux, températures en particulier, avec les modifications d'un état structural du matériau. Le co-malaxeur est un outil adapté et très utilisé pour la transformation du PVC car il permet sa gélification à basse température, dans la fenêtre étroite possible pour l'extrusion de ce matériau. En effet, aux températures trop basses, le PVC est mal gélifié, alors qu'il se dégrade pour des températures trop élevées. Cette matière est utilisée par Gerflor, partenaire du projet LUCOMAX et a été utilisée sur les co-malaxeurs BUSS PR46 et MK30 pour l'analyse de la DTS, des températures matières, de la pression filière et des taux de remplissage. Ce chapitre est aussi une première approche de la zone de fusion. Ce chapitre présente ainsi une série supplémentaire d'expériences centrées sur le taux de gélification. Cette gélification a été déterminée de façon qualitative, par gonflement dans l'acétone, et de façon quantitative par analyse DSC. Ces deux méthodes sont présentées dans le chapitre II. La gélification a été d'abord étudiée sur des joncs de PVC extrudés par rhéométrie capillaire dans des conditions bien contrôlées de température et de pression. Pour chaque température d'extrusion, les joncs provenant des différents gradients de vitesse de cisaillement ont été gonflés dans l'acétone et observés pour suivre leur évolution macroscopique dans le temps. Ces mêmes échantillons ont également été analysés par DSC pour évaluer l'influence de la température sur le taux de gélification et ont servi de référence d'état structural. Des échantillons ont été prélevés dans le BUSS MK30 et l'ouverture du fourreau nous a permis de déterminer le taux de remplissage pour les éléments et l'état de gélification visuel le long de la vis (aspect poudre ou matière homogène). En aval de la seconde zone de mélange, la matière est gélifiée quelles que soient les conditions de débit et vitesse. C'est dans cette zone que les prélèvements ont été effectués, à la même localisation qu'un doigt portant un thermocouple. Le but est bien de relier le taux de gélification à la température matière pour chaque condition opératoire par comparaison avec les états de référence obtenus en rhéométrie capillaire.

## **VII.2 Conditions expérimentales et opératoires**

### **VII.2.A Echantillons provenant du rhéomètre capillaire**

L'étude en rhéométrie capillaire a été réalisée sur le PVC (plastifié). Les différentes températures de régulation de la zone capillaire sont 145, 155, 165 et 175°C. Après vérification avec un thermocouple, la température de la matière à l'intérieur du capillaire est très proche de celle de régulation. Ces données correspondent aux mesures du chapitre II. Pour chaque température d'extrusion, quatre joncs ont été prélevés, provenant des tests avec les filières de longueur 8 et 16mm et avec des gradients de vitesse de cisaillement entre 10 et 1000s<sup>-1</sup>. Ces joncs ont été introduits dans des tubes en verre remplis d'acétone et photographiés aux temps suivants : 0, 6, 11, 44, 67, 129, 268 et 429min.

### **VII.2.B Echantillons provenant du co-malaxeur**

Les échantillons ont été réalisés dans le co-malaxeur BUSS MK30 pour cette même formulation de PVC dans des conditions d'extrusion présentées dans le tableau 7-1 avec le profil de vis indiqué figure 7-1. La poudre de PVC est introduite dans le premier puits. La température du fourreau a été réglée à 155°C après des tests préliminaires qui ont montré que pour une température de régulation de 140°C, la matière n'était pas gélifiée. À 170°C, un dégagement de fumée du co-malaxeur signalait une dégradation importante de la matière. Après équilibre du remplissage à l'intérieur du co-malaxeur et arrêt de celui-ci, le fourreau est ouvert et le taux de remplissage est déterminé visuellement. Un squelette de matière a pu être récupéré aux endroits où la matière était gélifiée ou partiellement gélifiée. Les échantillons pour l'analyse DSC ont été prélevés à la position indiquée sur la figure 7-1. Ce prélèvement correspond au doigt situé à une distance après insertion de la matière de 14D environ, doigt dans lequel est installé un thermocouple (T1), permettant de relier la température de la matière à son taux de gélification.

Vitesse de rotation de la vis (rpm)	Débit (kg/h)
250	2,5
	5
	7,5
350	3,5
	7
	10,5
450	4,5
	9
	13,5

Tableau 7-1 : Conditions d'extrusion en termes de vitesse et de débit.

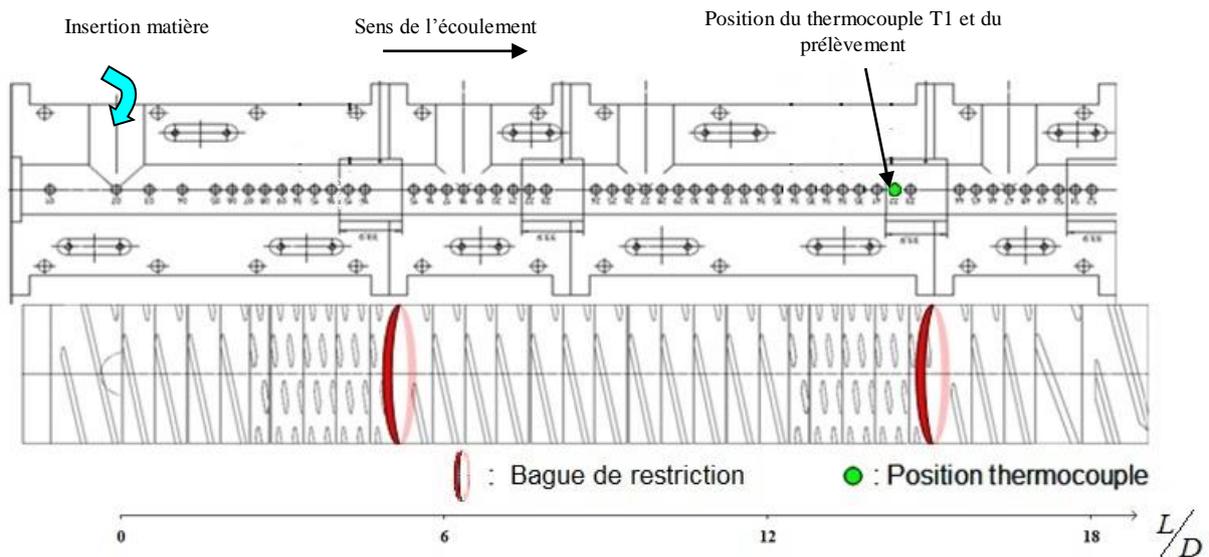


Figure 7-1 : Profil de vis et fourreau du co-malaxeur MK30.

## VII.3 Résultats

### VII.3.A Echantillons provenant du rhéomètre capillaire (joncs)

La poudre de résine PVC non extrudée ne gonfle pas lorsqu'elle est immergée dans l'acétone et par conséquent, elle n'est initialement pas ou très peu gélifiée. La figure 7-2 montre que pour les échantillons extrudés à une température entre 155 et 175°C, les joncs gonflent en gardant leur cohésion indiquant que ces échantillons sont suffisamment gélifiés. Il ne semble pas y avoir d'influence de la longueur de filière utilisée sur la gélification de ces joncs, ni du taux de cisaillement appliqué pendant l'extrusion. Pour l'échantillon à 145°C, le jonc gonfle initialement puis se désagrège indiquant une gélification insuffisante pour assurer une cohésion. Comme précédemment, la filière n'a pas d'influence à cette température. Cependant, pour les échantillons réalisés à 1000s<sup>-1</sup>, le jonc se désagrège en surface. L'intérieur du jonc apparaît donc plus gélifié que l'extérieur.

Température d'extrusion

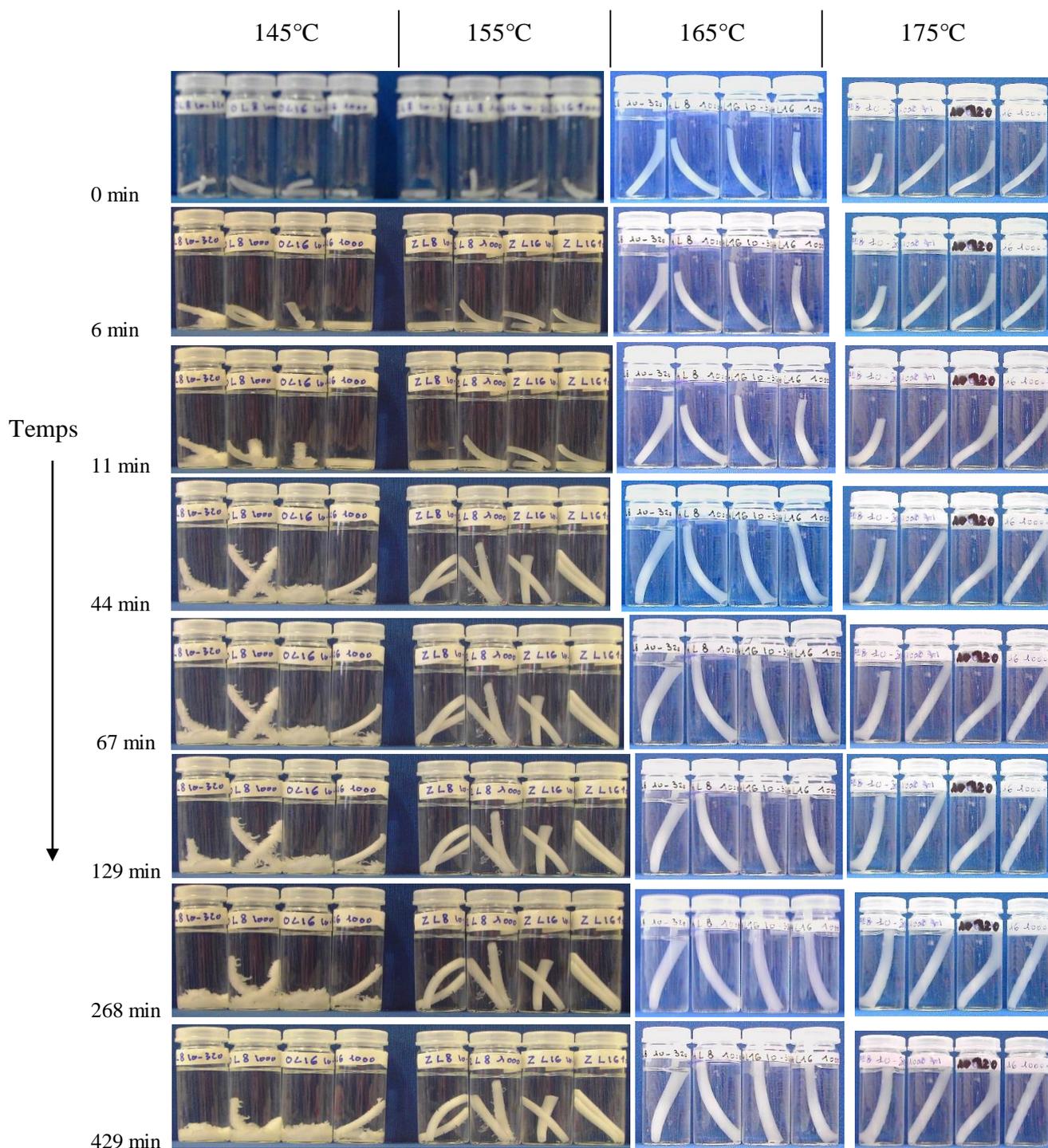


Figure 7-2 : Evolution morphologique des joncs dans l'acétone en fonction de la température d'extrusion à différents temps d'immersion. Pour chaque test de 4 tubes, les caractéristiques des joncs en termes de longueur filière et taux de cisaillement sont de gauche à droite :  $L=8\text{mm}$   $\dot{\gamma} = 10-320\text{s}^{-1}$ ,  $L=8\text{mm}$   $\dot{\gamma} = 1000\text{s}^{-1}$ ,  $L=16\text{mm}$ ,  $\dot{\gamma} = 10-320\text{s}^{-1}$ ,  $L=16\text{mm}$   $\dot{\gamma} = 1000\text{s}^{-1}$ .

Le taux de gélification déterminé par analyse DSC est présenté figure 7-3. Les mesures ont été effectuées sur les joncs présentant des caractéristiques extrêmes ( $L=8\text{mm}$   $\dot{\gamma} =10\text{-}320\text{s}^{-1}$  ainsi que le jonc  $L=16\text{mm}$   $\dot{\gamma} =1000\text{s}^{-1}$ ). A toutes les températures d'extrusion, ces deux joncs présentent des taux de gélification proches confirmant les observations précédentes : La filière et le taux de cisaillement ont un apport secondaire mineur sur la gélification du PVC, dans la gamme d'étude. Le taux de gélification augmente linéairement avec la température.

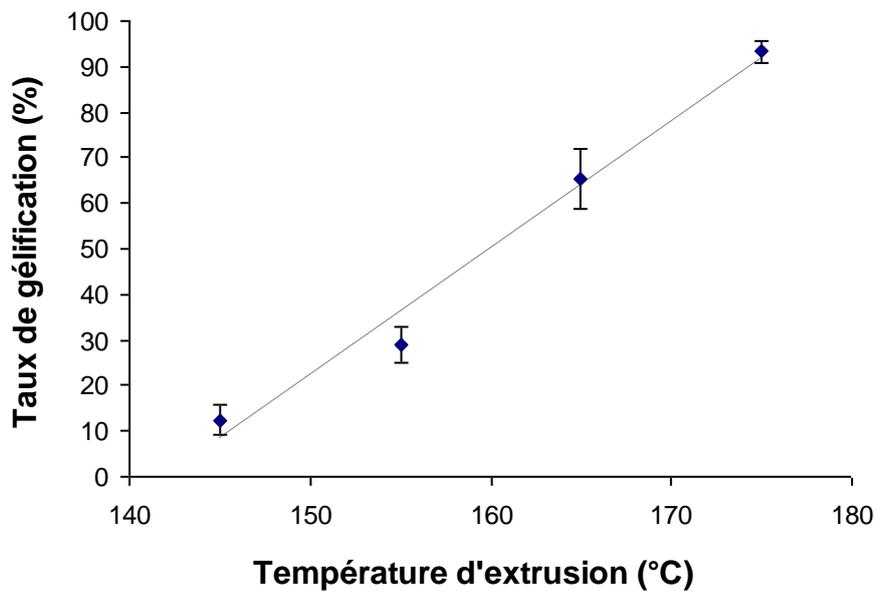


Figure 7-3: Taux de gélification des joncs calculés par DSC en fonction de la température d'extrusion (moyenne sur les joncs  $L=8\text{mm}$   $\dot{\gamma} =10\text{-}320\text{s}^{-1}$  et  $L=16\text{mm}$   $\dot{\gamma} =1000\text{s}^{-1}$ ).

### VII.3.B Echantillons provenant du co-malaxeur

Les taux de remplissage en fonction des différents débits et vitesses sont présentés figure 7-4. Lors de l'ouverture du fourreau, la poudre non gélifiée tombe et rend impossible la détermination du taux de remplissage (points en rouge sur la figure). La détermination du remplissage est visuelle et les valeurs sont estimées à plus ou moins 10%. Néanmoins sur cette figure, il est clair que pour un même ratio débit sur vitesse de vis  $Q/V_k$ , le taux de remplissage est équivalent, et les éléments de mélange avant les bagues sont prioritairement remplis, en accord avec les résultats du chapitre III.

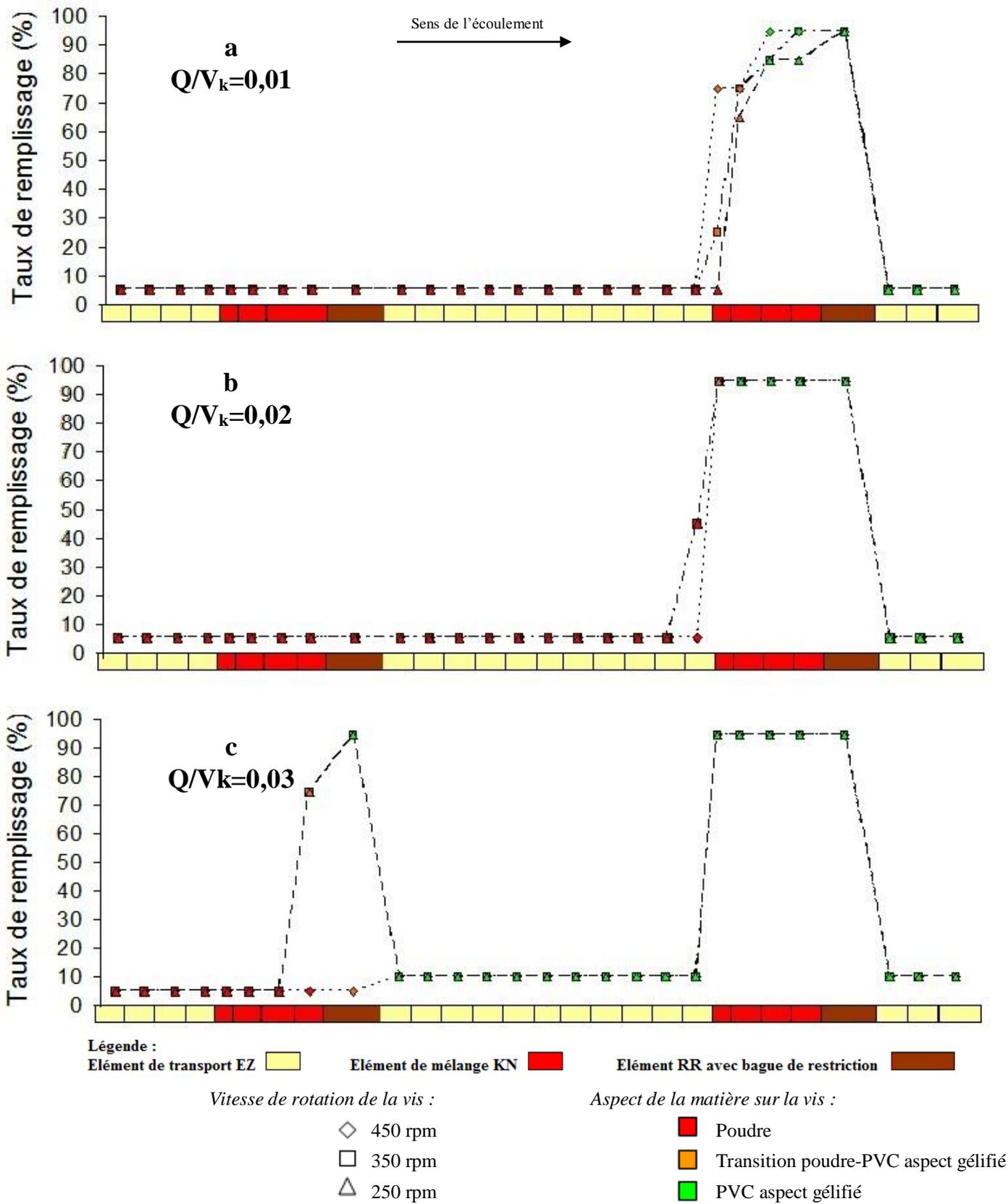


Figure 7-4 : Taux de remplissage visuellement estimés et aspect de la matière le long de la vis pour les différentes vitesses pour un rapport débit sur vitesse de vis  $Q/V_k=0,01$  (a),  $Q/V_k=0,02$  (b) et  $Q/V_k=0,03$  (c).

Lorsque le débit augmente, les éléments de transport en amont de ces zones se remplissent également. La transition « poudre -PVC gélifié » le long de la vis est aussi observable. Celle-ci a lieu à des positions similaires pour un même ratio  $Q/V_k$ . Le phénomène de gélification s'observe ainsi dans la deuxième zone de mélange pour un ratio  $Q/V_k$  de 0.01, un peu plus en amont de cette zone pour un ratio  $Q/V_k$  de 0.02 et enfin à la fin de la première zone de mélange pour un ratio  $Q/V_k$  de 0.03, au niveau de la première bague. Cette transition poudre-PVC gélifié est plus visible sur la figure 7-5 avec des photographies de la vis dans la deuxième zone de mélange ainsi que celles des carcasses de PVC gélifié qui ont été retirées de la vis et provenant de cette même zone.

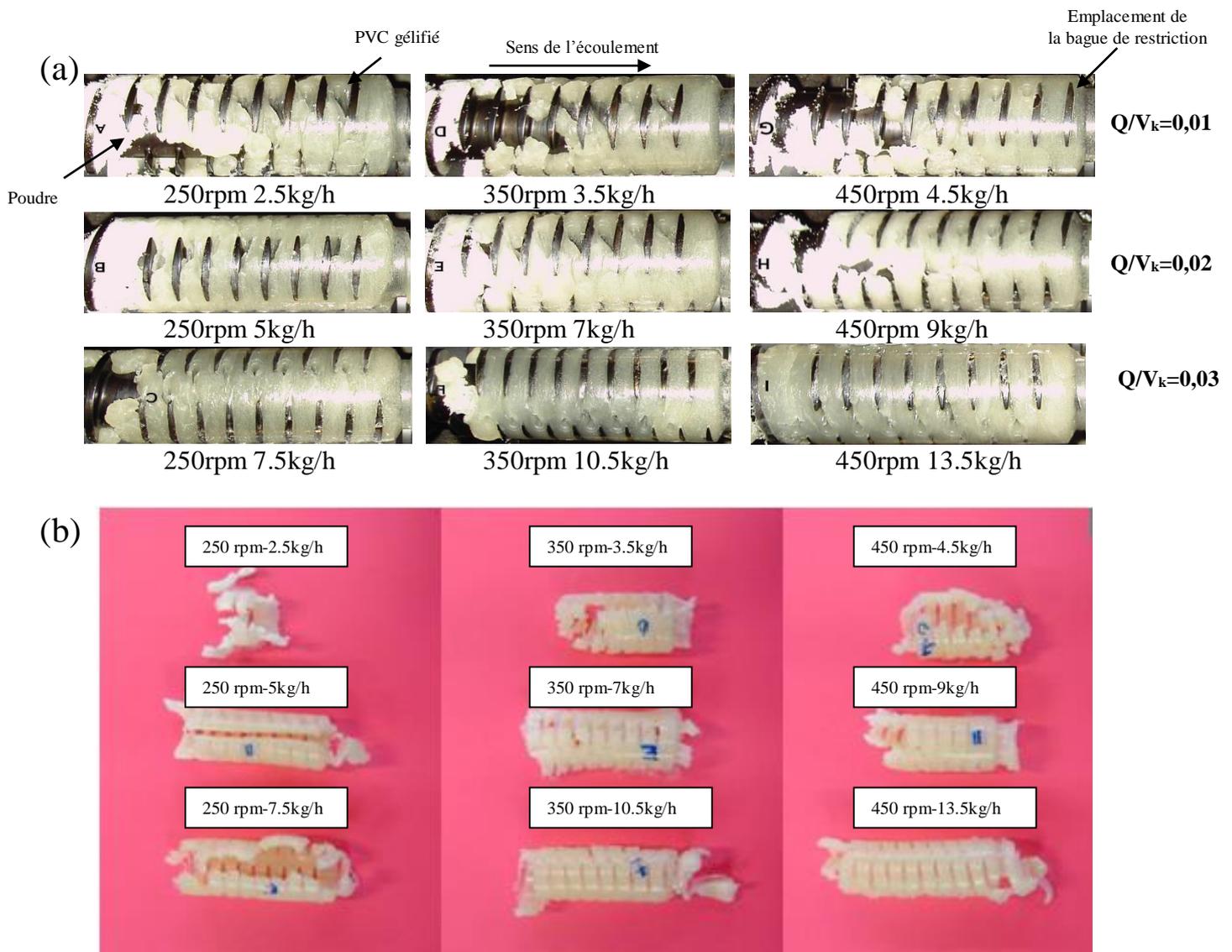


Figure 7-5 : (a) Photos de la seconde zone de mélange avec matière collée sur la vis pour les différents débits et vitesses du co-malaxeur, (b) Photos des carcasses de matière gélifiée retirées de la vis provenant de la seconde zone de mélange pour ces mêmes débits et vitesses.

Quelles que soient les conditions de débits et vitesses, la matière est gélifiée dans cette seconde zone de mélange et le taux de gélification peut-être relié à la température matière mesurée par des thermocouples. Le thermocouple T1, sonde de température la plus près de la bague de restriction, a été choisi comme dans les chapitres précédents. Les températures matière en fonction des débits et vitesses pour ce thermocouple sont données figure 7-6. Cette température augmente avec la vitesse de la vis, et l'augmentation du débit provoque également une augmentation des températures. Pour des débits et vitesses plus importants (13,5kg/h et 450rpm), un début de dégradation de la matière, manifesté par un léger dégagement de fumée, a été constaté.

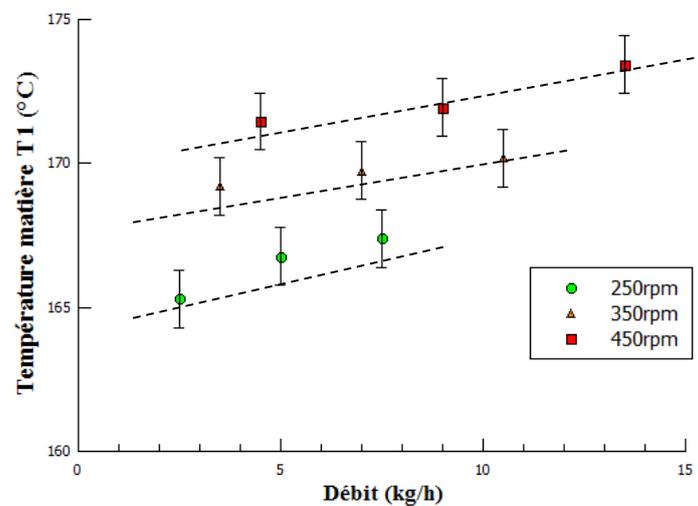


Figure 7-6 : Température matière mesurée par le thermocouple T1 pour les différents débits et vitesses de vis.

Le prélèvement pour l'analyse DSC a été effectué sur les carcasses précédemment décrites au même endroit que le thermocouple. La variation du taux de gélification avec la température matière est visible figure 7-7. Cette figure montre qu'au-delà d'une température de 165°C, le taux de gélification atteint une limite à  $80 \pm 10\%$ . Il n'est pas possible de discerner l'influence de la vitesse ou du débit sur cette valeur. Globalement, il semble que le taux de gélification du PVC est essentiellement dicté par la température de mise en œuvre. Ceci est démontré sur la figure 7-8, où malgré les différentes provenances des échantillons, sont obtenues des taux de gélification identiques pour une température similaire et un seuil de température apparaît clairement à 160°C. Ce taux peut-être aussi relié à l'énergie mécanique spécifique (voir figure 7-9). Au-delà d'une certaine valeur d'EMS, un plateau de gélification, est aussi observé sachant que l'EMS tient compte du débit et de la vitesse et que ces paramètres influent sur la température matière, et donne ainsi un seuil d'EMS pour la gélification entre 150 et 200kJ/kg.

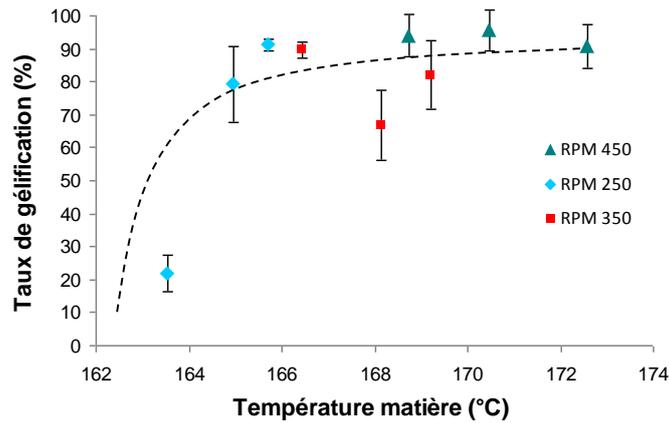


Figure 7-7 : Taux de gélification en fonction de la température matière au niveau du thermocouple T1 pour les différentes vitesses de vis du co-malaxeur MK30.

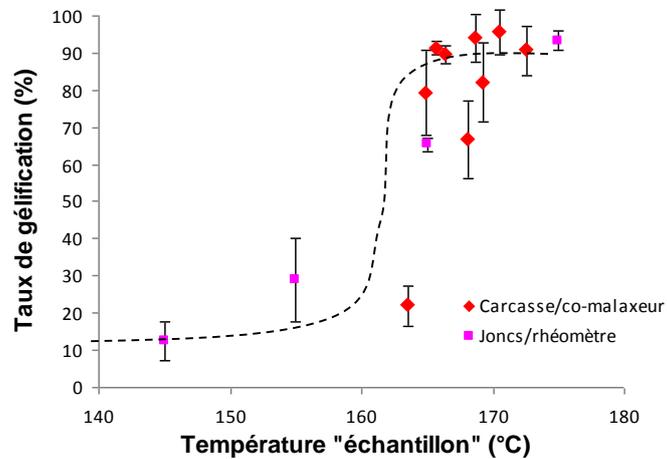


Figure 7-8 : Taux de gélification en fonction de la température matière/d'extrusion pour les échantillons provenant du co-malaxeur MK30 et du rhéomètre capillaire.

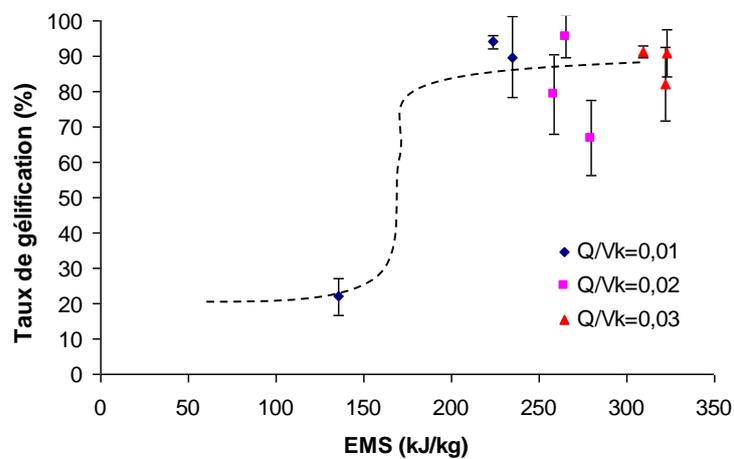


Figure 7-9 : Taux de gélification en fonction de l'énergie mécanique spécifique (EMS) pour les différents ratios débits sur vitesses  $Q/V_k$  du co-malaxeur MK30.

## VII.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la gélification a été déterminée de façon qualitative et quantitative pour des échantillons provenant du rhéomètre capillaire lors de la mesure de la rhéologie de la résine PVC, ainsi que pour des échantillons provenant du co-malaxeur BUSS MK30. Les échantillons issus du rhéomètre capillaire sont une référence d'état structural et ont permis de valider la technique de mesure du taux de gélification. Pour les deux types d'échantillon, une température élevée de la matière favorise un taux plus élevé de gélification. Quel que soit l'origine de l'échantillon, des taux de gélification similaires sont obtenus pour une même température. Dans le co-malaxeur, au-delà d'une température matière seuil, un plateau du taux de gélification, indépendant du débit et de la vitesse, est obtenu. Ces deux paramètres contribuent à l'auto-échauffement du PVC mais c'est bien la température qui définit l'état de gélification. Cette température peut être également être exprimée en EMS. Pour parfaire cette étude, il faudrait réaliser des prélèvements en amont pour obtenir l'évolution du taux de gélification le long de la vis. Ce chapitre a aussi montré un début d'analyse du processus de gélification dans ce type d'outil par une étude des moulages de carcasses après arrêt de la machine. D'autres tests avec cette matière, ont montré que le co-malaxeur BUSS PR46, pour un profil similaire à celui du BUSS MK30, gélifiait plus rapidement le PVC, en première zone de mélange. Mais le PR46 dispose d'un doseur avec gaveur permettant d'obtenir des ratios débits sur vitesses plus importants, ceci n'est néanmoins pas contradictoire car il permet ainsi un meilleur remplissage des zones de mélange et par la même occasion un transfert de chaleur à partir du fourreau plus important et une gélification plus rapide. Le diamètre plus important de la machine permet également de réguler thermiquement la vis, contrairement au co-malaxeur MK30.



## Conclusion générale et perspectives

Les travaux de cette thèse avaient pour objectif d'améliorer la compréhension du co-malaxeur, outil de mélange souvent considéré comme une « boîte noire » pour l'utilisateur. Ces travaux s'intègrent dans le projet Lucomax financé par l'ANR, dont la finalité est la réalisation d'un logiciel de simulation de l'outil co-malaxeur. Pour ce faire, des travaux fondamentaux, mettant en œuvre une démarche expérimentale, des modélisations et la mise au point d'un outil de simulation, ont été réalisés au CEMEF et à l'IMP. Pour la partie expérimentale, un co-malaxeur a été acquis par le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères dans le cadre du programme. Son instrumentation a été réalisée, elle est transposable sur d'autres types de co-malaxeur. Après une bibliographie, les expériences sont exposées en cinq chapitres de résultats dont les conclusions sont résumées ci-dessous. Les chapitres III et IV présentent des analyses globales, traitant des effets de la modification de variables opératoires telles que la vitesse, le débit et l'influence de la viscosité du polymère fondu. Les chapitres V et VI proposent des analyses plus locales, étudiant l'influence de la modification d'un jeu de trois éléments contigus de vis et proposant une méthode de mesure de la pression locale. Le chapitre VII met en perspective les applications et les gains possibles par une meilleure connaissance du procédé du co-malaxage en traitant de la gélification du PVC à l'intérieur du co-malaxeur.

Le chapitre III traite de l'influence de la vitesse et du débit dans le co-malaxeur sur la distribution des temps de séjours, la température matière, la pression filière, les taux de remplissage, la dispersion de fibres de verre, ainsi que sur la densité du polymère sortant du co-malaxeur. Les tendances observées avec le polymère de référence (polypropylène A) sur le co-malaxeur de référence BUSS MK30 (diamètre 30mm) ont été comparées avec d'autres formulations et un co-malaxeur PR46 (diamètre 46mm). Les résultats pour la distribution des temps de séjour confirment les résultats de la littérature avec une distribution des temps de séjour plus étroite et un temps de résidence moyen plus court lorsqu'on augmente la vitesse de vis ou le débit, quelle que soit le polymère et ou le co-malaxeur. Pour les résultats relatifs à la température matière, mesurée via les thermocouples dans la matière le long du fourreau, il apparaît que l'auto-échauffement se situe préférentiellement dans les éléments de mélange, où la vis est généralement remplie. Cet auto-échauffement augmente avec la vitesse de vis. L'influence du débit est moins claire et semble dépendre du matériau et de la thermique des échanges dans le co-malaxeur, à un taux de remplissage important. Une vis régulée permet de maîtriser les auto-échauffements, alors que dans le cas du MK30, la vis n'est pas régulée et les

échanges de chaleur sont moins efficaces. Les mesures de pression à la filière, dans des conditions sans vis de reprise, donnent des valeurs faibles, entre de 0,5 et 1,1 MPa quelle que soit le polymère fondu. La pression augmente avec le débit et elle diminue lorsque la vitesse est plus importante par fluidification du polymère, liée à l'auto-échauffement. Concernant le taux de remplissage, il a été montré que la vis se remplit prioritairement dans les zones où la matière est retenue, en particulier, dans les éléments KN et RR avec bagues de restriction. Le remplissage s'effectue ensuite en amont de ces éléments donc généralement dans les éléments de transport EZ. La vis tend à se remplir avec l'augmentation du débit et se vide avec l'augmentation de la vitesse de rotation, avec un effet plus fort du débit. Ces résultats sont confirmés pour les deux co-malaxeurs et les différentes matières. Une étude de la dispersion de fibres de verres dans le polypropylène n'a pas permis d'obtenir des résultats discriminants en fonction de la vitesse de vis et du débit. En effet, les fibres se cassent très rapidement après leur introduction quelles que soient les conditions et la même longueur de fibres est obtenue in fine. Cette longueur limite de fibre a été attribuée à la rupture par choc en contact et flexion jusqu'à ce qu'elles atteignent un facteur de forme suffisamment bas pour être en dessous de la fraction volumique où il y a phénomène de percolation de leurs volumes d'interaction. Les perspectives de ce chapitre suggèrent des tests avec un taux encore plus faible de fibres, pour éviter le phénomène décrit précédemment. L'utilisation de la tomographie sur des échantillons prélevés le long de la vis pourrait également permettre d'évaluer l'orientation des fibres pendant l'écoulement pour les différents types d'éléments. Enfin, les tests exploratoires ont mis en évidence la présence de bulles d'air dans le polymère en sortie de co-malaxeur sans vis de reprise. Les bulles modifient la densité et probablement la rhéologie du polymère, et devraient être étudiées de façon plus approfondie.

Le chapitre IV traite de l'influence de la température de régulation du co-malaxeur et de la viscosité en phase fondu du matériau utilisé sur la distribution des temps de séjour, la pression au niveau de la filière et la température à l'intérieur du co-malaxeur. L'influence de la viscosité a été observée au travers de deux études. La première utilise le polypropylène de référence, en faisant varier la température du fourreau et la deuxième utilise des polypropylènes de masses molaires différentes. L'étude par variation de la viscosité du polymère dans les mêmes conditions de régulation thermique permet de mieux distinguer les effets en limitant la compensation par l'auto-échauffement qui se manifeste lors des variations de viscosité obtenues par variation de la température de régulation et qui rendent les résultats moins affirmatifs. Les deux types d'étude amènent néanmoins à la conclusion que la viscosité n'a aucun effet sur la

distribution des temps de séjour pour les conditions opératoires explorées malgré des différences en termes de pression filière et de température matière. Plus la matière est visqueuse, plus l'auto-échauffement est important notamment dans les éléments de mélange. De même, la pression filière est plus importante si la viscosité est plus élevée. Pour approfondir ce chapitre, il conviendrait de réaliser ces tests sur d'autres matières ou avec des écarts plus importants de viscosité.

Le chapitre V était dédié à une étude de l'effet des changements locaux de profil sur la DTS à partir d'une série d'expériences interchangeant localement les types d'éléments (mélange ou transport). Pour une section de longueur donnée, augmenter le nombre d'éléments de mélange conduit à une DTS plus large et à un temps de résidence plus long. En effet, les éléments de mélange induisent plus de flux de retour que les éléments de transport. Le résultat le plus intéressant concerne l'ordre des éléments pour un jeu défini, qui n'influe pas sur la DTS. Une approche génie chimique a été utilisée pour modéliser les DTS de ces résultats expérimentaux en utilisant des équations dérivées de celles pour les réacteurs continus parfaitement agités (CSTR). Elle permet d'obtenir par minimisation un temps de résidence moyen et un nombre de réacteurs pour chaque zone constitué de trois éléments identiques qui reproduisent parfaitement les DTS expérimentales. Ces paramètres élémentaires peuvent-être aussi utilisés pour prédire les DTS pour les profils intermédiaires (combinant éléments de mélange et de transport) en accord avec les points expérimentaux et les principes de combinaison des fonctions élémentaires. Les valeurs de ces paramètres sont cohérentes pour chaque type d'élément et représentatives de leur capacité de mélange. Des corrélations plus nombreuses avec le débit et la vitesse en prenant en compte le taux de remplissage pourrait donner des lois empiriques. De même, l'approche couplée avec une approche mécanique des fluides locale comme celle proposée par Poulesquen et al. [66-67] pourrait être utile.

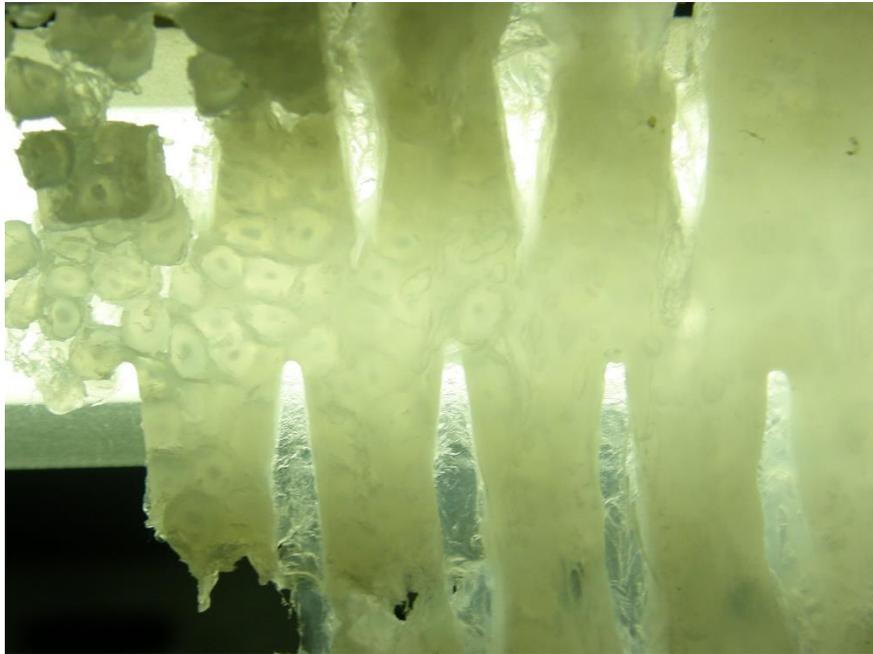
Le chapitre VI traite de la pression dans un co-malaxeur. Ce paramètre est le plus difficile à mesurer pour un co-malaxeur car les capteurs conventionnels sont inadéquats pour les faibles pressions engendrées dans la machine ou pour sa taille. Dans ce chapitre, une méthode originale a donc été proposée pour mesurer la pression dans une zone de mélange d'un co-malaxeur. Cette méthode par extrusion micro-capillaire a été nécessaire pour réaliser ces mesures compte tenu du faible niveau de pression. La méthode mise en place permet d'obtenir des pressions locales le long du fourreau et elle présente l'avantage de permettre d'acquérir autant de point qu'il y a d'emplacements de doigt le long du fourreau. Elle est transposable sur tous les types

de co-malaxeur. La valeur obtenue représente une pression moyenne à cause de la translation axiale de la vis qui génère une pulsation. Les résultats obtenus sur une zone de malaxage locale constituée d'éléments de transports suivis d'éléments de mélange apparaissent très similaires à ceux obtenus dans les extrudeuses bi-vis mais avec des pressions plus faibles. C'est dans ces zones que se génèrent les pressions avec des gradients de pressions positifs dans la zone de transport et négatifs ou nuls dans la zone de malaxage, au moins pour des rapports débits sur vitesses raisonnablement élevés. Une étude sur des machines industrielles permettrait d'y installer des capteurs de pression commerciaux au travers des mêmes doigts, pour confronter les valeurs obtenues par les capteurs et par la rhéométrie capillaire mise en place dans la méthode proposée dans ce manuscrit.

Enfin, le chapitre VII, présente une série d'expériences dédiées au taux de gélification du PVC. Dans ce chapitre, la gélification a été déterminée de façon qualitative et quantitative pour des échantillons provenant du rhéomètre capillaire lors de la mesure de la rhéologie de la résine PVC, ainsi que pour des échantillons provenant du co-malaxeur BUSS MK30. Les échantillons issus du rhéomètre capillaire sont pris comme référence d'état structural et ont permis de valider la technique de mesure du taux de gélification. Pour les deux types d'échantillons, une température élevée de la matière favorise un taux de gélification plus élevé. Quel que soit l'origine de l'échantillon, des taux de gélification similaires sont obtenus pour une même température. Dans le co-malaxeur, au-delà d'une température matière seuil, une limite du taux de gélification, indépendante du débit et de la vitesse est obtenue. Ces deux paramètres contribuent à l'auto-échauffement du PVC mais c'est bien la température qui définit l'état de gélification. Cette température peut être également être exprimée en EMS. Pour parfaire cette étude, il faudrait obtenir l'évolution du taux de gélification le long de la vis. Ce chapitre a aussi montré un début d'analyse du processus de gélification dans ce type d'outil par une étude des moulages de carcasses après arrêt de la machine, analyse qui méritera d'être approfondie sur une gamme plus large de débits, vitesses et de diamètres de co-malaxeur.

Une perspective plus globale pour toutes ces études est de réaliser les tests sur des co-malaxeurs d'échelle industrielle pour réaliser une étude de grandissement. Toutes les expériences réalisées lors de cette thèse serviront à alimenter une base de données expérimentales qui permettra la mise en place du modèle mathématique et sa validation. La démarche a d'ailleurs été initiée lors de ces trois années de ce travail en collaboration étroite avec l'équipe du CEMEF. Il serait également intéressant d'étudier les mécanismes de fusion dans un co-malaxeur, en récupérant

la matière sur la vis après arrêt de la machine, comme le montre l'exemple de la figure 8-1, où l'on peut visualiser la fusion des granules de polypropylène.



*Figure 8-1 : Moulage de carcasse de polypropylène A, retirée de la vis après arrêt du comalaxeur PR46, où à lieu la fusion des granules.*



## Abréviations

A	: Facteur de pompage (facteur géométrique dépendant de la vis)
$A_A$	: Aire du pic A
$A_B$	: Aire du pic B
ATH	: TriHydrate d'aluminium
a	: Paramètre indiquant la courbure de la transition entre le régime newtonien et celui pseudo-plastique
$C(t), C_i(t)$	: Quantité (ou concentration) de traceur qui sort à l'instant t
CSTR	: Réacteurs continus parfaitement agités
$c_{geom}$	: Constante géométrique dépendant du co-malaxeur et de la forme des doigts
c	: Coefficient de sensibilité thermique
D	: Diamètre
$D_{ext}$	: Diamètre extérieur de la vis
$D_{int}$	: Diamètre intérieur de la vis
DE/AE	: Élément de début/fin de vis
DTS	: Distribution des temps de séjours
d	: Densité
$E(t), E_e(t)$	: Fonction de distribution des temps de séjour en fonction du temps standard
EMS	: Energie mécanique spécifique
EVA	: Ethylène-acétate de vinyle
EZ	: Élément de transport
$F(t)$	: Fonction de distribution des temps de séjour cumulée en fonction du temps standard
$F(t/\tau)$	: Fonction de distribution des temps de séjour cumulée en fonction du temps adimensionalisé (ou temps réduit)
f	: Taux de remplissage
FAN	: Flow analysis network, méthode avec maillage en 2D
FEM	: Méthode des éléments finis
FEV	: Méthode des volumes finis
FPVC	: Mélanges pour PVC flexible
$G(p), G_e(p), G_0(p), G_N(p), G_E(p), G_{Ne}(p), G_{Ee}(p)$	: Fonction de transfert dans l'espace de Laplace
HFFR	: Matériaux retardateurs de flamme sans halogène

IP	: Indice de polymolécularité
J, J <sub>0</sub> , J <sub>N</sub> , J <sub>E</sub>	: Nombre de réacteurs élémentaires.
k <sub>b</sub> , k <sub>co</sub> , k, k', k <sub>f</sub>	: Constante
KN	: Élément de mélange
L	: Longueur
L <sub>c</sub>	: Longueur du capillaire
Mn	: Masse molaire en nombre
Mw	: Masse molaire en poids
MFN	: Modélisation, numérique issue de la mécanique des fluides
m	: Indice d'écoulement
n	: Indice d'écoulement limite à haut gradient de vitesse de cisaillement
P <sub>0</sub>	: Pression à l'entrée du capillaire
P	: Puissance mécanique du co-malaxeur
P <sub>cor</sub>	: Puissance corrigée
PA	: Polyamide
PEI/NTC	: mélanges poly(éther imide)/nanotubes de carbone
PEBD	: Polyéthylène basse densité
PP	: Polypropylène
PVC	: Polychlorure de vinyle
p	: Variable de Laplace
p <sub>f</sub>	: Facteur de forme des fibres
Q	: Le débit
R <sub>c</sub>	: Rayon du capillaire
RPVC	: Mélanges pour PVC rigide
RR,ST	: Élément adapté pour bague de restriction
rpm	: Rotation ou tour par minute
Sioplas	: Réticulation par silane
s	: Largeur du jeu entre doigt et ailette
ΔT	: Différence de température entre la température mesurée par le thermocouple et celle de regulation du fourreau
T	: Température
T <sub>régl</sub>	: Température de régulation de la zone 1

$T_{\text{rég}2-5}$	: Température de régulation de la zone 2 jusqu'à la zone 5, plus éventuellement celle de la filière.
T1,T2,T3,T4,T5	: Numéro du thermocouple
TPO/TPE	: Polyoléfinés et élastomères thermoplastiques
$T_r$	: Température de référence
$T_x$	: Taux de gélification
$t$	: Temps
$V_{\text{occ}}$	: Volume occupé par le polymère
$V_{\text{tot}}$	: Volume total accessible à l'intérieur du fourreau
$V, V_k$	: Vitesse de rotation de la vis
$V_{O1}$	: Volume des zones remplies
$V_{O2}$	: Volume des zones partiellement remplies
XLPE	: Polyéthylène réticulé
$\eta$	: Viscosité
$\eta_0$	: Viscosité newtonienne
$\eta_a$	: Viscosité apparente
$\dot{\gamma}$	: Taux de cisaillement ou gradient de vitesse de cisaillement
$\dot{\gamma}_a$	: Gradient de vitesse de cisaillement apparent
$\dot{\gamma}_{\text{cor}}$	: Gradient de vitesse de cisaillement corrigé
$\lambda$	: Temps caractéristique de la transition entre le régime newtonien et celui pseudo-plastique
$\Phi$	: Fraction volumique des fibres
$\Phi_{\text{eff}}$	: Fraction volumique efficace des fibres
$\Phi_P$	: Fraction volumique en fibre à la percolation
$\Phi_M$	: Fraction volumique de compactage maximum
$\tau_a$	: Contrainte apparente
$\tau, \tau_0, \tau_N, \tau_E, \tau_r$	: Temps de résidence moyen ou temps de séjour moyen



## Références

- [1] H.List (1950) Continuously operating kneader and mixer. US Patent 2.505.125.
- [2] Principe de fonctionnement et avantages du Ko-Malaxeur® Buss (année non précisé)  
Brochure provenant de Buss SA (commercialisé par Georg Fischer)
- [3] M. M. Brito Bazan (2011) Thèse. Mixing studies in a Co-Kneader. Ecole Polytechnique de Montréal.
- [4] Site du fabricant de co-malaxeur BUSS : <http://www.busscorp.com>
- [5] Site du fabricant de co-malaxeur B&P Process : <http://www.bpprocess.com/>
- [6] Site du fabricant de co-malaxeur Xinda : [www.xindacorp.com](http://www.xindacorp.com)
- [7] Site du fabricant de co-malaxeur Xcompounds : <http://www.x-compound.com/>
- [8] R.E Altomare, P.Ghossi (1986) An analysis of residence time distribution patterns in a twin screw cooking extruder. *Biotech. Prog.*, 2, 157-163
- [9] A.J. Bur, F. Mitchell Gallant (1991) Fluorescence monitoring of twin screw extrusion. *Polym. Eng. Sci*, 31, 1365-1371
- [10] H. Werner, K. Eise (1979) *SPE ANTEC*, 25, 181
- [11] D.Wolf, N. Holin, D.H White (1986) Residence time distribution in a commercial twin-screw extruder. *Polym. Eng. Sci.*, 26, 640-646
- [12] D.B Todd, H.F Irving (1969) Axial mixing in a self-wiping reactor. *Chem. Eng. Prog.*, 65, 84-89
- [13] P. H. M. Elemans, H. E. H. Meijer, (1990) On the modeling of continuous mixers. Part II. The cokneader. *Polym. Eng. & Sci.*, 30, 893-904
- [14] M.-Y. Lyu, J. L. White (1998) Residence time distributions and basic studies of flow and melting in a modular Buss Kneader. *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1366-1377
- [15] S. Hoppe, C. Detrez, F. Pla (2002) Modeling of a cokneader for the manufacturing of composite materials having absorbent properties at ultra-high-frequency waves. Part 1: Modeling of flow from residence time distribution investigations. *Polym. Eng. Sci.*, 42, 771-780
- [16] T. Jager, P. Santbulte, D. J. van Zuilichem (1995) Residence Time Distribution in Kneading Extruders. *J. Food Eng.*, 24, 285 -294
- [17] K. Shon, D. Chang, J. L. White (1999) A comparative study of residence time distributions in a kneader, continuous mixer, and modular intermeshing co-rotating and counterrotating twin screw extruders. *Int. Polym. Proc.*, 14, 44-50

- [18] V. Collin, E. Peuvrel-Disdier (2005) Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix. *Elast*, 9, 9-15
- [19] C. Roux (2008) Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de la silice dans les élastomères. Thèse. Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis
- [20] A. Le Duc (2013) Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère. Thèse. Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis
- [21] R. Von Turkovich, L. Erwin (1983) Fiber fracture in reinforced thermoplastic processing. *Polym. Eng. Sci.*, 23, 743-749
- [22] O.L. Forgacs, S.G. Mason (1959) Particle motions in sheared suspensions: IX. Spin and deformation of threadlike particles. *Journal of Colloid Science*, 14, 457-472
- [23] O.L. Forgacs, S.G. Mason (1959) Particle motions in sheared suspensions: X. Orbits of flexible threadlike particles. *J. Colloid Sci.*, 14, 473-491
- [24] A. Durin (2012) Modélisation du mélange de polymères chargés et de la casse de fibres rigides en extrusion baxis. Thèse. Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis
- [25] K. Shon, D. Liu, J. L. White (2005) Experimental studies and modelling of development of dispersion and fiber damage in continuous compounding. *Int. Polym. Proc.*, 20, 322-331
- [26] K. Shon, S. H. Bumm, J. L. White (2008) A comparative study of dispersing a polyamide 6 into a polypropylene melt in a Buss Kneader, continuous mixer, and modular intermeshing corotating and counter-rotating twin screw extruders. *Polym. Eng. Sci.*, 48, 756-766
- [27] M. Leboeuf (2007) Influence des paramètres du procédé sur les propriétés électriques et rhéologiques des polyamides chargés de carbone. Thèse. Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis
- [28] B. Franzen, C. Klason, T. J. Kuba T. Kitano (1989) Fibre degradation during processing of short fibre reinforced thermoplastics. *Compos.*, 20, 65-76
- [29] K. Shon, J. L. White (1999) Comparative study of fiber breakage in compounding glass fiber-reinforced thermoplastics in a Buss Kneader, modular co-rotating and counterrotating twin screw extruders. *Polym. Eng. Sci.*, 39, 1757-1768.
- [30] F. Inceoglu, J. Ville, N. Ghamri, J-L. Pradel, A. Durin, R. Valette, B. Vergnes (2011) Correlations between processing conditions and fiber breakage during compounding of glass fiber-reinforced polyamide. *Polym. Compos.*, 32, 1842-1850

- [31] J. Ville, F. Inceoglu, N. Ghamri, J-L. Pradel, A. Durin, R. Valette, B. Vergnes (2012) A study of fiber breakage in a BUSS Kneader. *Int. Polym. Proc.*, 27, 245-251.
- [32] A. Salinier A. (2014) Préparation d'un composite hybride par co-malaxeur : Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés. Thèse. Université de Pau et des pays de l'Adour
- [33] D. Kalyon, M. Hallouch (1986) Compounding of thermosets in continous kneaders. *Adv. Polym. Tech.*, 6, 237-249
- [34] E. J. Troelstra, J. Van Lune, L. L. Van Dierendonck, L. P. B. M. Janssen, A. Renken (2002) Modeling of a buss-kneader as a polymerization reactor for acrylates. Part I: Model validation. *Polym. Eng. Sci.*, 42, 230-239
- [35] K. Stade (1978) The production of glass fiber-reinforced poly(butylene terephthalate) on a continuous kneader. *Polym. Eng. Sci.*, 18, 107-113
- [36] S. Jakopin, P. Franz. (1983). Flow behavior in continuous kneader and its effect on mixing. AIChE Annual Meeting, Washington, DC, USA
- [37] M. L. Booy, F. Y. Kafka, (1987) Isothermal flow of viscous liquids in the mixing section of a buss kneader. *SPE ANTEC Tech. Papers*, 140-145
- [38] R. Brzoskowski, T. Kumazawa, J. L. White, (1989) Modelling flow in mixing section of a KoKneader (Buss). *SPE ANTEC Tech. Papers*, 54-58
- [39] R. Brzoskowski, T. Kumazawa, J. L. White (1991) A Model of Flow in the Mixing Section of the List Kokneader. *Int. Polym. Proc.*, 6, 136-142
- [40] L. Erwin, F. Mokhtarian (1983) Analysis of mixing in modified single screw extruders. *Polym. Eng. Sci.*, 23, 49-60
- [41] M. Mehranpour, H. Nazokdast, B. Dabir (2002) Computational study of the velocity field in the conveying element of a Ko-Kneader with CFD method. *Int. Polym. Proc.*, 17, 108-114
- [42] M. Mehranpour, H. Nazokdast, B. Dabir (2003) Computational study of velocity field in the KE element of a modular Ko-Kneader with CFD method. *Int. Polym. Proc.*, 18, 330-337.
- [43] M. Mehranpour, H. Nazokdast, B. Dabir (2003) Prediction of residence time distribution in EZ and KE element of a Ko-Kneader by using CFD method. *Int. Polym. Proc.*, 18, 327-329
- [44] M. Mehranpour, H. Nazokdast, B. Dabir (2004) Prediction of residence time distribution for different screw configurations of a Ko-Kneader by using a cluster model. *Int. Polym. Proc.* 19, 13-15
- [45] C. Bi B. (2009) Study of residence time in a reciprocating single screw pin parrel extruder. *J. Mater. Process. Technol.*, 209, 4147-4153

- [46] I. Manas-Zloczower (1994) Studies of mixing efficiency in batch and continuous mixers. *Rubber Chem. Technol.*, 67, 504-528
- [47] M.-Y. Lyu, J. L. White (1995) Models of flow and experimental studies on a modular List/Buss Kneader. *Int. Polym. Proc.*, 10, 305-313
- [48] M.-Y. Lyu, J. L. White (1996) Modelling of a viscous non-newtonian polymer melt in a List/Buss Kneader and comparison to experiment. *Int. Polym.Proc.*, 11, 208-221
- [49] M.-Y. Lyu, J. L. White (1997) Simulation of non-isothermal flow in a modular Buss Kneader and comparison with experiment. *Int. Polym. Proc.*, 12, 104-109
- [50] M.-Y. Lyu, J. L. White (1997) Simulation of linear viscoelastic flow behavior in the Buss Kneader. *Polym. Eng. Sci.*, 37(3), 623-635
- [51] M.-Y. Lyu, J. L. White (1997) Non-isothermal non-Newtonian analysis of flow in a modular list/buss kneader. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 16, 1445-1460
- [52] M.-Y. Lyu, J. L. White (2000) Simulation of non-linear viscoelastic flow behavior in the Buss Kneader. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 19, 756-791
- [53] M. Mehranpour, H. Nazokdast, B. Dabir (2002) Estimation of residence time distribution in two elements of a Ko-Kneader. *Int. Polym. Proc*, 17, 22-25
- [54] I.Hace (2011) Kneader scale-up and process design. *Int. J. Adv. Manuf. Tech.*, 57, 465-475
- [55] Norme ASTM 2152 (2003) Acetone immersion test « Adequacy of fusion of extruded poly(vinyl chloride) (PVC) Pipe and molded fittings by acetone immersion »
- [56] P. Vanspeybroeck, A. Dewilde (2004) Determination of the degree of gelation of PVC using a DSC. *Plastics Pipes XII*, Milan
- [57] P. Gramann, J. Cruz, B. Ralston. Using differential scanning calorimetry to determine the quality of a PVC part. *The Madison Group*, 1-6
- [58] L. Onsager (1949) The effect of shape on the interaction of colloidal particles. *NY acad.Sci.*, 51, 627-649
- [59] A. Dufresne. *Les nanotechnologies dans l'industrie papetière. Techniques de l'ingénieur*, 1-17
- [60] R. Polance, K. Jayaraman (1995) Mixing in reactive extrusion of low-density polyethylene melts: linear vs. branched. *Polym. Eng. Sci*, 35, 1535-1545
- [61] T.Chen, W. I. Patterson, J. M. Dealy (1995) On-line measurement of residence time distribution in a twin-screw extruder. *Int. Polym. Proc.*, 10, 3-9

- [62] S. V. Kao, G. R. Allison (1984) Residence time distribution in a twin screw extruder. *Polym. Eng. Sci.*, 24, 645-649
- [63] L. Janssen, R. Hollander, M. Spoor, J. M. Smith (1979) Residence time distributions in a plasticating twin screw extruder. *AIChE Journal*, 25, 345-351
- [64] A. Ainsier (1996) Etude des écoulements et réactions chimiques en extrudeuse bi-vis. Approche expérimentale : utilisation de la distribution des temps de séjour. Thèse. Université Jean Monnet, Saint-Etienne
- [65] D. B. Todd (1975) Residence time distribution in twin-screw extruders. *Polym. Eng. Sci.*, 15, 437-443
- [66] A. Poulesquen, B. Vergnes (2003) A study of residence time distribution in co-rotating twin-screw extruders. Part I: Theoretical modelling. *Polym. Eng. Sci.*, 43, 1841-1848
- [67] A. Poulesquen, B. Vergnes, P. Cassagnau, A. Michel, O. S. Carneiro, J. A. Covas (2003) A study of residence time distribution in co-rotating twin-screw extruders. Part II: Experimental validation. *Polym. Eng. Sci.*, 43, 1849-1862
- [68] P. Danckwerts (1953) Continuous flow systems. Distributions of residence times. *Chem. Engng Sci.*, 2, 1-13
- [69] B. Monchatre, C. Raveyre, C. Carrot, C. (2015) Residence time distributions in a co-kneader: A chemical engineering approach. *Polym Eng Sci*, 55, 1237–1245.