



**HAL**  
open science

# Développement d'un procédé propre assisté par CO<sub>2</sub> supercritique pour la production de particules de polyamide : caractérisation et faisabilité

Audrey Common

## ► To cite this version:

Audrey Common. Développement d'un procédé propre assisté par CO<sub>2</sub> supercritique pour la production de particules de polyamide : caractérisation et faisabilité. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. NNT : 2011INPT0113 . tel-04240534

**HAL Id: tel-04240534**

**<https://theses.hal.science/tel-04240534>**

Submitted on 13 Oct 2023

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

Audrey Common

**le :** 25 novembre 2011

**Titre :**

Développement d'un procédé propre assisté par CO<sub>2</sub> supercritique pour la production de particules de polyamide: caractérisation et faisabilité.

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Ecole des Mines d'Albi-RAPSODEE

**Directeur(s) de Thèse :**

Jacques Fages

Elisabeth Rodier

**Rapporteurs :**

Konstantinos Panagiotou

Jean-Pierre Piaux

**Autre(s) membre(s) du jury**

Jose-Marie Lopez-Cuesta

Martial Saucé

Denis Klein



## Développement d'un procédé propre assisté par CO<sub>2</sub> supercritique pour la production de particules de polyamide: caractérisation et faisabilité

---

A.Common

Albi, le 25 novembre 2011

# Remerciements

*“Quand on ne sait rien, on peut tout de même trouver des choses, avec de l’imagination.”*  
[**Boris Vian**, Extrait de la postface de « *Les morts ont tous la même peau* »]

Ça y est, si vous lisez ces lignes, j’ai soutenu, je suis docteur ! Si vous lisez seulement parce que vous êtes tombés sur ma thèse par hasard, que j’ai fait un truc qui vous intéresse ou que vous cherchez de l’inspiration pour vos propres remerciements, passez à la suite (Introduction), je ne tiens pas à passer pour folle devant trop de monde. . . Pour ceux qui me connaissent déjà, c’est trop tard, vous pouvez donc chercher votre nom dans la suite !

Je vais commencer par remercier les gens auprès de qui j’ai réussi à faire illusion pour quelques heures et qui m’ont décerné ce titre tant attendu, comme ça ils ne seront pas obligés de lire la suite non plus.

Je tiens à remercier M. José-Marie Lopez-Cuesta, professeur à l’école des Mines d’Alès, pour avoir accepté de présider au jury de thèse, ainsi que que MM. Jean-Pierre Puaux, professeur à l’Université Claude Bernard de Lyon, et Konstantinos Panagiotou, professeur à l’Université de Thessalonique, pour l’intérêt porté à ma thèse en acceptant d’être rapporteurs. Je remercie également M. Puaux pour son aide concernant les mesures de rhéologie. Mes remerciements chaleureux vont également à M. Denis Klein, chef de service chez Arkema, pour m’avoir proposé ce projet passionnant et soutenu tout au long de ces 3 ans.

Mais avant d’en arriver à la soutenance et à la production de poudre, il a fallu en passer par les problèmes de couples, trouver la bonne position pour éviter les gros pores, rendre le modèle fidèle, empêcher les particules d’être grossières, la matière de se déchirer la tronche, lutter contre des lutins et tant d’autres aventures. Heureusement, je n’étais pas seule pour affronter ces épreuves.

Tout d’abord, il a fallu convaincre une équipe d’exception de me faire confiance, puis apprendre à travailler avec eux pendant 3 ans. Je remercie Jacques Fages, Elisabeth Rodier et Martial Sauceau pour leur confiance, leur soutien, leur aide, leur disponibilité, leur humour (oui oui même Jacques!), les déplacements dans la bonne humeur (tant qu’il y a un bon repas à la clef, n’est-ce pas Martial ?!, et pas de volcan), les débats animés et même pour leur perfectionnisme, auquel je dois la qualité (j’espère) de ce travail aujourd’hui. Mais au-delà de mes encadrants directs, cette thèse doit aussi beaucoup à Jean-Jacques Letourneau qui appartient sans aucun doute à cette joyeuse et brillante équipe, merci pour tout également (Matlab, Comsol, blagues, bad . . .). À l’écriture de ces lignes, je ne peux m’empêcher d’être nostalgique du reste de l’équipe supercritique au sens large et notamment d’Arcachon et je remercie Elsa pour son imitation (inimitable pour le coup) de la pub de la 106 et ses cours d’aérobic nocturne, Radu pour ses histoires hautes en couleur et Brice pour le prêt de son tube à poster mais aussi pour ses conseils et le partage de son expérience.

Mais une thèse, on peut tout imaginer, réfléchir tant qu’on veut, calculer ce qu’on veut, rien ne se passerait sans un soutien technique que le monde entier nous envie. Mes remerciements éternels vont à Olivier Ezequel et Bruno Boyer sans qui ma thèse se serait sans doute terminée dans une crise de nerfs géante ! Encore une fois, bonne humeur et efficacité ont été au rendez vous avec vous tout au long de ces chasses aux fuites qui n’en finissaient jamais, de ces explosions intempestives (et occasionnelles je vous rassure, heu je voulais

dire très rares, heu voir hypothétiques.), de ces séances de sauna et de négociations avec l'extrudeuse. Mais je n'oublie pas également tous les autres techniciens que j'ai pu embêter à une occasion ou à une autre, notamment Sylvie avec mes centaines de DSC et Christine avec mes mousses impossibles à couper. Mais je retiendrai surtout, les pauses cafés, picnic ou autres, qui sont devenus des vrais moments de convivialités et de décompression, indispensables à la survie d'un doctorant. Merci à Bruno, Céline, Lolo, Phiphi, Séverine et Sylvie. Gogolita n'oubliera pas vos conseils avisés sur le fonctionnement d'un jet d'eau, le réglage idéal de la température dans une voiture ou les cours de zoologie (j'ai découvert un formidable animal-calamité : le ragondin), de dessin ou encore de mode. J'en profite pour remercier tous les autres habitués de la salle café pour ces conversations enrichissantes et pour ne pas m'avoir fait interner et surtout pour tous les kilos pris ! Merci aux cuisinièr(e)s et gourmand(e)s, il faut des calories pour faire une thèse !

Bon on a imaginé les manips, trouvé les gens pour les faire fonctionner, des gens capables d'interpréter les résultats, mais ces manips il a fallu les acheter, ces résultats aller les présenter à droite à gauche, cette soutenance l'organiser, bref en un mot il a fallu un super soutien administratif ! Gros merci donc à Anne-Marie et Elisabeth. P ainsi qu'à Fabienne et Marie-Inès.

Si les lettres qui bougent tout le temps sont AJT [**je vous laisse trouver la source**], les doctorantes qui rient tout le temps sont SCA (Su, Claire et Audrey), les occupantes du meilleur bureau du monde ! Centre névralgique de tellement de fous rires, ragots, larmes, crise de nerfs mais aussi raisonnements alambiqués, porosité, Matlab, géométrie, chimie, cours de français, tout y est passé ! Je remercie d'ailleurs nos chers tableaux blancs, supports et témoins de tout ce surmenage intellectuel, ainsi que tous ceux et celles qui sont passés par ce bureau pour partager tous ces moments. Parmi elles, je retiendrai particulièrement les Brésiliennes pour leurs cours de samba, de portugais mais aussi de joie de vivre et d'énergie ! Mete o pe na jaca ! Merci à Su, ma coloc et DJ préférée, Jacque, ma squatteuse préférée, toujours là ou ici quand il faut, et Nayane, la meilleure intérimaire de bureau possible ! Évidemment, je n'oublie pas mes Françaises et joueuses de bad préférées, qui m'ont permis de garder la forme, d'être à jour sur les ragots de toute l'école, de ne pas oublier comment on parlait français et surtout comment on mange de la raclette en rigolant, en mimant le débouchage de toilettes, en chantonnant Roxane ou en modelant une voiture (je ne recommande pas forcément toutes ces activités en simultanément) ! Gros bisous et merci pour ces souvenirs aux Claires et à Marie ainsi qu'à leurs moitiés respectives, JB, Fabio et Renaud, et notre rayon de soleil local et photographe officielle, Michelle-Qian. Claire, RDV au prochain concert de Daviiiiiiiiiiiiid ! Claire bis, progresse pas trop au bad, attends moi ! Spéciale dédicace à Fabio pour nous avoir aidé à partager les bavardages de Claire et surtout pour le soutien au cours de l'épisode ACTA. Une pensée également pour tous les doctorants de l'école avec qui j'ai pu passer une soirée ou un café : Akira, Alessandra, Anaïs, Analice, Arezki, Cédric, Christophe. C, Christophe. P, Guillaume, Germain, Graziella, Hassen, Haroun, Henrique, Ingrid, Leslie, Moussa, Nibal, Nicolas, Olina, Pauline, Remi, Shao Tien, Trup, Vanessa, Wellington, William, Younes. Entre la femme qui l'a mis au monde et celle qui l'y garde, le romancier comme le doctorant se devrait de remercier la terre entière [**Daniel Pennac**]. N'ayant que deux pages disponibles, je vais conclure et espérer n'avoir oublié personne.

Merci à ma famille d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenue dans les moments difficiles. Le retour au bercail a toujours été une bonne façon de se ressourcer et je n'ai finalement pas eu besoin d'envoyer une équipe de rugbymen péter la gueule à qui que ce soit ! Merci aussi à mes amis parisiens et lyonnais qui sont venus animer et remplir mes apparts successifs et même y faire des bébés !

Gros bisous à tous, Albi me manquera contre toute attente, même si je n'y ai toujours pas trouvé le métro !

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Nomenclature</b>  | <b>11</b> |
| <b>Introduction générale</b>   | <b>19</b> |
| <b>I Synthèse Bibliographique</b>  | <b>23</b> |
| I.1 Polymères . . . . .  | 24        |
| I.1.1 Historique . . . . .   | 25        |
| I.1.2 Généralités sur la structure des polymères . . . . .   | 26        |
| I.1.2.1 Structure . . . . .  | 26        |
| I.1.2.2 Etat de la matière . . . . .   | 28        |
| I.1.3 Rhéologie des polymères fondus . . . . .   | 31        |
| I.1.3.1 Viscosité d'un fluide newtonien . . . . .  | 31        |
| I.1.3.2 Comportements rhéologiques . . . . .   | 32        |
| I.1.3.3 La viscoélasticité linéaire . . . . .  | 33        |
| I.1.3.4 Méthodes de mesure . . . . .   | 38        |
| I.1.3.5 Conclusion : les polymères, des matériaux aux propriétés multiples et changeantes . . . . .                                      | 42        |
| I.2 Fluides supercritiques . . . . .   | 42        |
| I.2.1 Définition et propriétés . . . . .   | 42        |
| I.2.2 Quelques Applications . . . . .  | 43        |
| I.3 Propriétés du mélange binaire CO <sub>2</sub> -polymère . . . . .  | 44        |
| I.3.1 Solubilité du CO <sub>2</sub> sc dans les polymères . . . . .  | 44        |
| I.3.1.1 Représentations de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans un polymère par une loi de comportement . . . . .                       | 47        |
| I.3.1.2 Techniques de mesures de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans les polymères . . . . .   | 51        |
| I.3.2 Gonflement de polymères sous pression de CO <sub>2</sub> . . . . .   | 53        |
| I.3.3 Diffusion . . . . .  | 55        |
| I.3.3.1 Modèles de diffusion . . . . .   | 55        |
| I.3.3.2 Estimation du coefficient de diffusion du CO <sub>2</sub> dans des polymères fondus et influence des paramètres P et T . . . . . | 57        |
| I.3.4 Influence de la présence du CO <sub>2</sub> sc sur les propriétés du polymère . . . . .  | 58        |
| I.3.4.1 Influence sur les températures caractéristiques du polymère . . . . .  | 58        |

|   |  |   |           |
|---|--|---|-----------|
|   | I.3.4.2  | Influence sur la viscosité . . . . .  | 58        |
|   | I.3.4.3  | Influence sur la tension interfaciale . . . . .   | 59        |
| I.4   | Extrusion . . . . .  |   | 60        |
|   | I.4.1  | L'extrusion monovis . . . . .   | 60        |
|   | I.4.1.1  | Description géométrique . . . . .   | 60        |
|   | I.4.1.2  | La zone d'alimentation ou zone de convoyage solide . . . . .  | 63        |
|   | I.4.1.3  | La zone de fusion-plastification . . . . .  | 65        |
|   | I.4.1.4  | La zone de pompage : un écoulement dans une cavité parallélépipédique . . . . .   | 68        |
|   | I.4.2  | L'extrusion bi-vis . . . . .  | 72        |
| I.5   | Mélange CO <sub>2</sub> /polymère par extrusion . . . . .                  |   | 74        |
|   | I.5.1  | Objectif . . . . .  | 74        |
|   | I.5.2  | Procédé et montage . . . . .  | 74        |
|   | I.5.2.1  | La plastification . . . . .   | 74        |
|   | I.5.2.2  | La dissolution et le mélange dans l'extrudeuse . . . . .  | 75        |
|   | I.5.2.3  | Mélange supplémentaire par ajout d'un mélangeur statique en aval de l'extrudeuse, . . . . .                                       | 77        |
|   | I.5.2.4  | Influence de la position et du nombre de ports d'injection . . . . .  | 77        |
|   | I.5.3  | Synthèse : le mélange CO <sub>2</sub> /polymère est l'étape clé du procédé . . . . .  | 77        |
| I.6   | Production de particules de polymères par fluides supercritiques . . . . . |   | 79        |
|   | I.6.1  | RESS : le FSC est le solvant . . . . .  | 80        |
|   | I.6.2  | SAS, GAS : le FSC est l'antisolvant . . . . .   | 80        |
|   | I.6.3  | PGSS : le FSC est le soluté . . . . .   | 80        |
|   | I.6.3.1  | Des procédés aux grandes lignes communes . . . . .  | 81        |
|   | I.6.3.2  | Lien polymère/procédé . . . . .   | 84        |
|   | I.6.3.3  | Effet des paramètres opératoires . . . . .  | 85        |
|   | I.6.3.4  | Modélisation du procédé . . . . .   | 90        |
|   | I.6.3.5  | Conclusion : le contrôle des paramètres opératoires déterminant pour la production de particules de polymère en continu . . . . . | 93        |
| I.7   | Conclusion : les défis à relever . . . . .                                 |   | 93        |
| <b>II Caractérisation du polymère étudié et du mélange binaire avec le CO<sub>2</sub></b> |  |   | <b>95</b> |
| II.1  | Propriétés du matériau polymère utilisé : le polyamide 11 . . . . .        |   | 96        |
|   | II.1.1   | Présentation du polymère . . . . .  | 96        |
|   | II.1.2   | Propriétés physico-chimiques du polyamide 11 . . . . .  | 96        |
|   | II.1.2.1   | Hygroscopie . . . . .   | 96        |
|   | II.1.2.2   | Masse molaire . . . . .   | 97        |
|   | II.1.2.3   | Mesure de la masse volumique . . . . .  | 98        |
|   | II.1.2.4   | Mesure de la conductivité thermique . . . . .   | 98        |
|   | II.1.2.5   | Etude de la cristallinité et des propriétés thermiques . . . . .  | 98        |

|  |   |            |
|--|---|------------|
| II.1.3   | Etude rhéologique . . . . .   | 108        |
| II.1.3.1   | Etude bibliographique : Influence de l'eau sur la rhéologie<br>du PA 11 . . . . .                                     | 108        |
| II.1.3.2   | Etude au rhéomètre rotatif . . . . .  | 108        |
| II.1.3.3   | Rhéologie capillaire : mise en oeuvre sur l'extrudeuse sans<br>CO <sub>2</sub> et validation de la méthode . . . . .  | 110        |
| II.2   | Caractérisation du binaire PA-CO <sub>2</sub> . . . . .   | 117        |
| II.2.1   | Etude de l'évolution de la rhéologie du PA 11 en présence de CO <sub>2</sub> sc<br>par rhéologie capillaire . . . . . | 117        |
| II.2.2   | Mise au point de la méthode de mesure du gonflement . . . . .   | 120        |
| II.2.2.1   | Principe de la mesure . . . . .   | 120        |
| II.2.2.2   | Descriptif expérimental . . . . .   | 121        |
| II.2.2.3   | Validation de la méthode à partir de mesures sur du PEG 400 . . . . .   | 121        |
| II.2.2.4   | Gonflement et coefficient de diffusion du CO <sub>2</sub> dans le PA . . . . .  | 128        |
| II.2.3   | Solubilité du CO <sub>2</sub> dans le PA 11 . . . . .   | 131        |
| II.2.3.1   | Mesure de solubilité sur du PA 11 fondu sur une balance à<br>suspension magnétique . . . . .                          | 131        |
| II.2.3.2   | Modélisation et correction par l'équation de Sanchez-Lacombe . . . . .  | 132        |
| II.3   | Conclusion : une meilleure connaissance du PA 11 seul et en mélange avec<br>le CO <sub>2</sub> . . . . .              | 137        |
| <b>III Mise en oeuvre du procédé d'extrusion assistée par CO<sub>2</sub> supercritique</b> |   | <b>139</b> |
| III.1  | L'extrudeuse SCAMEX utilisée . . . . .  | 140        |
| III.1.1  | Instrumentation de l'extrudeuse . . . . .   | 142        |
| III.1.2  | Injection du CO <sub>2</sub> . . . . .  | 143        |
| III.1.3  | Modification du dispositif en vue de l'amélioration du mélange . . . . .  | 143        |
| III.1.4  | Volume libre de l'extrudeuse . . . . .  | 145        |
| III.2  | Conditions d'extrusion avec le polyamide 11 . . . . .   | 145        |
| III.2.1  | Etude des débits et profils de température dans chaque zone . . . . .   | 146        |
| III.2.1.1  | Zone de convoyage solide et fusion . . . . .  | 146        |
| III.2.1.2  | Zone de pompage et débit matière . . . . .  | 149        |
| III.2.2  | Evolution du couple et de la puissance moteur de l'extrudeuse . . . . .   | 153        |
| III.3  | Caractérisation de l'écoulement : DTS . . . . .   | 156        |
| III.3.1  | Théorie . . . . .   | 156        |
| III.3.1.1  | Définitions . . . . .   | 156        |
| III.3.1.2  | Interprétation . . . . .  | 157        |
| III.3.2  | Mise au point de la méthode expérimentale . . . . .   | 158        |
| III.3.2.1  | Influence de la masse totale injectée . . . . .   | 161        |
| III.3.2.2  | Influence de la masse de TiO <sub>2</sub> injecté . . . . .   | 162        |
| III.3.3  | Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la DTS . . . . .  | 163        |
| III.3.3.1  | Etude de l'influence de la vitesse de vis sur la DTS . . . . .  | 163        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| III.3.3.2 | Etude de l'influence de l'ajout du mélangeur statique sur la DTS . . . . .                                | 165        |
| III.3.3.3 | Etude de l'influence du CO <sub>2</sub> en présence du mélangeur statique sur la DTS . . . . .            | 165        |
| III.3.4   | Conclusion sur les essais de DTS : la spectroscopie Raman est un outil rapide et efficace . . . . .       | 166        |
| III.4     | Incorporation du CO <sub>2</sub> dans la matrice polymère : mélange et état final de la matière . . . . . | 166        |
| III.4.1   | Caractérisation des échantillons . . . . .  | 167        |
| III.4.2   | Conditions expérimentales de l'extrusion . . . . .  | 167        |
| III.4.3   | Résultats sur la production de mousses . . . . .  | 168        |
| III.4.3.1 | Essai 1 : vis classique . . . . .   | 169        |
| III.4.3.2 | Essai 2 : embout de mélange . . . . .   | 169        |
| III.4.3.3 | Essai 3 : Ajout d'un mélangeur statique. . . . .  | 171        |
| III.4.3.4 | Analyse de la morphologie des mousses. . . . .  | 172        |
| III.4.4   | Conclusion sur les outils de mélange du CO <sub>2</sub> dans le polymère via l'extrudeuse . . . . .       | 174        |
| <b>IV</b> | <b>Production de particules de PA 11</b>  | <b>175</b> |
| IV.1      | Essais de production de particules en batch . . . . .   | 176        |
| IV.1.1    | Matériels . . . . .   | 176        |
| IV.1.2    | Résultats . . . . .   | 177        |
| IV.1.3    | Conclusion sur les essais de production de particules en batch . . . . .                                  | 178        |
| IV.2      | Essais de production de particules en continu . . . . .   | 180        |
| IV.2.1    | Essais avec les filières . . . . .  | 180        |
| IV.2.2    | Essais avec la buse de pulvérisation . . . . .  | 181        |
| IV.2.2.1  | Présentation du dispositif de pulvérisation . . . . .   | 181        |
| IV.2.2.2  | Essais avec CO <sub>2</sub> seul . . . . .  | 182        |
| IV.2.2.3  | Essais avec injection d'air supplémentaire . . . . .  | 183        |
| IV.2.2.4  | Essais avec CO <sub>2</sub> en excès et co-injection d'air chaud . . . . .                                | 183        |
| IV.2.2.5  | Conclusion sur les essais de pulvérisation en continu avec système aménagé . . . . .                      | 184        |
|           | <b>Conclusion générale et Perspectives</b>  | <b>185</b> |
|           | <b>Bibliographie</b>  | <b>189</b> |
|           | <b>Liste des figures</b>  | <b>203</b> |
|           | <b>Liste des tableaux</b>   | <b>208</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Annexes</b>  | <b>211</b> |
| A DSC (Calorimétrie différentielle) . . . . .   | 213        |
| B DVS (Isothermes de sorption) . . . . .  | 217        |
| C Démonstration du modèle de diffusion du CO <sub>2</sub> dans un polymère avec hauteur variable résolu sous Comsol . . . . .     | 218        |
| C.1 Hypothèses du modèle . . . . .  | 218        |
| C.2 Géométrie : . . . . .   | 218        |
| C.3 Comportement du mélange : . . . . .   | 219        |
| C.3.1 Cas du volume d'excès nul . . . . .   | 219        |
| C.3.2 Cas du mélange réel . . . . .   | 219        |
| C.4 Bilans de matière : . . . . .   | 220        |
| C.4.1 Bilan sur le CO <sub>2</sub> supercritique : . . . . .  | 221        |
| C.4.2 Bilan sur le polymère : . . . . .   | 221        |
| C.4.3 Conclusion sur les bilans matière : . . . . .   | 222        |
| C.5 Bilan de quantité de mouvement : . . . . .  | 222        |
| C.6 Conditions aux limites : . . . . .  | 222        |
| C.7 Le problème dans sa deuxième forme avec équations découplées . . . . .  | 223        |
| C.8 Adimensionnalisation du problème . . . . .  | 226        |
| D Programme de modélisation de la solubilité du CO <sub>2</sub> par l'équation de Sanchez-Lacombe développé sous Matlab . . . . . | 227        |
| D.1 Obtention des paramètres caractéristiques du CO <sub>2</sub> à partir des données densité de NIST . . . . .                   | 227        |
| D.1.1 Programme principal . . . . .   | 227        |
| D.1.2 Fonction d'optimisation des paramètres caractéristiques . . . . .   | 228        |
| D.1.3 Calcul de la masse volumique à l'aide de l'équation de Sanchez-Lacombe . . . . .  | 229        |
| D.2 Calcul de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans le PA 11 à partir de l'équation de Sanchez-Lacombe . . . . .                  | 229        |
| D.2.1 Programme principal d'optimisation du paramètre binaire . . . . .   | 229        |
| D.2.2 Calcul du critère et résolution de système de Sanchez-Lacombe . . . . .   | 231        |
| D.2.3 Système d'équation et règles de mélange de Sanchez-Lacombe . . . . .  | 232        |
| E Mélangeur statique . . . . .  | 233        |
| F DTS (Distribution des temps de séjour) . . . . .  | 234        |
| F.1 Granulométrie du TiO <sub>2</sub> . . . . .   | 234        |
| F.2 Caractérisation du mélange PA 11/ TiO <sub>2</sub> par étude électrostatique . . . . .  | 235        |
| F.3 Spectres Raman du PA 11 et TiO <sub>2</sub> purs . . . . .  | 237        |
| G Récapitulatifs des essais de production de mousses . . . . .  | 238        |



# Nomenclature

## Acronymes

### Polymères

|        |   |
|--------|---|
| EVA    | Poly(éthylène-co-vinyl acétate)                 |
| PA     | Polyamide                                       |
| PBHT   | Polybutadiène hydroxytéléchélique               |
| PBT    | Polybutylene terephthalate                      |
| PCL    | Polycaprolactone                                |
| PEG    | Polyéthylène glycol                             |
| PE     | Polyéthylène                                    |
| PEBD   | PolyEthylène Basse Densité                      |
| PEHD   | PolyEthylène Haute Densité                      |
| PET    | Polyéthylène téréphthalate                      |
| PDMS   | Polydimethylsiloxane                            |
| PHA    | Polyhydroxyalcanoates                           |
| PHB-HV | Polyhydroxybutyle-hydroxyvalerate               |
| PIB    | Polyisobutylène                                 |
| PLA    | Acide polylactique                              |
| PLGA   | Acide poly(lactide-co-glycolide)                |
| PMMA   | Poly(methyl methacrylate)                       |
| PPB    | Polyester resin based on ProPoxylated Bisphenol |
| PP     | Polypropylène                                   |
| PPO    | Poly(2,6-dimethyl-1,4- phenyl ether             |
| PS     | Polystyrène                                     |
| PVAc   | Acétate de polyvinyle                           |
| PVC    | Polyvinyle de chlorure                          |
| PVDF   | Polyfluorure de vinylidène                      |

### Autres

|                    |  |
|--------------------|--|
| ATG                | Analyse Thermogravimétrique                |
| ATR                | Appareil d'atténuation totale de réflexion |
| CO <sub>2</sub>    | Dioxyde de carbone                         |
| CO <sub>2</sub> sc | Dioxyde de carbone supercritique           |
| DMA                | Dynamic Mechanical Analysis                |

|         |   |
|---------|---|
| DRX     | Diffraction au rayons X   |
| DSC     | Differential Scanning Calorimetry   |
| DTP     | Distribution de Taille de Particules  |
| DTS     | Distribution de Temps de Séjour   |
| DVS     | Dynamic Vapor Sorption  |
| EOS     | Équation d'état   |
| FSC     | Fluide supercritique  |
| FT-IR   | Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier                              |
| GAS     | Gas AntiSolvent   |
| GTP     | Gaz to Polymer Ratio, ratio massique de CO <sub>2</sub> par rapport au polymère |
| HFC     | Hydrofluorocarbones   |
| LCST    | Lower Consolute Solution Temperature  |
| MEB     | Microscope Électronique à Balayage  |
| MSB     | Magnetic Suspension Balance<br>(Balance à suspension magnétique)                |
| MSD     | Mean Standard Deviation (Déviation standard moyenne)                            |
| PGSS    | Particles from Gas Saturated Solution   |
| RESS    | Rapid Expansion of Supercritical Solutions                                      |
| SAS     | Supercritical AntiSolvent   |
| SL      | Equation d'état de Sanchez-Lacombe  |
| SME     | Energie mécanique spécifique (J/kg)   |
| SS      | Equation d'état de Simha-Somcynsky  |
| SWP     | Equation d'état de Sako-Wu-Prausnitzzeos  |
| SAFT    | Equation d'état : Statistical Associating Fluid Theory                          |
| CK-SAFT | Equation d'état SAFT modifié par Chen et Kreglewski                             |
| PC-SAFT | Equation d'état SAFT modifié par la théorie de perturbation des chaînes         |
| UCST    | Upper Consolute Solution Temperature  |

### Unités

|    |                      |
|----|----------------------|
| UL | Unité de longueur    |
| UM | Unité de masse       |
| UT | Unité de température |
| UP | Unité de pression    |
| Ut | Unité de temps       |

### Symboles

|             |                                    |                    |
|-------------|------------------------------------|--------------------|
| A           | Surface                            | (UL <sup>2</sup> ) |
| $a_{T/T_0}$ | Facteur de translation horizontale | -                  |
| $b_{T/T_0}$ | Facteur de translation verticale   | -                  |

|               |   |                        |
|---------------|---|------------------------|
| b             | Paramètre   | -                      |
| B             | Pas de la vis   | (mm)                   |
| $Br$          | Nombre de Brinkman                                    | -                      |
| c             | Paramètre   | -                      |
| $C_i$         | Indice de consistance                                 | (Pa.s)                 |
| $C_p$         | Chaleur molaire ou capacité calorifique mas-<br>sique | ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ) |
| $c_s$         | Capacité calorifique massique du polymère so-<br>lide | ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ) |
| $c_m$         | concentration massique                                | ( $g.L^{-1}$ )         |
| C             | Concentration   | $mol.L^{-1}$           |
| $C^*$         | Concentration à l'équilibre thermodynamique           | $mol.L^{-1}$           |
| $C_L$         | Concentration de Langmuir                             | $mol.L^{-1}$           |
| Ca            | Nombre capillaire                                     | -                      |
| D             | Coefficient de diffusion                              | ( $m^2.s^{-1}$ )       |
| $D^*$         | Longueur caractéristique                              | (UL)                   |
| $D_1$         | Diamètre intérieur du fourreau                        | (mm)                   |
| $D_2$         | Diamètre du corps de la vis                           | (mm)                   |
| $\bar{D}$     | Diamètre moyen entre $D_2$ et $D_1$                   | (mm)                   |
| $D_c$         | Diamètre du capillaire ou de la filière               | (mm)                   |
| $D_a$         | Coefficient de dispersion axiale                      | -                      |
| $D_d$         | Diamètre moyen de la goutte                           | (UL)                   |
| e             | Longueur fictive de Bagley                            | (UL)                   |
| $e_f$         | Épaisseur du filet                                    | (mm)                   |
| $E_a$         | Énergie d'activation                                  | ( $kJ.kg^{-1}$ )       |
| E             | Énergie   | (kJ)                   |
| f             | Coefficient de frottement                             | -                      |
| $f_v$         | Coefficient de frottement au niveau de la vis         | -                      |
| $f_F$         | Coefficient de frottement au niveau du fourreau       | -                      |
| Fc            | Facteurs de forme de cisaillement                     | -                      |
| Fp            | Facteurs de forme de contre-pression                  | -                      |
| $F_y$         | Force tangentielle selon l'axe y                      | (N)                    |
| G             | Module de cisaillement                                | (Pa)                   |
| G(t)          | Module de relaxation                                  | (Pa)                   |
| G'            | Module de conservation                                | (Pa)                   |
| G''           | Module de perte                                       | (Pa)                   |
| $G^*(\omega)$ | Module dynamique complexe                             | (Pa)                   |
| $G_l$         | Énergie libre   | (kJ)                   |
| h             | Hauteur   | (mm)                   |
| h(t)          | Hauteur en fonction du temps                          | (mm)                   |
| $h_0$         | Hauteur initiale                                      | (mm)                   |
| $h_\infty$    | Hauteur finale  | (mm)                   |

|                  |  |                          |
|------------------|--|--------------------------|
| $h_t$            | Coefficient de transfert de chaleur du à la convection | $(W.m^{-2}.K^{-1})$      |
| $\tilde{h}$      | Enthalpie  | $(kJ.kg^{-1})$           |
| H                | Profondeur du chenal                                   | (mm)                     |
| $H_a$            | Profondeur du chenal en alimentation                   | (mm)                     |
| $H_p$            | Profondeur du chenal en zone de pompage                | (mm)                     |
| $\Delta H_{sol}$ | Enthalpie de dissolution                               | $kJ.kg^{-1}$             |
| $\Delta H_a$     | Enthalpie de réaction de polycondensation              | $(kJ.kg^{-1})$           |
| $\Delta H_f$     | Enthalpie de fusion                                    | $(kJ.kg^{-1})$           |
| $\Delta H_c$     | Enthalpie de cristallisation                           | $kJ.kg^{-1}$             |
| $\Delta H_v$     | Enthalpie de vaporisation                              | $(kJ.kg^{-1})$           |
| J                | Complaisance   | $(Pa^{-1})$              |
| I                | Indice de polydispersité                               | -                        |
| $K_v$            | Caractéristique de la filière                          | -                        |
| $k_h$            | Constante de henry                                     | $(m^3.Pa^{-1}.mol^{-1})$ |
| k                | Constante de Boltzmann                                 | $(J.K^{-1})$             |
| $k_{ij}$         | Paramètre binaire ajustable                            | -                        |
| L                | Longueur   | (UL)                     |
| $L_c$            | Longueur du capillaire ou de la filière                | (mm)                     |
| $L^*$            | Longueur caractéristique                               | (UL)                     |
| K                | Constante d'équilibre                                  | -                        |
| $K'$             | Constante de proportionnalité du raman                 | $(g.cm^{-3})$            |
| $m$              | Nombre de segment                                      | -                        |
| $\overline{M}_w$ | Masse molaire moyenne en masse                         | $(g.mol^{-1})$           |
| $\overline{M}_n$ | Masse molaire moyenne en nombre                        | $(g.mol^{-1})$           |
| $M_0$            | Masse molaire du monomère                              | $(g.mol^{-1})$           |
| $M_x$            | Masse molaire d'une chaîne de longueur x               | $(g.mol^{-1})$           |
| M                | Masse  |                          |
| m                | Masse  |                          |
| $\dot{M}$        | Débit massique   | $(kg.s^{-1})$            |
| $M_c$            | Masse cristalline                                      | (UM)                     |
| $M_a$            | Masse amorphe  | (UM)                     |
| $n_x$            | Nombre de chaîne de longueur x                         | -                        |
| n                | Indice de comportement ou indice d'écoulement          | -                        |
| N                | Nombre de molécules                                    | -                        |
| $N_0$            | Nombre de vides  | -                        |
| $N_m$            | Nombre total de sites                                  | -                        |
| N                | Vitesse de rotation de la vis                          | $(tr.min^{-1})$          |
| $N_{Bi}$         | Nombre de Biot   | -                        |
| Pc               | Pression critique                                      | (UP)                     |
| P                | Pression   | (UP)                     |
| P*               | Pression caractéristique de Sanchez-Lacombe            | (Pa)                     |

|                 |  |                         |
|-----------------|--|-------------------------|
| $\tilde{P}$     | Pression réduite   | -                       |
| $\Delta P$      | Variation de pression                                      | (UP)                    |
| Pr              | Prandtl  | -                       |
| Pu              | Puissance moteur   | W                       |
| $Q_{alim}$      | Débit volumique de matière solide                          | ( $m^3.s^{-1}$ )        |
| $Q_v$           | Débit volumique  | ( $m^3.s^{-1}$ )        |
| $Q_F$           | Débit de fusion  | ( $kg.s^{-1}.m^{-1}$ )  |
| $Q_c$           | Débit volumique de cisaillement                            | ( $m^3.s^{-1}$ )        |
| $Q_p$           | Débit volumique de refoulement ou débit de contre-pression | ( $m^3.s^{-1}$ )        |
| $Q_f$           | Débit volumique de la filière                              | ( $m^3.s^{-1}$ )        |
| r               | Nombre de sites occupés par une molécule                   | -                       |
| R               | Constante des gaz parfaits                                 | ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) |
| Re              | Reynolds   | -                       |
| S               | Surface d'échange  | ( $UL^2$ )              |
| s               | Entropie   | ( $J.K^{-1}$ )          |
| Sw              | Gonflement   | (%)                     |
| T               | Température  | (°C)                    |
| $T_g$           | Température de transition vitreuse                         | (°C)                    |
| Tf              | Température de fusion                                      | (°C)                    |
| Tc              | Température critique                                       | (°C)                    |
| $T_c$           | Température de cristallisation                             | (°C)                    |
| T*              | Température caractéristique de Sanchez-Lacombe             | (K)                     |
| $T_F$           | Température du fourreau                                    | (°C)                    |
| $\bar{T}$       | Température moyenne du polymère                            | (°C)                    |
| $\tilde{T}$     | Température réduite  | -                       |
| $\Delta T_{ln}$ | Moyenne logarithmique de la différence de température      | -                       |
| $T_{mix}$       | Température du mélange                                     | (°C)                    |
| t               | Temps  | (Ut)                    |
| $\tilde{t}$     | temps adimensionnalisé                                     |                         |
| $t_{adim}$      | temps adimensionnalisé                                     |                         |
| $t_{moy}$       | Temps de séjour moyen                                      | (min)                   |
| $\bar{t}$       | Temps de passage   | (min)                   |
| $t_{app}$       | Temps d'apparition   | (min)                   |
| $t_{avg}$       | Temps moyen de refroidissement d'une goutte                | (Ut)                    |
| u               | Vitesse du polymère  | ( $m.s^{-1}$ )          |
| $V_{ds}$        | Vitesse de diminution de la solubilité                     | ( $m.s^{-1}$ )          |
| $V_F$           | Vitesse linéaire équivalente du fourreau                   | ( $m.s^{-1}$ )          |
| $V_x$           | Vitesse selon l'axe x                                      | ( $m.s^{-1}$ )          |
| $V_y$           | Vitesse selon l'axe y                                      | ( $m.s^{-1}$ )          |
| V               | Volume   | ( $UL^3$ )              |

|                  |   |                     |
|------------------|---|---------------------|
| $\Delta V_{mix}$ | Volume d'excès du mélange                       | ( $s^{-1}$ )        |
| $V_c$            | Volume cristallin                               | ( $UL^3$ )          |
| $V_a$            | Volume amorphe                                  | ( $UL^3$ )          |
| $v$              | Volume molaire                                  | ( $UL^3.mol^{-1}$ ) |
| $v$              | Volume spécifique                               | ( $UL^3.UM$ )       |
| $v^*$            | Volume d'un site du réseau( $UL^3.UM$ )         |                     |
| $\tilde{v}$      | Volume spécifique réduit                        | -                   |
| varC             | Variance centrée                                |                     |
| $w$              | Fraction massique en CO <sub>2</sub>            | -                   |
| $w_i$            | Fractions massiques des composants d'un mélange | -                   |
| $w_x$            | Fraction massique de chaîne de longueur x       | -                   |
| W                | Largeur du chenal                               | (mm)                |
| x                | Nombre de motifs monomères                      | -                   |
| $X_v$            | Taux de cristallinité en volume                 | -                   |
| $X_p$            | Taux de cristallinité en masse                  | -                   |
| X                | Largeur du lit solide au point considéré        | (mm)                |
| $X_s$            | Largeur du lit solide                           | (mm)                |
| Z                | Longueur déroulée d'un tour d'hélice            | (mm)                |
| $Z_c$            | Longueur déroulée de la zone de compression     | (mm)                |
| $Z_f$            | Longueur déroulée de la zone de fusion          | (mm)                |
| $Z_p$            | Longueur déroulée de la zone de pompage         | (mm)                |

## Alphabet grec

|                      |  |              |
|----------------------|--|--------------|
| $\gamma$             | Déformation  | (-)          |
| $\gamma^*$           | Déformation sinusoïdale  | (-)          |
| $\dot{\gamma}$       | Vitesse de cisaillement  | ( $s^{-1}$ ) |
| $\dot{\gamma}^*$     | Vitesse de cisaillement sinusoïdale                                    | ( $s^{-1}$ ) |
| $\dot{\gamma}_c$     | Vitesse de cisaillement critique                                       | ( $s^{-1}$ ) |
| $\dot{\gamma}_{app}$ | Vitesse de cisaillement apparent                                       | ( $s^{-1}$ ) |
| $\dot{\gamma}_p$     | Vitesse de cisaillement réel à la paroi                                | ( $s^{-1}$ ) |
| $\dot{\gamma}_F$     | Vitesse moyenne de cisaillement dans l'extrudeuse                      | ( $s^{-1}$ ) |
| $\delta$             | Angle de perte   | -            |
| $\eta$               | Viscosité  | (Pa.s)       |
| $\eta_0$             | Viscosité du premier plateau newtonien                                 | (Pa.s)       |
| $\eta_\infty$        | Viscosité du deuxième plateau newtonien                                | (Pa.s)       |
| $\eta^*(\omega)$     | Viscosité dynamique complexe   | (Pa.s)       |
| $\eta_{ij}$          | Paramètre binaire  | -            |
| $\theta$             | Angle que fait le filet avec le plan perpendiculaire à l'axe de la vis | °            |

---

|                |   |                       |
|----------------|---|-----------------------|
| $l$            | Épaisseur de la couche de polymère fondu  | (mm)                  |
| $l_F$          | Espace existant entre l'arête du filet de la vis et le fourreau   | (mm)                  |
| $\lambda$      | Conductivité thermique  | ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ) |
| $\lambda_a$    | Conductivité thermique de l'air   | ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ) |
| $\lambda_l$    | Conductivité thermique du polymère fondu  | ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ) |
| $\mu_n$        | Moment d'ordre n  | -                     |
| $\nu$          | Potentiel chimique  | -                     |
| $\rho$         | Masse volumique   | ( $kg.m^{-3}$ )       |
| $\rho_a$       | Masse volumique amorphe   | ( $kg.m^{-3}$ )       |
| $\rho_c$       | Masse volumique cristalline   | ( $kg.m^{-3}$ )       |
| $\rho^*$       | Masse volumique caractéristique de Sanchez-Lacombe  | ( $g.cm^{-3}$ )       |
| $\rho_s$       | Masse volumique du polymère solide  | ( $kg.m^{-3}$ )       |
| $\rho_{app}$   | Masse volumique apparente des granulés  | ( $kg.m^{-3}$ )       |
| $\tilde{\rho}$ | Masse volumique réduite   | -                     |
| $\rho_l$       | Masse volumique du polymère fondu   | ( $kg.m^{-3}$ )       |
| $\rho_p$       | Masse volumique du polymère   | ( $kg.m^{-3}$ )       |
| $\sigma$       | Tension interfaciale ? 1.3.4.3  |                       |
| $\sigma^2$     | Variance  | -                     |
| $\tau$         | Contrainte de cisaillement  | (Pa)                  |
| $\tau_p$       | Contrainte à la paroi   | (Pa)                  |
| $\tau_D$       | Temps caractéristique lié à la diffusion  | -                     |
| $\tau_e$       | Temps caractéristique lié à l'expansion   | -                     |
| $\tau_s$       | Seuil d'écoulement  | (Pa)                  |
| $\tau_r$       | Taux de remplissage   | -                     |
| $\tau_v$       | Temps caractéristique lié à la viscosité  | -                     |
| $\varphi$      | Angle que fait la vitesse relative du fourreau avec la vitesse du solide!!!! l'appeler alpha et changer alpha et beta en a et b |                       |
| $\phi$         | Efficacité de la fusion   |                       |
| $\phi_i$       | Fractions volumiques des composants du mélange  | -                     |
| $\omega$       | Pulsation   | -                     |
| $\omega_r$     | Vitesse angulaire de rotation de la vis   | ( $rad.s^{-1}$ )      |
| $\Omega$       | Nombre de configurations possibles du système   | -                     |



# Introduction générale

*“Si les découvertes scientifiques ont à la fois donné à l’humanité le pouvoir de créer et le pouvoir de détruire, alors elles sont en même temps un énorme défi et une grande épreuve.” [John Fitzgerald Kennedy]*

Cette thèse, qui s’inscrit dans le cadre d’un projet financé par l’Agence Nationale de la Recherche (ANR), a pour but la production en continu de poudre de polyamide 11 par une nouvelle technologie. C’est le fruit d’une collaboration associant les compétences de différentes entités autour du projet ANR 5P (Procédé Propre de Production de Poudre de Polyamide). Le projet s’articule autour du partenaire industriel, Arkema, producteur de poudres de polyamide 11 (PA 11), de l’équipe GEMICO du LRGP à Nancy, équipe spécialisée dans le génie chimique des milieux rhéologiquement complexes, et de l’équipe fluide supercritique du laboratoire RAPSODEE à Albi, spécialisée dans l’utilisation des fluides supercritique appliquée à la production de solides divisés et à la mise en oeuvre de polymère. Cette thèse s’est déroulé au sein de cette dernière équipe et à été co-dirigée par le Pr. Jacques Fages et le Dr. Elisabeth Rodier. Elle a également été encadrée par M. Martial Sauceau et M. Jean-Jacques Letourneau a pris une part active dans la partie modélisation de ces travaux.

Les poudres sont au coeur de nombreux domaines de l’industrie tels que la pharmacie, les cosmétiques, l’agro-alimentaire mais aussi les revêtements de surface. Les exigences en termes de tailles et de morphologies diffèrent selon les applications et l’industrie des poudres s’attache à développer des procédés permettant le contrôle de ces propriétés.

Par ailleurs, les polymères sont de plus en plus utilisés dans ces mêmes applications, pour leur non-toxicité ou leur propriétés non-allergènes ou encore leur comportement anti-corrosion. Ainsi, parmi eux, le PA 11 est un polymère de haute performance utilisé dans de nombreux domaines de pointe tels que l’aéronautique, l’automobile, le sport, l’industrie pétrolière. Parmi les avantages de ce polymère, on peut citer sa résistance aux produits chimiques et aux solvants, sa large gamme de températures opératoires, sa faible densité ou encore sa compatibilité alimentaire. C’est le seul grand polymère de haute performance d’origine bio-sourcée. Il est en effet produit à partir d’une matière première renouvelable, l’huile de ricin. Le producteur, Arkema, commercialise ce polymère sous la marque Rilsan®.

Des applications spécifiques ont été développées pour le PA 11 sous forme de poudre. La principale d’entre elle est le revêtement anti-corrosion pour le métal, du fait des excellentes propriétés chimiques et mécaniques du PA 11. La poudre utilisée est alors de forme et de taille grossières, ce qui est favorable au revêtement. Ces poudres sont produites par broyage de bandes de pré-polymère de faible masse molaire et de faible viscosité, suivi d’une post-condensation. En effet, la technique classique du broyage ne peut pas s’appliquer aux polymères de hautes masses molaires car leur résistance mécanique et leur propriétés élastiques rend alors le broyage impossible. Néanmoins, ce procédé présente la limite de toute technique de broyage, c’est-à-dire qu’elle est consommatrice d’énergie, ne permet pas de contrôle de forme et génère en général des distributions de tailles de particules assez larges, avec souvent des cycles de recyclage fastidieux et coûteux industriellement. Plus de 10 % du produit doit ainsi être recyclé ou détruit.

L’autre grande application des poudres de polyamide concerne les cosmétiques, avec la gamme Orgasol®. Cependant, ces poudres sont obtenues par polymérisation anionique du

lactame et ne sont composées actuellement que de PA 6 et de PA 12. Cette technique de synthèse, suivie d'une recristallisation, permet d'obtenir des poudres sphériques avec une distribution de taille étroite. Cependant, elle nécessite l'utilisation de solvant, plusieurs étapes de fabrication et une synthèse par une technique différente du reste de la production. Par ailleurs, l'industrie cosmétique serait intéressée par des poudres d'origine renouvelable. L'enjeu commercial étant de pouvoir revendiquer l'origine naturelle du produit et le procédé sans solvant. Ces poudres doivent néanmoins posséder des propriétés spécifiques. Ainsi, le caractère sphérique des poudres leur confère une douceur au toucher appréciée dans les cosmétiques, la porosité permet à la fois un pouvoir absorbant et l'utilisation comme vecteur de principes actifs (vitamines, filtres solaires...) et le contrôle de la taille permet un champ plus large d'applications. Ainsi, des poudres de  $10\ \mu\text{m}$  seront utilisées dans les fonds de teints, alors que des poudres d'un diamètre de  $300\ \mu\text{m}$  entreront dans la formulation de produits exfoliants.

L'objectif de cette thèse est donc de parvenir à la production de poudres ayant les mêmes propriétés (sphéricité et taille contrôlée), mais constituées de PA 11, polymère bio-sourcé, par un procédé propre comportant peu d'étapes et partant des granulés produits industriellement. La voie envisagée pour y parvenir est une pulvérisation d'un mélange de polymère fondu et de  $\text{CO}_2$  sc, dissous et en excès. Les fluides supercritiques sont en effet connus pour faciliter la mise en oeuvre des polymères, via notamment la baisse du point de fusion et de la viscosité. Le procédé étudié s'oriente naturellement vers un procédé continu, la mise en oeuvre de matières visqueuses telles que les polymères fondus étant facilitée par l'utilisation d'une extrudeuse et les coûts industriels étant souvent réduits. De plus, un procédé continu diminue les temps de séjour, ce qui diminue le risque de dégradation du polymère. Enfin, un équipement sous pression fonctionnant en continu présente moins de risque (volume plus faible) et un moindre coût qu'un équipement batch. Les bénéfices attendus de ce nouveau procédé seraient donc les suivants :

- procédé continu à partir de l'état fondu,
- pas d'étape de broyage (économie d'énergie, moins de déchets, conditions de travail améliorées en raison de l'absence de nuisances sonores),
- pas d'utilisation de solvants organiques,
- rendement amélioré,
- coût de production plus faible,
- meilleur contrôle de la distribution de taille et de la morphologie des particules.

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique des thèmes abordés. Ainsi les principales caractéristiques et propriétés des polymères et des fluides supercritiques, en particulier du dioxyde de carbone, sont présentées. Nous nous intéresserons ensuite à leurs interactions et aux propriétés du mélange binaire. Puis, une description du procédé d'extrusion est proposée. L'extrusion monovis a été approfondie car le dispositif expérimental mis en place se base sur un tel procédé. En vue d'une compréhension des aménagements faits sur le système expérimental, notre intérêt s'est ensuite porté vers les outils de mélange en continu du  $\text{CO}_2$  dans des polymères via des procédés d'extrusion. Enfin, ce chapitre se termine sur une présentation des systèmes existants de production de poudres de polymères assistés par fluide supercritique, ce qui nous donnera les premiers éléments de la compréhension du procédé.

Afin de contrôler le procédé et de comprendre l'éventuelle influence des paramètres opératoires sur le procédé, il a été jugé important de caractériser le mélange et notamment de connaître la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans le polymère, les temps caractéristiques de diffusion et l'impact sur la rhéologie du polymère. Tout ceci fait l'objet du chapitre deux.

Un contrôle du procédé d'extrusion lui-même et du procédé d'extrusion supercritique est également un élément clé du développement de ce procédé. En effet, la réussite du procédé va dépendre de la bonne dissolution ou dispersion du  $\text{CO}_2$  dans le polymère avant

la pulvérisation. Un contrôle de l'écoulement et de sa modification par les éléments de mélange ajoutés est aussi intéressant. Ces points, ainsi que l'étude de l'écoulement, sont donc détaillés dans le chapitre trois.

Enfin, le chapitre quatre est dédié à la mise en place du dispositif expérimental permettant la pulvérisation elle-même. Une brève étude des différents paramètres, tels que la température ou la pression est également présentée. L'étude de la pulvérisation est scindée en deux parties, une étude en batch et une étude en continu.



# Chapitre I

## Synthèse Bibliographique

*“La science est surtout une prise de conscience de plus en plus complète de ce qui peut et doit être découvert. ” [Boris Vian]*

Ces dernières années de nombreuses applications se sont développées, fondées sur les propriétés uniques des fluides supercritiques (FSC), couplées à l'intérêt que présentent les polymères. En effet, la dissolution de fluides supercritiques dans les polymères permet de modifier leurs propriétés physiques, notamment d'abaisser la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de fusion si elle existe et de diminuer la viscosité du milieu fondu de façon importante. Ce phénomène permet de développer de nouvelles applications, comme la formation de mousses de polymère sans utilisation de gaz polluants (ex : hydrofluorocarbones (HFC)) ou la production de particules de polymères sans utilisation de solvants nocifs ou de polluants, basée sur le principe du procédé PGSS (Particles from Gas Saturated Solution). Des processus d'imprégnation de matrices polymériques avec des principes actifs ont aussi été développés. Tous ces procédés nécessitent, pour être maîtrisés, la connaissance de la solubilité du fluide supercritique dans le polymère. Un des fluides supercritiques qui présente le plus d'intérêt est le  $\text{CO}_2$  car c'est un gaz peu cher, non toxique et qui présente une solubilité élevée dans de nombreux polymères.

Nous allons donc aborder les différents concepts nécessaires à la mise au point d'un nouveau procédé propre de production de poudre de polymère assisté par  $\text{CO}_2$  supercritique et faire un bilan de l'état de l'art en la matière. Nous commencerons par nous intéresser aux particularités des polymères en insistant sur l'étude de leur comportement rhéologique, qui est particulièrement important pour la maîtrise du procédé, puis nous présenterons les fluides supercritiques pour ensuite parler de l'intérêt de les coupler. Dans cette troisième partie, nous parlerons des interactions entre les FSC et les polymères, nous verrons comment quantifier, par l'expérience ou la modélisation, la solubilité et quelle est l'impact de celle-ci sur les principales propriétés du mélange. Nous aborderons ensuite les concepts permettant de comprendre un procédé d'extrusion et notamment l'extrusion monovis puisque c'est ce type d'équipement qui a été utilisé dans ce travail. Enfin, la cinquième partie combinera ce qui a été vu précédemment en traitant le sujet de l'introduction d'un FSC, et notamment le  $\text{CO}_2$ , dans un polymère à l'aide d'une extrudeuse. Cette partie insistera sur les outils de mélange nécessaire à l'introduction d'une quantité de  $\text{CO}_2$  inférieure à la solubilité maximale de celui-ci et donc sur la réalisation d'un mélange homogène. La dernière partie traitera de l'objectif de cette thèse, c'est-à-dire la production de particules de polymère en continu via une extrudeuse et l'utilisation de FSC.

## I.1 Polymères

Le mot polymère vient du grec, *poly*, qui signifie plusieurs et *meros* qui signifie partie. Un polymère est donc un assemblage d'unités ou molécules chimiques appelées monomères, formant des molécules de souvent plusieurs milliers d'unités, appelées macromolécules. Ces molécules ont des propriétés mécaniques très intéressantes et modulables selon la nature chimique du polymère, tout en étant plus économiques à mettre en oeuvre que les matériaux traditionnels tels que les métaux. Ces nouveaux matériaux ont des propriétés uniques qui seront décrites par la suite et qui en ont fait le matériau par excellence du  $\text{XX}^{\text{e}}$  siècle et du début du  $\text{XXI}^{\text{e}}$ . Pour qu'ils continuent à nous rendre service, et dans un souci de développement durable, la recherche doit trouver d'autres sources de matière première, notamment renouvelables. C'est ce qui engendre l'augmentation de l'utilisation des polymères d'origine naturelle. Des polymères biodégradables sont aussi développés afin de satisfaire les besoins de certaines applications, médicales notamment, ou pour préserver l'environnement, dans les applications agricoles en particulier.

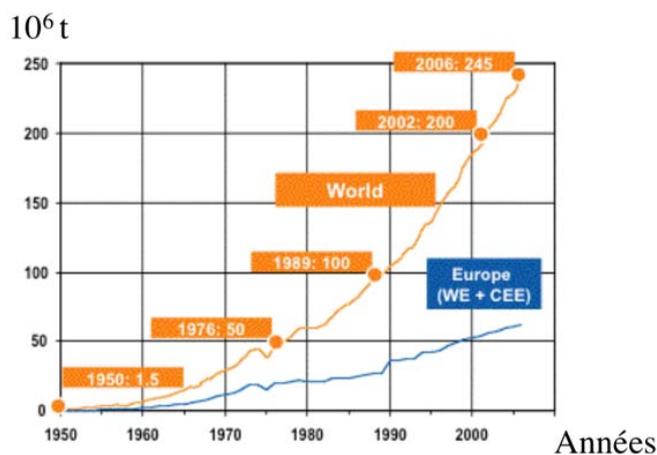


FIGURE I.1 – Production mondiale et européenne de plastique (inclus les thermoplastiques, les polyuréthanes, les thermodurcissables, les élastomères, les colles, les revêtements et les joints ainsi que les fibres de polypropylène. N’inclut pas les fibres de PET, PA et polyacryliques<sup>[3]</sup>

### I.1.1 Historique

Il existe dans la nature de nombreux exemples de macromolécules, la plus célèbre étant l’ADN, mais aussi toutes les protéines, l’hémoglobine, les polysaccharides dont la cellulose, etc. Les polymères naturels, tels que le caoutchouc, sont utilisés par l’homme depuis des milliers d’années. Les indiens d’Amérique du Sud l’utilisaient pour étanchéifier des containers ou des vêtements. Il a été introduit en Europe au cours du XVIII<sup>e</sup> siècle où il trouva de nombreuses applications dans la fabrication des tubes ou pour fabriquer des gommés. À partir de là, les applications se sont développées et diversifiées. En 1833, Charles Goodyear<sup>[1]</sup> révolutionne le monde du caoutchouc en inventant la vulcanisation. Les nouvelles applications se sont succédées mais ce n’est qu’au XX<sup>e</sup> siècle que les scientifiques ont compris la nature des polymères. En 1924, Hermann Staudinger décrit les polymères comme des chaînes moléculaires linéaires. À partir de là, ce concept a pu être utilisé pour réaliser la synthèse de polymères synthétiques. En 1927, l’acétate de cellulose et le polyvinyle de chlorure (PVC) furent développés. Le PVC intervient dans la fabrication des disques pour phonographes dès le début des années 30, c’est le début des disques *vinyles* ! Les polyamides, appelés Nylon, ont commencé à être produits en 1938. La production de nombreux autres polymères synthétiques a également débuté dans les années 30 (acryliques, polyacétate de vinyle, polystyrène, polyuréthanes)<sup>[2]</sup>. La deuxième guerre mondiale a accéléré le développement de nouveaux matériaux et de nouveaux polymères sont apparus jusque dans les années 1970. Il est maintenant difficile de créer des polymères entièrement nouveaux et les recherches se sont orientées vers le mélange de polymères existants qui peuvent présenter de nouvelles propriétés remarquables. La confusion est souvent faite entre polymère et plastique ou matière plastique. Les polymères sont les molécules qui interviennent dans la fabrication de matériaux plastiques. Une matière plastique est définie comme une matière synthétique constituée essentiellement de macromolécules (polymères) et susceptible d’être modelée ou moulée, générée à chaud et sous pression et qui est malléable. Les plastiques sont en général constitués de polymère(s) brut(s) additionnés de charges, plastifiant et additifs. La production de plastique a augmenté de façon exponentielle au cours de des années 70 à aujourd’hui (figure I.1). Les matériaux plastiques sont majoritairement utilisés dans l’emballage mais ont aussi révolutionné les domaines de pointe tels que l’automobile, l’aéronautique et l’aérospatiale.

Ces dernières années, face à la fin annoncée des réserves pétrolières et sous la pression environnementale, de nouveaux polymères d'origines renouvelables, et éventuellement biodégradables, sont apparus. Les bioplastiques contiennent entre 30 et 100 % de matières premières d'origine renouvelable qui proviennent essentiellement du maïs, du blé ou des pommes de terre. Ces matériaux sont souvent à base d'amidon et de fibres naturelles et vont servir dans le domaine de l'emballage (90 % du marché actuel), notamment agricole. Mais ces polymères d'origine naturelle peuvent aussi être d'intérêt pharmaceutique et être synthétisés à partir de fermentation bactérienne, tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA). Enfin, les polymères d'origine végétale peuvent trouver leur place dans des domaines de performance. Ainsi, le polyamide 11 (PA 11) est synthétisé à partir de l'huile de ricin. On trouve du polyéthylène (PE) ou encore du PVC synthétisé à partir de bio-éthanol. Dans ce domaine, il faut distinguer les polymères bio-sourcés des polymères biodégradables. Cette classification est reprise dans le tableau I.1.

Tableau I.1 – Classification des polymères bio-sourcés et/ou biodégradable

| origine des matières premières | comportement dans l'environnement | exemple                           |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| renouvelable                   | biodégradable                     | Polyhydroxyalcanoates (PHA), PLA  |
| non-renouvelable               | biodégradable                     | Polycaprolactone (PCL)            |
| renouvelable                   | non-biodégradable                 | PE à base de canne à sucre, PA 11 |

## I.1.2 Généralités sur la structure des polymères

### I.1.2.1 Structure

Les polymères sont donc un ensemble de chaînes macromoléculaires qui sont elles-mêmes des assemblages d'unités (monomère) qui peuvent être de nature chimique différente et qui peuvent être assemblées de façon linéaire ou ramifiée.

Si les monomères qui les constituent sont tous identiques, on parle d'homopolymères. Si plusieurs monomères interviennent, il s'agit alors de copolymères. On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant la manière dont les motifs monomères sont répartis dans les chaînes moléculaires (voir figure I.2) :

- copolymère statistique : la répartition des monomères dépend de la réactivité et de la concentration de ceux-ci. C'est le cas le plus fréquent. Les propriétés mécaniques sont alors moyennées.
- copolymère séquencé (l'anglicisme copolymère à blocs est parfois utilisé) ou copolymère alterné.

Au-delà de la diversité chimique, les chaînes peuvent se différencier par leur degré de ramification et la longueur de ramification (figure I.3).

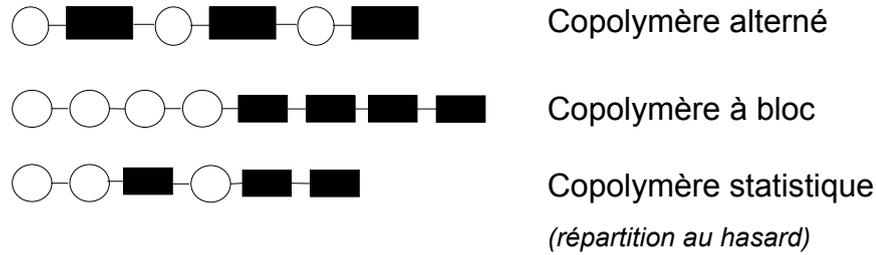


FIGURE I.2 – Représentation de différents copolymères

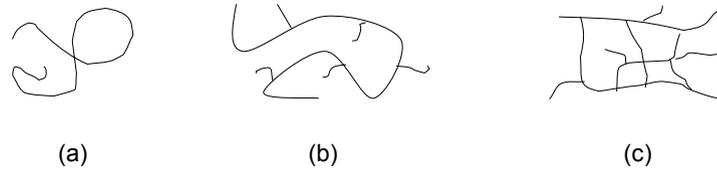


FIGURE I.3 – Différentes organisations de chaînes polymères : (a) chaîne linéaire, (b) chaînes ramifiées, (c) chaînes réticulées.

Les polymères sont en général divisés en trois grandes catégories, selon leurs propriétés physiques :

- les thermoplastiques : ils constituent la majeure partie de la production industrielle. Ils sont constitués d'un enchevêtrement de macromolécules et ont la propriété de pouvoir être ramollis avec la température plusieurs fois sans altération de leurs propriétés mécaniques. Cela facilite leur mise en forme et rend possible un recyclage aisé.
- les thermodurcissables : ils sont formés par réticulation, c'est-à-dire formation de liaisons covalentes entre les différentes chaînes de macromolécules. Les chaînes forment alors un réseau tridimensionnel qui ne sera pas réversible avec la température.
- les élastomères : ils constituent une classe de matériau intermédiaire. Ce sont des polymères faiblement réticulés qui conservent donc une grande élasticité à la température ambiante, tout en gardant une cohérence due au réseau formé.

Une caractéristique importante d'un polymère donné est sa masse molaire moyenne et sa polydispersité. En effet, dans un matériau, il existe des chaînes de différentes longueurs et donc de masses molaires différentes. La masse molaire moyenne d'un homopolymère peut être calculée en nombre (eq. I.1) ou en masse (eq. I.2).

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_1^{\infty} n_x x M_0}{\sum_1^{\infty} n_x} \quad (\text{I.1})$$

avec  $n_x$ , le nombre de chaîne de longueur  $x$ ,  $x$  le nombre de motifs monomères et  $M_0$  la masse molaire du monomère.  $\bar{M}_n$  est particulièrement sensible à la présence de molécules de petits poids moléculaires.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_1^{\infty} w_x M_x}{\sum_1^{\infty} w_x} \quad (\text{I.2})$$

avec  $w_x$ , la fraction massique de chaîne de longueur  $x$  et  $M_x$  la masse molaire d'une chaîne de longueur  $x$  ( $xM_0$ ).

Ces distributions de longueur ou de masse molaire peuvent être plus ou moins resserrées, être monodispersées ou polydispersées. Cette dispersion est représentée par l'indice de polydispersité (I) ou indice de polymolécularité (eq. I.3).

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (\text{I.3})$$

I varie de manière importante d'un polymère à l'autre : des valeurs de l'ordre de 3 ou 4 sont courantes pour un grand nombre de polymères et des valeurs supérieures à 10 peuvent se rencontrer fréquemment.

Dans le cas d'un polymère isomoléculaire, dont toutes les chaînes ont la même longueur,  $\overline{M}_n = \overline{M}_w$ . Pour les polymères polymoléculaires, les moyennes en poids, qui accordent un poids statistique plus important aux macromolécules de masse moléculaire élevée, sont plus élevées que les moyennes en nombre :  $\overline{M}_n < \overline{M}_w$ .

Les propriétés à l'état solide vont dépendre de la masse molaire en nombre alors que les paramètres de mise en oeuvre qui dépendent essentiellement de la viscosité à l'état fondu, seront fonction de la masse molaire en poids. Pour obtenir des propriétés mécaniques intéressantes, il est important d'avoir une  $\overline{M}_n$  élevée mais cela induit une  $\overline{M}_w$  élevée aussi et donc des difficultés de mise en oeuvre. Il est donc intéressant de travailler avec des polymères dont l'indice de polydispersité est faible<sup>[4]</sup>. Celui-ci va dépendre de la méthode de synthèse.

### I.1.2.2 Etat de la matière

#### I.1.2.2.1 STRUCTURE AMORPHE/CRISTALLINE

A l'état solide, les chaînes peuvent créer des structures organisées. Si à l'intérieur du matériau, toutes les chaînes sont enchevêtrées sans structures répétibles et organisées, le matériau est alors considéré comme amorphe. Par contre, les chaînes peuvent s'organiser de façon à créer des zones d'empilement lamellaires considérées comme des régions cristallines. Ces structures lamellaires peuvent être constituées d'une seule chaîne repliée sur elle-même ou au contraire de plusieurs chaînes étendues et orientées parallèlement les unes aux autres. Les structures primaires s'observent à l'échelle du nanomètre. Si la structure cristalline atteint l'échelle du micron, on parle de la formation de sphérolites (figure I.4).

Les parties amorphes vont assurer la connexion entre les zones cristallines. On peut trouver des taux de cristallinité très différents d'un polymère à l'autre. Un polymère n'étant jamais 100 % cristallin, on parle de polymère semi-cristallin. Le taux de cristallinité peut être exprimé en volume (eq. I.4) ou en masse (eq. I.5).

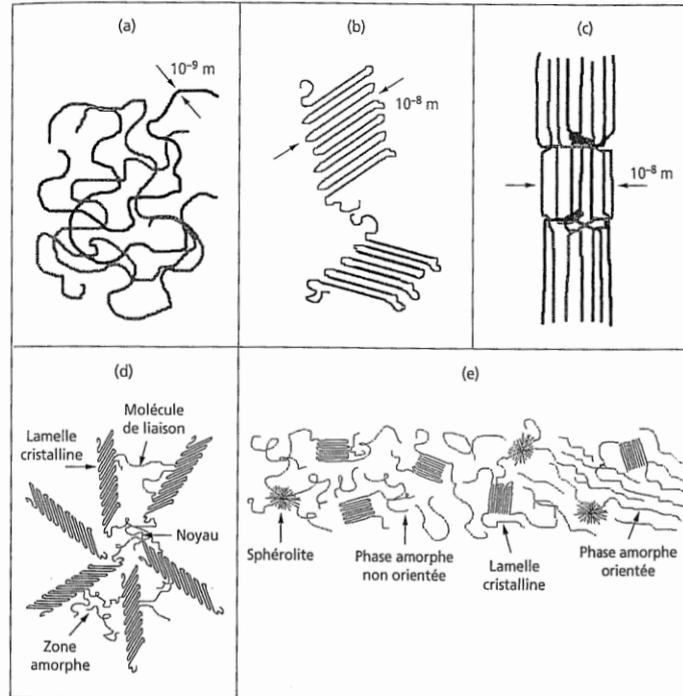


FIGURE I.4 – Les différentes structures d'un matériau polymère<sup>[5]</sup> : (a) phase amorphe, (b) lamelles cristallines faites de chaînes repliées, (c) lamelles cristallines faites de chaînes étendues orientées, (d) sphérolites ( $10^{-7}$ m), (e) cohabitation de toutes ces structures.

$$X_v = \frac{\text{volume des domaines cristallins}}{\text{volume total}} = \frac{V_c}{V} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (\text{I.4})$$

avec  $V, V_c, V_a$  qui représentent respectivement le volume total, cristallin et amorphe et  $\rho, \rho_c, \rho_a$  qui représentent respectivement la masse volumique totale, cristalline et amorphe.

$$X_p = \frac{\text{masse des domaines cristallins}}{\text{masse totale}} = \frac{M_c}{M} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad (\text{I.5})$$

avec  $M, M_c, M_a$  qui représentent respectivement la masse totale, cristalline et amorphe ( $M = M_c + M_a$ ).

La cristallinité va être influencée par plusieurs paramètres :

- la structure moléculaire : les polymères linéaires ont de plus grandes chances de cristalliser, la présence de ramifications ou de groupements latéraux encombrants gênent un arrangement ordonné.
- le poids moléculaire : les polymères de bas poids moléculaire cristallisent plus facilement, du fait de leur plus grande facilité de mouvement et donc d'alignement.
- histoire thermo-mécanique : la vitesse de refroidissement d'un polymère va grandement influencer sur la cristallinité finale du matériau. En effet, un refroidissement rapide ne permettra pas aux chaînes de s'organiser et conduira donc à un polymère faiblement cristallin.

Les zones cristallines peuvent former des structures comparables aux réseaux cristallins observés dans les solides classiques. Les plus courantes sont :

- triclinique
- monoclinique
- orthorhombique
- quadratique

– rhomboédrique ou trigonale

Les polymères semi-cristallins vont posséder une température de fusion,  $T_f$ . Il s'agit de la température de fusion des zones cristallines, les chaînes de molécules commencent à bouger librement.

#### I.1.2.2.2 TRANSITION VITREUSE

En dessous d'une température appelée transition vitreuse ( $T_g$ ), les matériaux amorphes sont durs et cassants : ils sont dans l'état dit vitreux. Au-delà, ils sont caoutchouteux. Le polymère est alors plus mou et visqueux et possède des propriétés visco-élastiques. Le phénomène sera plus marqué sur un matériau complètement amorphe car seule la partie amorphe d'un matériau semi-cristallin est concernée.

La  $T_g$  va varier en fonction du taux de cristallinité, de la ramification ou de la taille des groupes latéraux, des masses molaires, de la flexibilité des chaînes et de la présence de plastifiant. Elle caractérise la capacité des chaînes à se mouvoir les unes par rapport aux autres.

La  $T_g$  va correspondre au changement brusque de plusieurs paramètres physiques. Ainsi un changement brusque de la pente de l'augmentation du volume spécifique en fonction de la température peut être observé sur la figure I.5. Cela est plus marqué pour un polymère amorphe que pour un polymère semi-cristallin et diminue avec le taux de cristallinité.

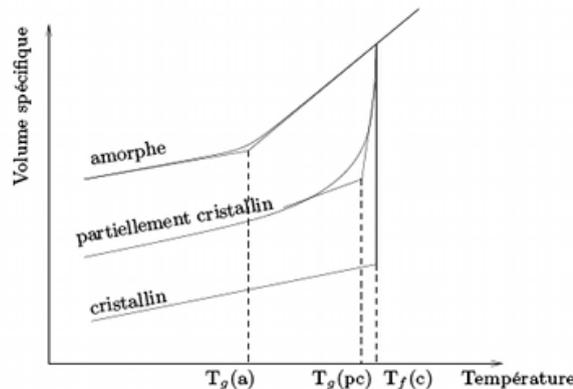


FIGURE I.5 – Variation du volume spécifique en fonction de la température pour des polymères amorphe, partiellement cristallin et cristallin. [6]

Mais la  $T_g$  va aussi influencer les propriétés mécaniques, optiques, diélectriques, thermiques, etc. Cependant, elle se distingue des transitions de phases classiques car l'état vitreux est un état figé métastable. La valeur de  $T_g$  n'est donc pas définie de façon unique et dépend de la cinétique de mesure. Il est important de la connaître pour choisir un matériau pour une application donnée car si la température d'utilisation est trop proche de la  $T_g$ , on risque d'observer des modifications notables des propriétés du matériau.

Du point de vue thermodynamique, il existe deux types de transition :

**transition du premier ordre** : elle se manifeste par un changement brusque des grandeurs thermodynamiques fondamentales, comme le volume ou l'enthalpie.

**transition du second ordre** : elle se caractérise par une variation brusque des dérivées premières de ces grandeurs fondamentales.

La fusion cristalline est une transition du premier ordre car elle provoque une brusque variation du volume et de l'enthalpie. La transition vitreuse est une transition du second

ordre car elle engendre une brusque variation du coefficient d'expansion volumique et de la chaleur molaire  $C_P$  ou capacité calorifique, qui est définie par la relation :

$$C_P = \left( \frac{\partial \tilde{h}}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I.6})$$

avec  $\tilde{h}$  l'enthalpie, T la température et P la pression.

Il existe plusieurs techniques de mesures correspondant aux changements de propriétés du matériau au passage de la transition vitreuse. Les plus courantes sont des mesures de volumes, de propriétés mécaniques ou thermiques (DMA), de rhéométrie, de calorimétrie (DSC).

### I.1.3 Rhéologie des polymères fondus

#### I.1.3.1 Viscosité d'un fluide newtonien

La définition de la viscosité selon Newton est fondée sur la configuration présentée sur la figure I.6. Un fluide est cisailé entre deux plaques de longueur infinie, l'une des plaques étant fixe et l'autre animée d'un mouvement selon y. Elle se déplace à une vitesse uniforme  $V_y$  sous l'action d'une force tangentielle  $F_y$ . Ce déplacement entraîne le fluide et crée un gradient de vitesse linéaire selon z.

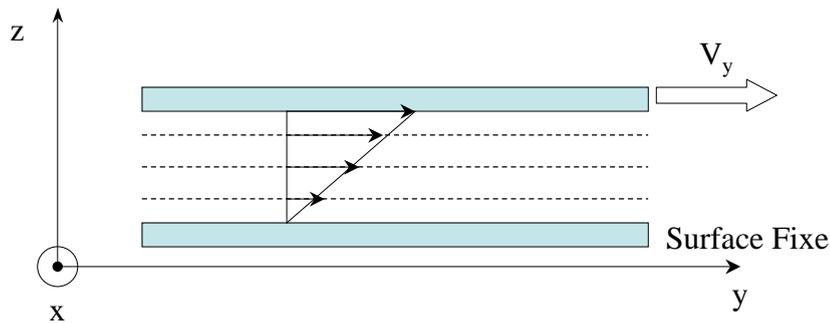


FIGURE I.6 – Écoulement plan sur plan

La loi de Newton nous dit alors :

$$\frac{dF_y}{dA} = \eta \frac{dV_y}{dz} \quad (\text{I.7})$$

avec A la surface sur laquelle s'exerce la force.

On définit la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , la vitesse de cisaillement,  $\dot{\gamma}$  et la viscosité dynamique  $\eta$  de la façon suivante ;

$$\tau = \frac{dF_y}{dA} \quad (\text{I.8})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dV_y}{dz} \quad (\text{I.9})$$

soit

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{I.10})$$

La relation I.7 n'est valable que pour un écoulement laminaire. Les fluides qui vérifient cette équation et pour lesquels  $\eta$  est indépendant de  $\dot{\gamma}$  et de  $\tau$  sont appelés fluides newtoniens. Les autres fluides sont dits non newtoniens et la viscosité définie dans l'équation I.7 définit alors une viscosité apparente.

### I.1.3.2 Comportements rhéologiques

il existe donc deux classes de fluides : les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens. Il existe d'autres catégories selon le comportement rhéologique du fluide. Ils sont différenciables grâce à leurs rhéogrammes ( $\tau = f(\dot{\gamma})$ ) ou par une variante de cette représentation. Pour un fluide newtonien, les représentations classiques sont présentées en figure I.7.

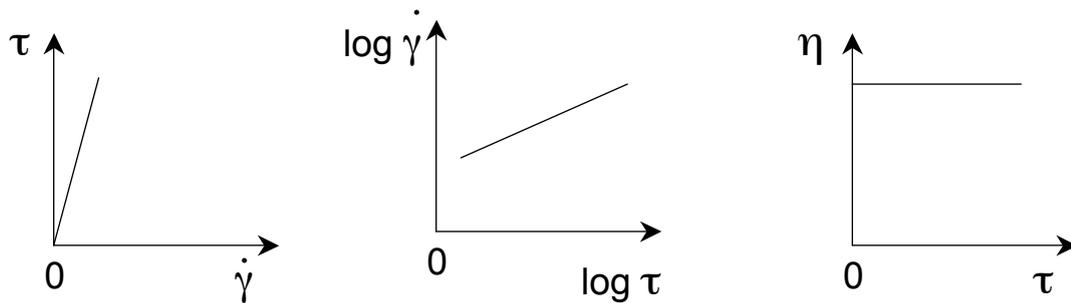
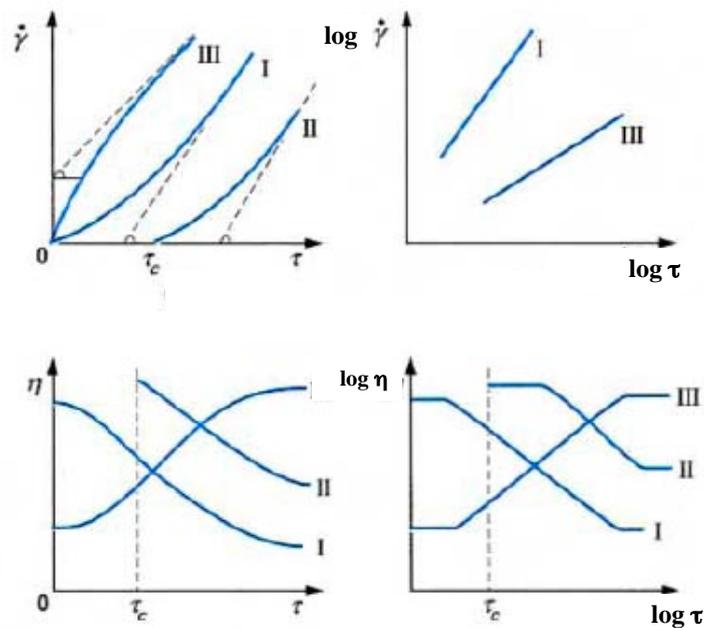


FIGURE I.7 – Diagrammes caractéristiques des fluides newtonien<sup>[7]</sup>

De façon générale, l'évolution de la contrainte par rapport au cisaillement, peut s'écrire :

$$\tau = \tau_s + C_i \dot{\gamma}^n \quad (\text{I.11})$$

avec  $\tau_s$ , le seuil d'écoulement,  $C_i$  l'indice de consistance et  $n$  l'indice de comportement ou indice d'écoulement.



I fluides rhéofluidifiants ou pseudoplastiques

II fluides plastiques

III fluides rhéoépaississants

FIGURE I.8 – Diagrammes caractéristiques des corps non newtoniens indépendants du temps<sup>[7]</sup>

Cela permet de décrire tous les cas les plus courants de fluides rencontrés qui sont représentés sur la figure I.8 :

**les fluides newtoniens** :  $\tau_s = 0$  et  $n=1$ , il n'y a pas de contrainte seuil et l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement est linéaire. Ce cas concerne la plupart des liquides classiques (eau, solvants organiques, etc)

**les fluides de Bingham** :  $\tau_s \neq 0$  et  $n=1$ , ces fluides ne s'écoulent qu'au delà d'une certaine contrainte seuil mais sont ensuite newtoniens.

**les fluides rhéofluidifiants ou pseudo-plastiques** :  $\tau_s = 0$  et  $n < 1$ , la viscosité de ces fluides diminue avec le cisaillement. La plupart des polymères fondus sont concernés, mais aussi les peintures.

**les fluides plastiques** :  $\tau_s \neq 0$  et  $n < 1$ , une certaine contrainte seuil est nécessaire pour débiter l'écoulement et ensuite la viscosité diminue avec le cisaillement. Ce type de comportement est caractéristique des fluides pâteux tels que le dentifrice ou du ketchup.

**Les fluides rheoépaississants** :  $\tau_s = 0$  et  $n > 1$ , la viscosité de ces fluides augmente avec le cisaillement. La farine de maïs dans l'eau est l'exemple le plus connu.

L'écoulement réel d'un fluide peut être une combinaison de ces comportements idéaux. Ainsi, un fluide rheofluidifiant tel que du polymère fondu comportera souvent trois zones comportementales : un premier plateau newtonien puis une zone rheofluidifiante jusqu'à atteindre un deuxième plateau newtonien. Des modèles plus sophistiqués que la simple loi de puissance vu à l'équation I.11 ont été développés afin de rendre compte de ce comportement. Les plus utilisés sont le modèle de Cross<sup>[8]</sup> (eq. I.12) et le modèle de Carreau<sup>[9,10]</sup> (eq. I.13). Ces deux modèles font appel aux viscosités newtoniennes,  $\eta_0$  pour celle du premier plateau et  $\eta_\infty$  pour le deuxième plateau, et utilisent deux autres paramètres ajustables :  $n$  et  $\dot{\gamma}_c$ . L'exposant contenant  $n$  correspond à l'indice de comportement du fluide qui suivrait une loi de puissance (eq. I.11) et  $\dot{\gamma}_c$  est le cisaillement critique symbolisant le passage d'un régime newtonien à un régime de loi de puissance.

$$\text{Cross : } \frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^{1-n}} \quad (\text{I.12})$$

$$\text{Carreau : } \frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^2\right]^{\frac{1-n}{2}}} \quad (\text{I.13})$$

La différence entre les deux modèles se situe au niveau de la zone de pseudo-plasticité et le choix se fera en fonction du polymère étudié. Dans le cas du modèle de Carreau, cette transition est plus brutale et convient aux polymères monodisperses.

### I.1.3.3 La viscoélasticité linéaire

Nous avons jusqu'à présent considéré le comportement rhéologique comme indépendant du temps. Or, un certain nombre de fluides ont un comportement différent dans le temps ou selon la durée de la contrainte appliquée. D'une façon générale, la contrainte, la déformation et la vitesse de déformation sont liées par une relation appelée équation constitutive du matériau.

## I.1.3.3.1 DÉFINITION D'UN FLUIDE VISCOÉLASTIQUE

La plupart des polymères sont des fluides viscoélastiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent se comporter comme un liquide et/ou comme un solide, selon l'échelle de temps ou la vitesse de sollicitation à laquelle on les observe.

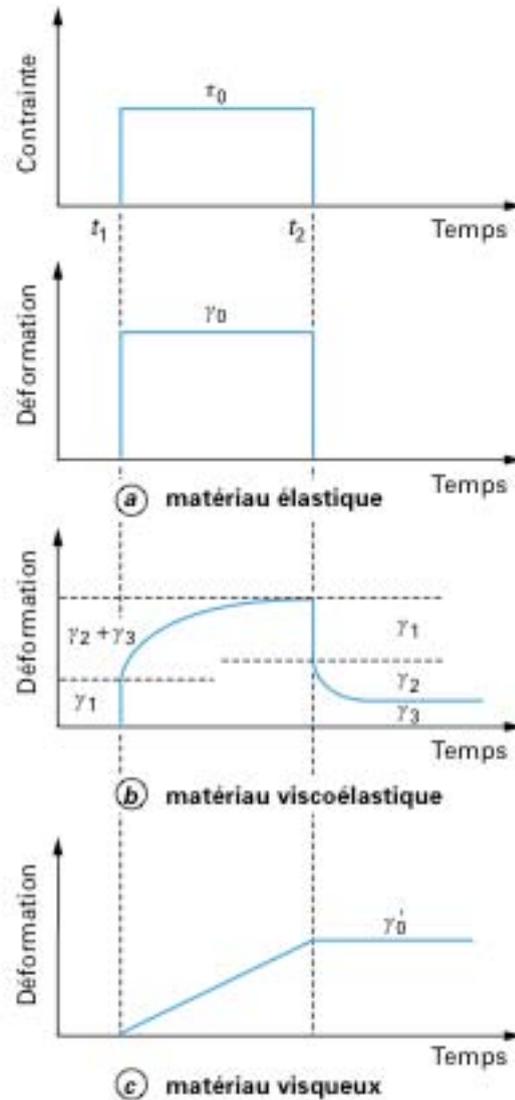


FIGURE I.9 – Réponse des matériaux à une expérience de fluage-recouvrance<sup>[11]</sup>

Le modèle du solide élastique est décrit par la loi de Hooke : dès qu'une contrainte est appliquée, une déformation se crée qui va s'annuler dès que la contrainte est relâchée (cas (a) de la figure I.9). Le solide emmagasine de l'énergie lors de la déformation et la restitue lors de son retour à l'équilibre. La déformation est proportionnelle à la contrainte et réversible.

$$\tau = G\gamma \quad \text{ou} \quad \gamma = J\tau \quad (\text{I.14})$$

avec  $\gamma$  la déformation,  $G$  le module de cisaillement (module de Coulomb) et  $J$  la complaisance.

Au contraire, dans le cas du fluide visqueux newtonien décrit précédemment, la contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation et suit donc la loi de Newton :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{ou} \quad \gamma = (\tau/\eta)t \quad (\text{I.15})$$

Le matériau visqueux conserve sa déformation à l'arrêt de la contrainte (cas (c) de la figure I.9). Il dissipe l'énergie de déformation en chaleur. La déformation est irréversible.

Les polymères ont donc la capacité à la fois d'emmagasiner de l'énergie mais aussi d'en perdre et un comportement sera prédominant selon que la durée d'observation est longue ou courte par rapport au temps nécessaire pour que les réarrangements irréversibles du matériau se produisent. Afin de mettre en évidence ces propriétés et de les étudier, plusieurs expériences sont possibles.

La plus simple et la plus courante consiste à réaliser une expérience de fluage. Cela consiste à appliquer une contrainte constante au matériau et à suivre l'évolution de la déformation en fonction du temps.

Avec un matériau viscoélastique, la déformation totale se décompose en trois parties (cas (b) de la figure I.9) :

- une déformation  $\gamma_1$  instantanée et réversible instantanément (nature élastique).
- une déformation  $\gamma_2$  fonction du temps mais réversible.
- une déformation  $\gamma_3$  fonction du temps et irréversible (nature visqueuse).

On définit pour un matériau viscoélastique une complaisance de fluage qui sera fonction du temps.

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (\text{I.16})$$

Lors d'une expérience de fluage à température donnée sur un polymère, la complaisance évolue en fonction du temps et on peut voir apparaître quatre zones (figure I.10) :

- un domaine vitreux aux temps courts où  $J$  est constant.
- un domaine de transition où la complaisance augmente. Le temps caractéristique de cette zone dépend du polymère et de la température.
- un domaine caoutchoutique où la complaisance est à nouveau constante mais plus élevée.
- un domaine d'écoulement ou terminal où la complaisance augmente et où le polymère s'écoule.

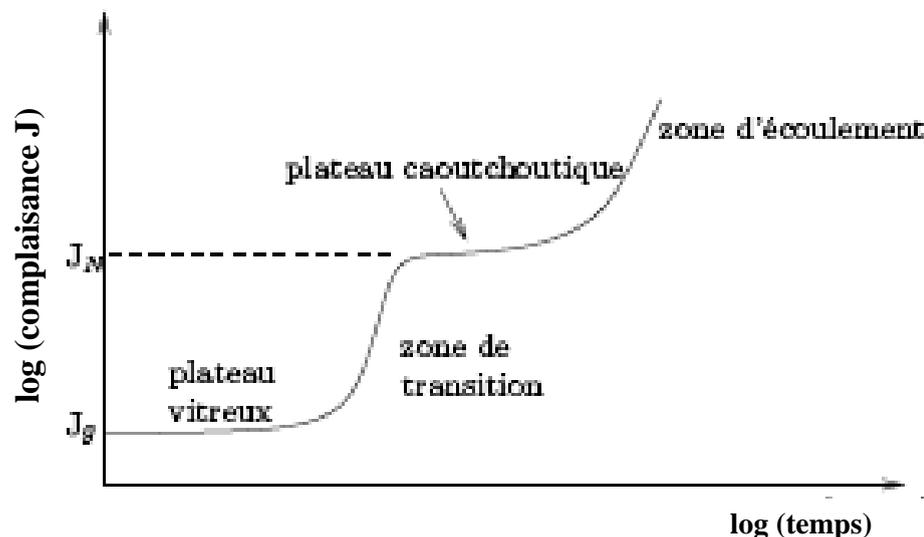


FIGURE I.10 – Complaisance de fluage d'un matériau viscoélastique à température donnée<sup>[11]</sup>.

Une autre expérience classique est l'expérience de relaxation où une déformation constante est appliquée au matériau. L'évolution de la contrainte est mesurée en fonction du temps.

Un module de relaxation,  $G(t)$ , est alors défini et des résultats similaires aux expériences de fluage sont observés avec l'existence des quatre zones comportementales.

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \quad (\text{I.17})$$

#### I.1.3.3.2 APPLICATION D'UNE DÉFORMATION SINUSOÏDALE

Les temps de relaxation étant parfois courts, ils sont difficilement mesurables par des expériences de fluage ou de relaxation : on utilise alors des sollicitations dynamiques dans le domaine fréquentiel plutôt que dans le domaine temporel. Une déformation sinusoïdale (eq. I.18) de faible amplitude est appliquée au matériau et la contrainte sinusoïdale résultante est mesurée<sup>[11]</sup>.

Une déformation sinusoïdale  $\gamma^*$  (eq. I.18) de pulsation  $\omega$  et d'amplitude  $\gamma_0$  correspond à une vitesse de déformation  $\dot{\gamma}^*$  (eq. I.19) de même fréquence, d'amplitude  $\omega\gamma_0$  mais déphasée de  $\pi/2$ .

$$\gamma^* = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{I.18})$$

$$\dot{\gamma}^* = \omega\gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2) \quad (\text{I.19})$$

Si le matériau a un comportement purement élastique (module  $G$ ), la contrainte résultante est aussi sinusoïdale et de même fréquence, en phase avec la déformation mais en quadrature de phase avec la vitesse de déformation :

$$\tau^* = G\gamma^* = G\gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{I.20})$$

Si le matériau a un comportement purement visqueux (viscosité  $\eta$ ), la contrainte résultante est aussi sinusoïdale et de même fréquence, mais elle est alors en quadrature de phase avec la déformation et en phase avec la vitesse de déformation :

$$\tau^* = \eta \dot{\gamma}^* = \eta\omega\gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2) \quad (\text{I.21})$$

Pour un matériau viscoélastique, de comportement intermédiaire donc, la contrainte présente un déphasage  $\delta$  compris entre 0 et  $\pi/2$  par rapport à la déformation :

$$\begin{aligned} \tau^* &= \tau_0 \sin(\omega t + \delta) = \tau_0 \sin \omega t \cos \delta + \tau_0 \cos \omega t \sin \delta \\ &= G'(\omega)\gamma_0 \sin \omega t + G''(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2) \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

avec

$$G'(\omega) = \tau_0/\gamma_0 \cos \delta \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \tau_0/\gamma_0 \sin \delta \quad (\text{I.23})$$

$G'$  est la composante du module en phase avec la déformation, appelée module de conservation car il caractérise l'énergie emmagasinée dans l'échantillon sous forme élastique.  $G''$  est la composante du module en quadrature de phase avec la déformation, appelée module de perte car il caractérise l'énergie dissipée dans l'échantillon sous forme visqueuse.

L'angle de perte  $\delta$  est défini ainsi :

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (\text{I.24})$$

Pour décrire plus facilement les variations sinusoïdales, on utilise couramment les notations complexes :

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(j\omega t) \quad \text{et} \quad \tau^* = \tau_0 \exp[j(\omega t + \delta)] \quad (\text{I.25})$$

Ceci permet de définir un module dynamique complexe  $G^*(\omega)$  et une viscosité dynamique complexe  $\eta^*(\omega)$  :

$$G^*(\omega) = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \quad \text{et} \quad \eta^*(\omega) = \frac{|G^*(\omega)|}{\omega} \quad (\text{I.26})$$

d'où

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad \text{et} \quad \eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega) \quad (\text{I.27})$$

Tous ces concepts ne sont utilisables que dans le domaine de viscoélasticité linéaire : la contrainte dépend linéairement de la déformation. Aux faibles ou lentes déformations, nous sommes dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Une étude rhéologique du polymère en fréquence pour étudier le comportement viscoélastique se réalise donc dans le domaine linéaire et la première étape consiste à déterminer l'étendue de ce domaine. Cela s'effectue en étudiant l'évolution de  $G'$  et  $G''$  en augmentant la déformation à différentes fréquences.  $G'$  et  $G''$  ne doivent pas dépendre de la déformation.

En plus de l'étude en fonction du temps, une étude rhéologique complète nécessite une connaissance du comportement du polymère en fonction de la température, la viscosité ainsi que la plupart des grandeurs vues précédemment dépendant de la température. La viscosité diminue avec la température et peut changer d'un facteur 2 à 10 tous les 20 °C. De plus, un même appareil permet rarement d'étudier toute la gamme de fréquences et donc le comportement du polymère sur l'ensemble du domaine. Pour les polymères, il a été développé une technique permettant d'agrandir le domaine d'étude qui utilise le principe d'équivalence temps-température.

#### I.1.3.3.3 LE PRINCIPE D'ÉQUIVALENCE TEMPS-TEMPÉRATURE

La viscoélasticité d'un polymère provient des mouvements moléculaires et des temps de relaxation associés. C'est ce qui explique que la réponse du matériau ne soit pas la même selon l'échelle de temps considérée. Il est donc normal qu'à une température supérieure, les temps de relaxation associés soient plus courts. Il est donc possible d'observer des phénomènes similaires à une température et fréquence donnée, ainsi qu'à une température supérieure et fréquence plus importante. C'est le principe d'équivalence temps-température. En pratique, des mesures sont faites dans une gamme de fréquences donnée à différentes températures et une translation des courbes obtenues par rapport à une température de référence  $T_0$  permet d'obtenir une courbe globale appelée courbe maîtresse. La translation horizontale est réalisée via l'utilisation d'un facteur  $a_{T/T_0}$ . Ce facteur  $a_{T/T_0}$  est appelé facteur de translation thermique. Il dépend seulement de la température et de la température de référence choisie (eq. I.28).

$$a_{T/T_0} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \quad (\text{I.28})$$

Un second facteur correctif, appelé facteur de translation vertical  $b_{T/T_0}$ , peut être introduit. Il tient compte de la variation de volume libre avec la température.

$$b_{T/T_0} = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} \quad (\text{I.29})$$

avec  $\rho$ , la masse volumique. On obtient :

$$G'(t, T_0) = G'(t \cdot a_{T/T_0}, T) b_{T/T_0} \quad \text{ou} \quad G''(\omega, T_0) = G''\left(\frac{\omega}{a_{T/T_0}}, T\right) b_{T/T_0} \quad (\text{I.30})$$

Ces facteurs de correction sont les mêmes quelles que soient les quantités rhéologiques étudiées. Le facteur de correction vertical peut souvent être négligé.

La variation de  $a_{T/T_0}$  avec la température suit une loi d'Arrhénius.

$$a_{T/T_0} = \exp \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (\text{I.31})$$

avec  $E_a$ , l'énergie d'activation en J/mole et R la constante des gaz parfaits et T et  $T_0$  les températures en Kelvin.

Le tableau I.2 présente quelques valeurs d'énergie d'activation de polymères fondus.

Tableau I.2 – Quelques valeurs d'énergie d'activation des polymères fondus<sup>[12]</sup>

| Polymère        | $E_a$ en kJ/mole à 100 °C<br>au dessus de $T_g$ |
|-----------------|---|
| PEHD            | 24-28   |
| PEBD            | 61-67   |
| PEBD linéaire   | 29-32   |
| Polypropylène   | 36-50   |
| Polyisobutylène | 59  |
| Polystyrène     | 96  |
| Polyamide 6     | 55-105  |
| EVA             | 60-74   |

Par ailleurs, le principe d'équivalence temps-température ne fonctionne qu'avec des polymères de nature homogène car des modifications morphologiques avec la température peuvent apparaître dans d'autres cas, rendant ce principe caduque.

### I.1.3.4 Méthodes de mesure

Nous venons de voir l'importance de la connaissance du comportement rhéologique d'un polymère. Il est donc important de pouvoir effectuer des mesures. Nous allons présenter ci dessous les méthodes de mesure les plus classiques.

#### I.1.3.4.1 RHÉOMÈTRE ROTATIF

Les rhéomètres rotatifs sont parmi les plus utilisés. Il en existe deux sortes, les rhéomètres à vitesse de rotation imposée (c'est alors le couple exercé sur le corps de mesure qui est mesuré) ou à contrainte imposée (on mesure dans ce cas la vitesse). Plusieurs géométries sont possibles (cylindres coaxiaux, cône-plan, plan-plan) afin de s'adapter à la rhéologie du fluide et aux contraintes de l'appareil. Ainsi selon la viscosité du fluide, la gamme de vitesse sera limitée et la géométrie pourra être choisie afin de s'approcher de la gamme désirée. La figure I.11 présente les limites de mesures d'un viscosimètre de Couette (cylindres coaxiaux).

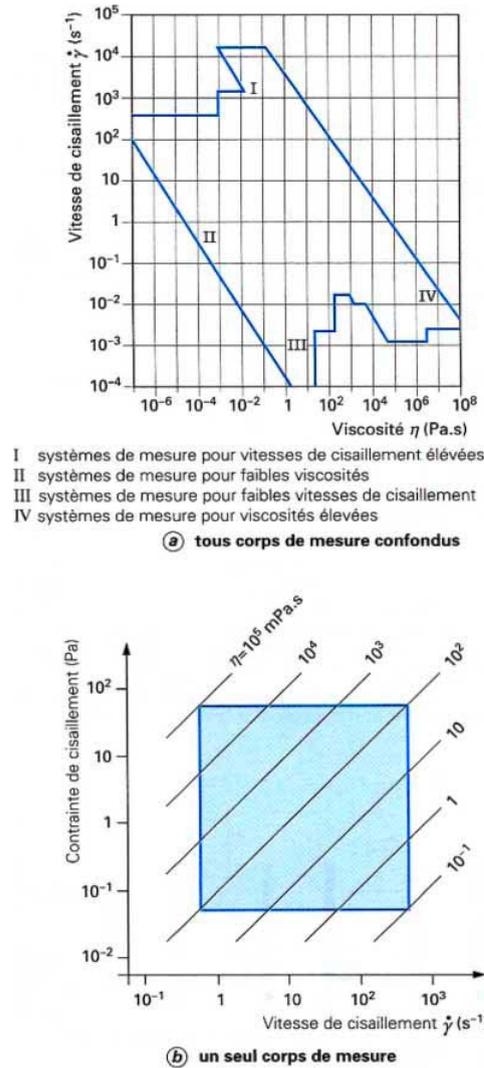


FIGURE I.11 – Exemple d'étendue de mesure d'un viscosimètre de Couette<sup>[7]</sup>

Ces appareils peuvent travailler en mode oscillatoire afin de déterminer les propriétés viscoélastiques des fluides. Ceci peut également permettre grâce aux balayages en fréquences et au principe d'équivalence temps-température d'étendre les données soit à d'autres températures que celle de mesure soit à une gamme de cisaillement plus large que celle accessible en temporel.

Ce type d'appareil permet donc un type varié de mesures et donne accès à un grand nombre de valeurs. Il faut cependant être vigilant sur l'historique des mesures selon la sensibilité du produit et l'exploitation peut être délicate.

#### I.1.3.4.2 RHÉOLOGIE CAPILLAIRE

La rhéologie capillaire est aussi très largement utilisée, notamment pour les produits visqueux comme les polymères, pour lesquels les rhéomètres rotatifs sont limités en cisaillement. Ils donnent moins d'information, notamment concernant les propriétés viscoélastiques mais sont plus simples d'utilisation.

a ) *Théorie*

Le principe de la rhéologie capillaire sur les polymères est de forcer un polymère fondu à travers un orifice capillaire, de longueur  $L_c$  et de diamètre  $D_c$ , en connaissant le débit et la perte de charge engendrée dans le capillaire (figure I.12). Les rhéomètres capillaires classiques sont composés d'une chambre munie d'un collier chauffant à l'intérieur de laquelle le polymère est fondu et chauffé à la température de mesure. Un piston descend alors à une vitesse donnée poussant le polymère. On en déduit le débit. Pour connaître la perte de charge, soit un capteur de pression est placé à l'entrée du capillaire soit un capteur de force mesure la force exercée par le piston, ce qui permet de remonter à la pression exercée en entrée de capillaire.

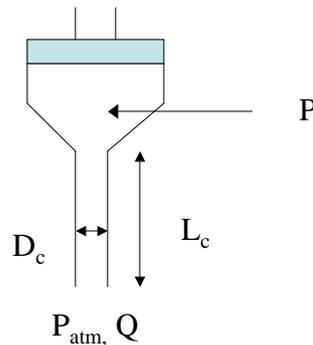


FIGURE I.12 – Principe de fonctionnement d'un rhéomètre capillaire sous pression

Afin de pouvoir exploiter ces mesures, un certain nombre d'hypothèses sont faites. L'écoulement dans le capillaire est supposé de type Poiseuille-tube. Les hypothèses sont alors :

- fluide incompressible. Le polymère fondu est en réalité légèrement compressible mais on suppose que l'écoulement est incompressible dans le capillaire ou que ces effets sont négligeables.
- écoulement laminaire, isotherme et établi. Étant donné la forte viscosité des polymères fondus, les nombres de Reynolds restent faibles, même à fort débit. Cependant, à fort débit, l'écoulement peut devenir tridimensionnel et instable (c'est l'origine des défauts d'extrusion).
- pas d'effets d'extrémités. Les capillaires n'étant pas de longueur infinie, il faut prendre en compte les effets d'entrée dans le convergent et de surface libre à la sortie. Ceci nécessite des corrections qui seront décrites plus loin.
- pas de glissement à la paroi. Le glissement à la paroi ne modifie pas la mesure de la contrainte à la paroi. Par contre cette hypothèse est primordiale pour le calcul de la viscosité.

De plus, on considère que les effets de la pression et de la température (auto-échauffement par dissipation visqueuse) sur la viscosité sont négligeables aux régimes expérimentaux classiques. En réalité, la viscosité dépend fortement de la température mais l'échauffement par dissipation visqueuse est généralement faible pour un écoulement sous pression, à une pression inférieure à 20 MPa. De plus, la viscosité augmente avec la pression (compactage des chaînes), mais cet effet reste négligeable pour une pression inférieure à 30 MPa. En général, les deux effets s'annulent donc l'un l'autre.

Lorsque que toutes ces conditions sont réunies, on peut alors calculer la contrainte à la paroi,  $\tau_p$  (eq. I.32), et le taux de cisaillement apparent,  $\dot{\gamma}_{app}$  (eq. I.33).

$$\tau_p = \frac{D_c \Delta P}{4L_c} \quad (\text{I.32})$$

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q_v}{\pi(D_c/2)^3} \quad (\text{I.33})$$

La correction de Rabinowitch, explicitée plus loin, lie le taux de cisaillement réel à la paroi  $\dot{\gamma}_p$  au taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{app}$ , sous l'hypothèse de non-glissement à la paroi. On calcule alors la viscosité en cisaillement qui est égale à  $\eta = \tau_p / \dot{\gamma}_p$ .

*b ) Corrections des effets de bords*

Il existe deux principales méthodes pour rendre compte des effets d'entrée et de sortie : la correction par un capillaire orifice et la correction de Bagley.

**Correction par capillaire orifice** : cette méthode ne nécessite que deux capillaires : un capillaire de rapport  $L_c/D_c$  important et un capillaire dit orifice (un convergent de longueur nulle). La perte de charge  $P_0$  due aux effets d'entrée dans le convergent et aux effets de sortie (gonflement au rétablissement du profil de vitesse) mesurée avec le capillaire orifice est retranchée à la perte de charge totale,  $P_{mes}$ , mesurée avec la filière de longueur  $L_c$  (eq. I.34). Pour être valide, cette technique suppose que l'établissement de l'écoulement dans un capillaire de longueur  $L_c$  ne contribue pas à la pression hydrostatique, quelle que soit  $L_c$ .

**Méthode de Bagley** : cette méthode nécessite l'utilisation d'au moins trois capillaires de rapport  $L_c/D_c$  différents. Elle repose sur une hypothèse semblable à la précédente : la différence de perte de charge entre deux écoulements, identiques mais de longueurs différentes, est uniquement due à l'effet de la longueur d'écoulement supplémentaire. Classiquement, la méthode de Bagley fait intervenir une nouvelle variable : la longueur équivalente. C'est la longueur fictive,  $e$ , à rajouter à la longueur  $L_c$  du capillaire et qui donne une perte de charge égale à celle mesurée. La contrainte à la paroi est alors donnée par l'équation I.34. Cette équation peut être réécrite sous la forme présentée dans l'équation I.35. Ainsi, en traçant le graphique de la pression en fonction du rapport  $L_c/D_c$  pour plusieurs débits, on obtient théoriquement des droites dont la pente  $dP/d(L_c/D_c)$  est directement proportionnelle à la contrainte à la paroi.

$$\tau_p = \frac{D_c \Delta P}{4L_c} = \frac{D_c(P_{mes} - P_0)}{4L_c} = \frac{D_c P_{mes}}{4(L_c + e)} \quad (\text{I.34})$$

$$P_{mes} = \tau_p \frac{L_c}{D_c} 4 + 4\tau_p \frac{e}{D_c} \quad (\text{I.35})$$

*c ) Correction de Rabinowitch*

Cette correction permet de corriger le taux de cisaillement apparent à la paroi pour obtenir le taux de cisaillement réel en tenant compte du comportement non-newtonien du fluide. En exprimant le débit comme une intégrale (eq I.36) et en la réinjectant dans l'équation I.33, on obtient l'expression I.37 avec  $n = \frac{d(\ln \tau_p)}{d(\ln \dot{\gamma}_{app})}$ .  $n$  est alors l'indice d'écoulement du fluide si on suppose qu'il suit une loi de puissance.

$$Q_v = \int_0^{D_c/2} 2\pi r v(r) dr \quad (\text{I.36})$$

$$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_{app} \frac{3n + 1}{4n} \quad (\text{I.37})$$

### I.1.3.5 Conclusion : les polymères, des matériaux aux propriétés multiples et changeantes

Afin de caractériser un polymère dans son ensemble, de nombreuses propriétés sont à considérer : son état physique (thermoplastique, thermodurcissable, amorphe, semi-cristallin), sa masse molaire moyenne, sa polydispersité,  $T_g$ ,  $T_f$  le cas échéant, son taux de cristallinité éventuel et ses paramètres rhéologiques. Dans cette dernière catégorie, il n'est pas possible de se contenter de mesurer la viscosité : une étude rhéologique plus approfondie sera nécessaire pour déterminer les paramètres viscoélastiques du polymère et son comportement sur un large domaine de cisaillements, ainsi que de températures. Les propriétés mécaniques et chimiques dépendront fortement de l'état du matériau à la température d'utilisation. Il est donc important d'avoir une caractérisation la plus complète possible adaptée à l'utilisation voulue.

## I.2 Fluides supercritiques

### I.2.1 Définition et propriétés

Le premier à mettre en évidence les fluides supercritiques fut le baron Charles Cagniard de la Tour, qui, en 1822, les définit comme un état où le liquide et la vapeur ne peuvent plus être distingués. Les courbes d'équilibre de phase, visibles sur le diagramme I.13 délimitent les domaines d'existence des états sous lesquels peut exister un corps pur. Tout corps peut exister sous 3 états : solide, liquide, gaz. Au delà d'une certaine température et d'une certaine pression définissant le point critique ( $T_c$ ,  $P_c$ ), l'interface liquide/gaz disparaît et on est alors en conditions supercritiques.

Un fluide supercritique (FSC) est donc un fluide porté à une température supérieure à sa température critique et à une pression supérieure à sa pression critique. Il présente alors des propriétés intermédiaires entre celles d'un gaz et d'un liquide (tableau I.3). Les FSC ont notamment une densité proche de celle des liquides mais une viscosité proche de celle des gaz. ainsi qu'une diffusivité plus élevée que celle des liquides et une très faible tension de surface, ce qui leur donne un grand potentiel quant à leurs propriétés de transfert.

De plus, la masse volumique va grandement varier en fonction du couple pression/température choisi. Aux températures élevées, une pression beaucoup plus importante est nécessaire pour obtenir une masse volumique équivalente. C'est pourquoi la région des fluides supercritiques la plus souvent exploitée se situe entre  $1 < T/T_c < 1,1$  et  $1 < P/P_c < 2$  [14].

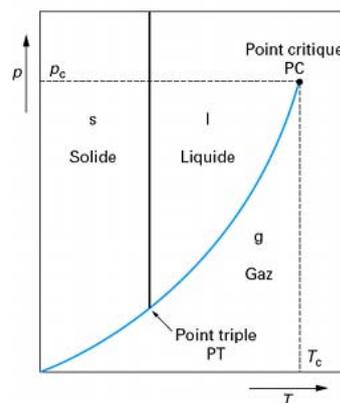


FIGURE I.13 – Diagramme d'état d'un fluide [13]

Tableau I.3 – propriétés physique des fluides supercritiques

| Fluide           | Masse volumique<br>( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | Viscosité<br>(Pa.s) | Coefficient d'auto-diffusion<br>( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) |
|------------------|---|---------------------|--|
| Gaz              | 0,6 à 2                                   | $(1-3).10^{-5}$     | $(1-4).10^{-5}$  |
| Supercritique    |   |                     |  |
| à $T_c$ , $P_c$  | 200 à 500                                 | $(1-3).10^{-5}$     | $0,7.10^{-7}$  |
| à $T_c$ , $4P_c$ | 400 à 900                                 | $(3-9).10^{-5}$     | $0,2.10^{-7}$  |
| Liquide          | 600 à 1600                                | $(0,2-3).10^{-3}$   | $(0,2-2).10^{-10}$   |

Ces propriétés uniques en font des solvants atypiques et d'intérêt grandissant dans un grand nombre d'applications. Les propriétés de transfert sont améliorées et le pouvoir solvant est modulable grâce à la pression. Il peut s'évacuer à la fin du procédé par une baisse de pression en redevenant gazeux. Une dépressurisation par paliers permet la séparation de différents composés en faisant varier la solubilité.

### I.2.2 Quelques Applications

Les fluides supercritiques sont utilisés pour remplacer les solvants traditionnels organiques dans nombre de réactions (hydrogénation, oxydation, métathèse, ...).

Une autre des grandes applications des fluides supercritiques est l'extraction. Ainsi, à la fin des années 70, 150 ans après la première mise en évidence des fluides supercritiques, débute la première application industrielle : la décaféination du café. L'extraction supercritique est aujourd'hui essentiellement utilisée dans le domaine alimentaire et pharmaceutique où l'élimination des solvants organiques classiques est le plus critique. Il est ainsi utilisé pour l'extraction d'arômes comme la baie rose, le gingembre, la vanille ou le houblon ou l'extraction de principe actifs des plantes<sup>[13]</sup>.

Une autre utilisation de plus en plus développée est la chromatographie par fluide supercritique. La grande diffusivité, la faible viscosité et la faible tension de surface sont ici très avantageuses pour permettre des grands débits de composants comparés à la chromatographie liquide classique. La récupération des produits finaux est aussi facilitée et l'analyse de produits qui ne peuvent être vaporisés en chromatographie gazeuse est rendue possible.

Enfin, une dernière application en plein essor est l'utilisation des fluides supercritiques dans les procédés de mise en forme de polymères et dans la production de particules. Ces deux dernières seront développées ultérieurement.

Parmi les fluides supercritiques, le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) est particulièrement intéressant car ses coordonnées critiques sont facilement atteintes et il est non toxique et non inflammable. C'est aussi un gaz bon marché et disponible facilement en grande quantité. Il est le sous produit de réactions industrielles importantes. Le tableau I.4 montre les coordonnées critiques de quelques fluides classiques.

Le développement des applications de mise en forme de polymères à partir de  $\text{CO}_2$  supercritique ( $\text{CO}_2$  sc) a nécessité l'étude de ces mélanges binaires afin de mieux maîtriser la solubilité et la diffusivité du fluide dans le polymère et son impact sur les propriétés du binaire en termes notamment de rhéologie. C'est cette étude de binaire que nous allons détailler maintenant.

Tableau I.4 – Coordonnées critiques de quelques fluides supercritiques

| Fluide             | Température critique<br>( °C) | Pression critique<br>(MPa) |
|--------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Dioxyde de carbone | 31,1                          | 7,4                        |
| Ethane             | 32,2                          | 4,9                        |
| Propane            | 96,6                          | 4,2                        |
| Pentane            | 196,6                         | 3,3                        |
| Eau                | 374,1                         | 22,1                       |
| Méthanol           | 239,4                         | 7,8                        |
| Ethanol            | 243,1                         | 6,4                        |
| Azote              | -146,9                        | 3,39                       |

### I.3 Propriétés du mélange binaire CO<sub>2</sub>-polymère

#### I.3.1 Solubilité du CO<sub>2</sub> sc dans les polymères

La solubilité va être influencée par la température, la pression, l'état physique du polymère mais aussi par la nature chimique du polymère. De nombreuses études ont essayé de relier l'influence de la nature chimique du polymère avec la solubilité du CO<sub>2</sub> dans celui-ci. En général, la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente avec le nombre de groupes polaires dans le polymère. Il a été montré que la flexibilité des chaînes facilite la dissolution et que le facteur le plus important est la présence de groupes fonctionnels pouvant interagir avec le CO<sub>2</sub>. Shah *et al.*<sup>[15]</sup> ont mis en évidence que l'encombrement des chaînes latérales avait peu d'influence mais que la présence de groupe fluorés ou de type carbonyles augmentait la solubilité. Shieh et Lin<sup>[16]</sup> ont étudié l'effet des groupes carbonyles sur la solubilité dans de l'EVA caoutchouteux. Ils ont montré, qu'en dessous de la pression critique, l'augmentation du nombre de groupes carbonyles correspondait à une augmentation de la solubilité. Au-delà du point critique, l'analyse se compliquait et la cristallinité des différents EVA étudiés semblait rentrer beaucoup plus en ligne de compte. Le CO<sub>2</sub> diffuse mieux dans les zones amorphes du polymère et la solubilité est donc plus importante dans les polymères moins cristallins. Cependant, si les groupes carbonyles peuvent être impliqués dans des liaisons hydrogènes, comme dans les polyamides, ils sont alors moins disponibles pour former des interactions avec le CO<sub>2</sub>. Une fréquence moindre des carbonyles sur la chaîne devrait être favorable à une meilleure solubilité du CO<sub>2</sub>, ainsi la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le PA 11 devrait être supérieure à celle dans le PA 6<sup>[17]</sup>.

Plusieurs chercheurs<sup>[18,19]</sup> ont utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour étudier les interactions entre le CO<sub>2</sub> sc et les polymères, et notamment avec différents groupes fonctionnels tels que les carbonyles, les éthers, les groupes fluorés ou les groupes permettant de créer des liaisons hydrogènes, ou encore des noyaux aromatiques. Kazarian et son équipe se sont ainsi intéressés aux interactions créées entre le CO<sub>2</sub> et les groupes carbonyles<sup>[20]</sup>. Ils ont mis en évidence l'interaction acide-base de Lewis entre le CO<sub>2</sub> et les polymères possédant des groupes fonctionnels donateurs d'électrons tels que les groupes carbonyles. Le CO<sub>2</sub> joue ici le rôle d'accepteur d'électrons par l'intermédiaire de son carbone. Ils ont aussi consacré une étude à l'interaction avec le PMMA (poly(méthylmétacrylate))<sup>[18]</sup>. De même, Shieh et Liu<sup>[21]</sup> se sont penchés sur l'effet du groupe carbonyle sur l'absorption du CO<sub>2</sub> dans un polymère vitreux en comparant du PMMA et du polystyrène (PS). Ils ont mis en évidence l'augmentation du temps de ré-

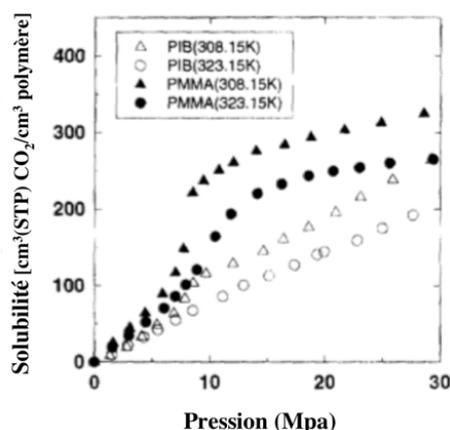
tention du CO<sub>2</sub> dans le PMMA par rapport au PS. Le pic caractéristique du CO<sub>2</sub> gazeux disparaît au bout de 2 minutes alors que les bandes caractéristiques de l'interaction du CO<sub>2</sub> et du carbonyle persistent pendant plusieurs heures. Hsiao *et al.*<sup>[22]</sup> ont aussi suggéré que l'interaction entre le CO<sub>2</sub> et des polymères possédant un groupe acrylate (contenant un groupe carbonyle) puisse être de type acide-base de Lewis. Par ailleurs, l'interaction entre le CO<sub>2</sub> et le dipôle de la liaison C-F<sup>[15,23]</sup> a été supposée responsable de la solubilité accrue du CO<sub>2</sub> dans les polymères fluorés. De même, une faible interaction électrostatique entre le CO<sub>2</sub> et le système  $\pi$  du PS a été proposée<sup>[20,24]</sup>.

Ces études permettent de comprendre comment le polymère interagit avec le CO<sub>2</sub> et de comparer de façon qualitative la solubilité du CO<sub>2</sub> dans différents polymères. Cependant, la connaissance de cette solubilité de façon quantitative est nécessaire pour bien maîtriser les paramètres du procédé. Des études existent concernant un nombre réduit de polymères, notamment le polystyrène (PS), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le PMMA et le polyéthylène glycol (PEG) ainsi que dans des polymères biodégradables ou d'intérêt pharmaceutique. Des ordres de grandeurs pour ces polymères classiques sont donnés dans le tableau I.5.

Tableau I.5 – Solubilité du CO<sub>2</sub> dans des polymères classiques

| Polymère | Température ( °C) | Pression (bars) | solubilité massique (%) | référence                              |
|----------|-------------------|-----------------|-------------------------|--|
| PEG 400  | 40                | 53-116          | 11,1-22,6               | Guadagno et Kazarian <sup>[25]</sup>   |
| PEG 1500 | 55                | 30-280          | 2-30                    | Pasquali <i>et al.</i> <sup>[26]</sup> |
| PEBD     | 150               | 7-35            | 0,5-2,5                 | Davis <i>et al.</i> <sup>[27]</sup>    |
| PP       | 200               | 62-154          | 2,9-9,8                 | Sato <i>et al.</i> <sup>[28]</sup>     |
| PEHD     | 200               | 66-170          | 3,1-9,3                 | Sato <i>et al.</i> <sup>[28]</sup>     |
| PMMA     | 40                | 6105            | 18,2                    | Webb et Teja <sup>[29]</sup>           |
| PA6      | 240               | 50-180          | 1,2-4,0                 | Sato <i>et al.</i> <sup>[30]</sup>     |

Pour la plupart des polymères étudiés, la solubilité augmente avec la pression jusqu'à atteindre un palier. L'obtention d'un palier sur l'isotherme d'absorption avec la pression est due à l'effet de pression statique qui va contre la solubilisation et qui devient important. Un exemple de courbes de solubilité en fonction de la pression est présenté sur la figure I.14.

FIGURE I.14 – Isothermes expérimentales de sorption du CO<sub>2</sub> dans du polyisobutylène (PIB) et du PMMA<sup>[31]</sup>

En général, la solubilité diminue quand la température augmente. Cette évolution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les polymères avec la température est caractéristique des binaires possédant une température critique de solution plus basse<sup>[32]</sup>. Ces binaires ont un comportement de type LCST (Lower Consolute Solution Temperature) par opposition aux binaires de type UCST (Upper Consolute Solution Temperature) (figure I.15).

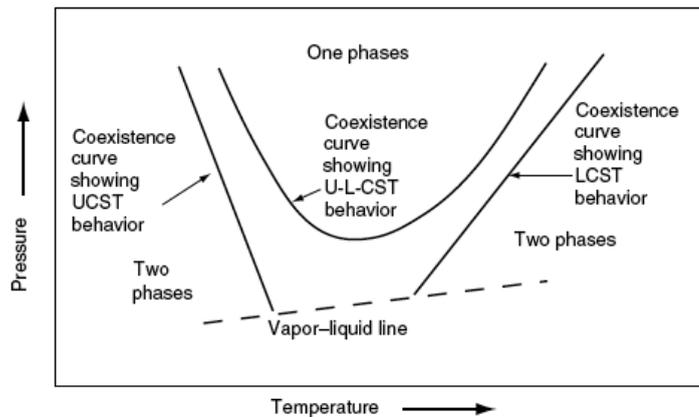


FIGURE I.15 – Diagramme P-T schématisé d'une solution polymère/FSC<sup>[33]</sup>

Dans un binaire de type UCST, deux phases liquides en équilibre sont converties en une phase unique avec l'augmentation de la température à pression constante. Dans les binaires de type LCST, une phase liquide unique est séparée en deux phases quand la température est augmentée. Ce comportement est attribué à la différence de coefficients d'expansion thermique entre le solvant et le polymère et à des effets entropiques lorsque le solvant condense autour du polymère. Dans les solutions de FSC/polymères, l'écart de coefficients d'expansion thermique peut être très prononcé étant donné que le FSC est très compressible alors que le polymère l'est très peu<sup>[33]</sup>. Le CO<sub>2</sub> et la plupart des FSC ont un comportement LCST lorsqu'ils sont dissous dans un polymère. Cependant, un comportement UCST a été observé sur certains gaz dont la température critique est basse tels que l'azote, l'hélium, l'hydrogène ou l'oxygène<sup>[34]</sup> mais pas de façon systématique. Le comportement dépend du couple FSC-polymère.

Par ailleurs, la cristallinité du polymère peut perturber ce comportement général et le comportement en température peut dépendre de la pression. Ainsi, Lei *et al.*<sup>[35]</sup> observent sur du PP caoutchouteux, en présence de CO<sub>2</sub>, un point de croisement des isothermes avec la pression (figure I.16). Ils attribuent ce comportement au changement de cristallinité du polymère avec la température et la pression. Les mesures sont effectuées entre la  $T_g$

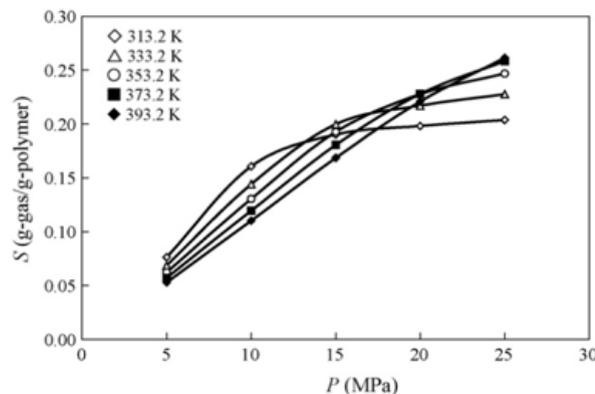


FIGURE I.16 – Isothermes de sorption du CO<sub>2</sub> dans du PP caoutchouteux<sup>[35]</sup>.

(275,6 K) et la Tf (432,2 K). Skerget *et al.*<sup>[36]</sup> ont également observé une solubilité qui augmente avec la température à densité de CO<sub>2</sub> constante sur des polyesters au-dessus de la T<sub>g</sub>.

Il est donc indispensable de connaître l'évolution de la solubilité pour le couple étudié en fonction des paramètres pression-température. La solubilité peut être mesurée et nous présenterons les méthodes de mesure les plus classiques, mais ces mesures sont souvent longues et fastidieuses. Des corrélations sont donc développées afin d'estimer la solubilité et le gonflement de polymères sous pression de FSC.

### I.3.1.1 Représentations de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans un polymère par une loi de comportement

Les représentations principales concernant la solubilité ont été passées en revue par plusieurs auteurs et ont été reprises par Tomasko *et al.*<sup>[37]</sup>.

#### I.3.1.1.1 LOI DE HENRY

Une des lois les plus simples permettant de corréler la solubilité d'un gaz dans un polymère est la loi de Henry. Le modèle dépend de l'état physique du polymère.

Lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), la solubilité dépend de deux phénomènes : la dissolution, qui peut être modélisée par la loi de Henry, et l'adsorption, qui suit l'isotherme de Langmuir<sup>[37]</sup>. C'est ce qu'on appelle le « dual-mode model ».

$$C = k_H P + \frac{C_L b P}{1 + b P} \quad (\text{I.38})$$

avec C la concentration en FSC, P la pression,  $k_H$  la constante de Henry et  $C_L$  et b sont les paramètres de Langmuir.

Si la température est supérieure à T<sub>g</sub> (caoutchouteux ou fondu), la relation entre la solubilité et la pression est en général linéaire et suit la loi de Henry<sup>[38]</sup>.

$$C = k_H P \quad (\text{I.39})$$

Cependant, la constante de Henry dépend de la température et, à haute pression,  $k_H$  dépend de l'absorption totale. C'est pourquoi ce modèle ne permet pas d'extrapoler à haute température et à haute pression. Une relation linéaire entre la constante de Henry et la température peut être trouvée sous la forme d'une dépendance de type Arrhenius (eq. I.40) ou bien en fonction de (Tc/T<sup>2</sup>). Le coefficient A peut être relié à l'enthalpie de dissolution du CO<sub>2</sub> dans le polymère via l'équation de Van't Hoff (eq. I.41).

$$\ln(k_H) = a/T + b \quad (\text{I.40})$$

$$\ln(k_H(T)) = \ln(k_H(0)) + \left( \frac{-\Delta H_{sol}}{RT} \right) \quad (\text{I.41})$$

où  $k_H(T)$  et  $k_H(0)$  sont les constantes de Henry à la température T et à 0 K,  $\Delta H_{sol}$  est l'enthalpie de dissolution et R la constante des gaz parfaits.

$k_H(0)$  et  $\Delta H_{sol}$  doivent être ajustés aux données expérimentales. Des valeurs classiques de ces paramètres sont données dans le tableau I.6.

Ces corrélations permettent d'atteindre la solubilité. La plupart des techniques de mesures nécessitent une estimation du gonflement du polymère. Pour cela une équation d'état peut

Tableau I.6 – Constantes  $k_H(0)$  et  $\Delta H_{sol}$  pour la constante de Henry dans des polymères classiques<sup>[39]</sup>

| Polymère | Température<br>( °C) | $k_H(0)$<br>( $cm^3(STP)/kg.MPa$ ) | $\Delta H_{sol}$<br>(kJ/mol ) |
|----------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| LDPE     | 150-200              | 1, 01.10 <sup>3</sup>              | -4,21                         |
| HDPE     | ”                    | 8, 75.10 <sup>2</sup>              | -4,81                         |
| PP       | ”                    | 7, 1310 <sup>2</sup>               | -6,23                         |
| PS       | ”                    | 2, 5210 <sup>2</sup>               | -7,49                         |

être utilisée. Les équations d'état (EOS) peuvent permettre de corrélérer les résultats ou d'extrapoler et prédire la solubilité et le gonflement.

### I.3.1.1.2 MODÈLE DE RÉSEAU

Une des familles de modèles couramment utilisée pour représenter la solubilité des FSC dans les polymères est la théorie des fluides cristallins (Lattice Fluid Theory). Cette théorie représente le polymère sous forme d'un réseau de sites occupés chacun par un segment (de polymère) ou par un vide. Les changements de volumes du système sont dus aux variations de nombres de vides et de molécules de polymères. Parmi les équations d'état de cette famille, la plus populaire, car elle permet de couvrir une large gamme de températures et de pressions, est l'équation d'état de Sanchez-Lacombe<sup>[40,41]</sup> (SL, eq. I.47). Ce modèle représente bien les données expérimentales mais, de même que la loi de Henry, il ne permet pas d'extrapolations satisfaisantes.

Ce modèle représente donc un corps pur fluide comme un mélange de segments et de vides qui occupent les sites d'un réseau. Pour un polymère pur qui contient  $N.m$  segments ( $N$  molécules, chaque molécule contenant  $m$  segment) et  $N_0$  vides, le nombre total de sites  $N_m$  est alors :

$$N_m = N_0 + mN \quad (I.42)$$

Le volume total du système est alors :

$$V = (N_0 + mN)v^* \quad (I.43)$$

où  $v^*$  est le volume d'un site du réseau.

L'enthalpie libre du système  $G_l$  est donnée par :

$$G_l = E + PV - kT \ln \Omega \quad (I.44)$$

où  $E$  est l'énergie interne du réseau,  $P, V$  et  $T$  sont la pression, le volume et la température,  $k$  la constante de Boltzmann et  $\Omega$  le nombre de configurations possibles du système.

Le problème peut ensuite être adimensionnalisé :

$$\tilde{G}_l = \frac{G_l}{mN\epsilon^*} = -\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{v} + \tilde{T}[(\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r} \ln(\frac{\tilde{\rho}}{\omega})] \quad (I.45)$$

Ces équations font intervenir des variables réduites (comme la pression réduite, la température réduite, la masse volumique réduite ou le volume spécifique réduit, respectivement

$\tilde{P}, \tilde{T}, \tilde{\rho}, \tilde{v}$ ). L'hypothèse est faite que le polymère est monodisperse. Les variables réduites sont le ratio de la variable sur sa valeur caractéristique (eq. I.51).  $\rho^*$  est la masse volumique d'un site occupé dans l'état compact à 0 K,  $v^*$  est le volume compact d'un site occupé,  $\epsilon^*$  est l'énergie d'interaction d'un site occupé,  $P^*$  est l'hypothétique densité d'énergie cohésive dans l'état compact à 0 K et  $T^*$  est reliée à la profondeur du puits d'énergie potentielle d'interaction.

La valeur minimum de l'énergie libre de Gibbs est ensuite donnée par :

$$\left( \frac{\partial \tilde{G}_l}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{T}, \tilde{P}} = 0 \quad (\text{I.46})$$

Ce qui conduit à l'équation d'état de Sanchez Lacombe :

$$\text{Équations de Sanchez-Lacombe :} \quad (\text{I.47})$$

$$\tilde{P} = -\tilde{\rho}^2 - \tilde{T}[\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}] \quad (\text{I.48})$$

$$r = MP^*/RT^*\rho^* \quad (\text{I.49})$$

$$\tilde{P} = P/P^*, \quad \tilde{\rho} = \rho/\rho^*, \quad \tilde{T} = T/T^*, \quad \tilde{v} = 1/\tilde{\rho} \quad (\text{I.50})$$

$$T^* = \epsilon^*/R, \quad P^* = \epsilon^*/v^*, \quad \tilde{\rho} = rv^*/v = \rho/\rho^*, \quad \rho^* = M/rv^* \quad (\text{I.51})$$

$r$  est le nombre de sites occupés par une molécule de masse  $M$ , et  $R$  est la constante des gaz parfaits.

Les valeurs caractéristiques des composés purs ( $P^*$ ,  $T^*$ ,  $\rho^*$ ) sont obtenues en appliquant l'équation d'état aux données pression-volume-température des composés purs. Dans le cas d'un mélange, les valeurs caractéristiques sont obtenues à partir des valeurs des composés purs et en appliquant des règles de mélange. Diverses règles de mélange existent dans la littérature et peuvent être choisies en fonction du problème étudié. Elles font intervenir un, ou parfois deux, paramètres binaires ajustables.

L'équation I.47 permet de relier  $\rho$ ,  $P$  et  $T$  pour une fraction massique ou volumique donnée. Afin de prédire la solubilité du CO<sub>2</sub> dans un polymère il faut connaître ces fractions à l'équilibre thermodynamique. Cela correspond à l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases. Ainsi, le potentiel chimique du CO<sub>2</sub> dans la phase gaz considérée comme pure doit être égale au potentiel chimique du CO<sub>2</sub> dans le mélange. Cet équilibre chimique peut aussi s'exprimer par l'équilibre des fugacités ( $f_{u1}^{gaz}$ ,  $f_{u1}^{mélange}$ ). Il est à noter que l'égalité des potentiels chimiques fait intervenir un terme de référence souvent négligé dans la littérature car supposé égal dans les deux phases. Or, dans l'équation de Sanchez-Lacombe ce terme de référence peut dépendre de la composition selon les règles de mélanges choisies. Ainsi, Neau<sup>[42]</sup> en fait la démonstration et donne l'expression des fugacités pour les règles de mélange les plus classiques de la littérature.

Ceci est exprimé dans les équations suivantes. L'indice 1 correspond au CO<sub>2</sub>.

$$f_{u1}^{gaz} = f_{u1}^{mélange} \quad (\text{I.52})$$

$$\ln \varphi_1 + \ln x_1^{gaz} + \ln \frac{P}{P_0} = \ln \varphi_1^{mélange} + \ln x_1^{mélange} + \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{I.53})$$

$$\ln \varphi_1 = \ln \varphi_1^{mélange} + \ln x_1^{mélange} \quad (\text{I.54})$$

avec  $\varphi_i$  les coefficients de fugacité, explicités dans le cas de l'équation de Sanchez-Lacombe par l'équation I.55, et  $x_i$  les fractions molaires des composés dans le mélange.

$$\ln \varphi_i = -\ln z + r_i \left[ -2 \frac{\tilde{\rho}}{\tilde{T}} - \ln(1 - \tilde{\rho}) \right] + \left( \frac{z-1}{r} \right) \left[ \frac{nr}{v^*} \left( \frac{\partial v^*}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] - \frac{\tilde{\rho}}{\tilde{T}} \left[ \frac{nr}{\epsilon^*} \left( \frac{\partial \epsilon^*}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] \quad (\text{I.55})$$

Le modèle de solubilité ou de gonflement est obtenu en ajustant la courbe théorique tirée des équations précédentes aux données expérimentales en utilisant le ou les paramètres d'interaction binaire ajustables.

Une autre équation de ce type est l'équation de Simha-Somcynsky (SS). Cette équation repose sur le même principe que celle de SL mais avec une expression de l'enthalpie libre différente.

#### I.3.1.1.3 EQUATIONS D'ÉTAT CUBIQUES

L'autre grande famille d'équations d'états comprend les équations cubiques. Elles tentent de rendre compte de l'écart à l'idéalité des gaz. Parmi celles-ci, l'équation de Peng-Robinson a été utilisée pour corrélérer la solubilité de gaz à haute pression dans du polymère fondu<sup>[43,44]</sup>.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(V-b)} \quad (\text{I.56})$$

Une autre équation de ce type couramment utilisée est SWP (Sako-Wu-Prausnitz). Elle dérive de l'équation généralisée de Van der Waals :

$$P = \frac{RT(v-b+bc)}{v(v-b)} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (\text{I.57})$$

où P, T, v et R sont respectivement la pression, la température, le volume molaire et la constante des gaz parfaits. Les trois paramètres caractéristiques a, b et c représentent le paramètre d'attraction, de répulsion et le nombre de degré extérieur de liberté. L'équation SWP prend en compte la non sphéricité des molécules et peut donc être utilisée pour calculer les propriétés PVT des polymères ou des solutions de polymères.

#### I.3.1.1.4 MODÈLES BASÉS SUR LA THÉORIE DES PERTURBATIONS

Une autre équation d'état très populaire est fondée sur la théorie des perturbations, SAFT (Statistical Associating Fluid Theory)<sup>[45,46]</sup>. Elle a été développée pour les molécules en chaînes et les composés associatifs. L'équation est plus complexe, mais permet de rendre compte des liaisons hydrogènes. Elle a notamment été utilisée pour modéliser la solubilité à haute pression du CO<sub>2</sub> dans le PEG<sup>[47]</sup>. Ce modèle considère les molécules comme des enchaînements de segments de formes sphériques et de tailles similaires. Des molécules différentes ont des nombres de segments différents et des diamètres de segments différents. Les segments interagissent à travers un potentiel d'attraction-répulsion. Une des premières versions de SAFT utilise le terme de répulsion proposé par Chen et Kreglewski<sup>[48]</sup>. Gross et Sadowski<sup>[49]</sup> ont modifié le terme de perturbation afin de prendre en compte les interactions entre chaque sphère d'un fluide réel. En effet CK-SAFT était basée sur les propriétés de l'argon, fluide composé de sphères uniques. Cela est à l'origine de PC-SAFT<sup>[49,50]</sup>.

## I.3.1.1.5 COMPARAISON

Les données sur un même polymère dans des conditions similaires manquant, il est difficile de comparer la validité d'une équation par rapport à une autre. Arce *et al.*<sup>[51]</sup> ont réalisé une étude comparant notamment l'EOS SAFT avec celle de Peng-Robinson. Ils ont trouvé que, dans le cadre de leur étude, SAFT donnait de meilleures prédictions. Chen *et al.*<sup>[52]</sup> ont réalisé une étude très complète sur 11 polymères et 5 gaz différents afin de comparer les capacités de corrélations de 4 EOS : CK-SAFT, PC-SAFT, SL et SWP. Leur étude ne prend pas en compte les capacités de prédiction de ces équations mais uniquement la corrélation avec des résultats expérimentaux. Ils concluent que, dans l'ensemble, les équations d'états PC-SAFT et SL donnent de bons résultats sauf pour les polymères semi-cristallins où PC-SAFT est moins efficace que SL et SWP. Ce dernier résultat a été mis en évidence par Bonavoglia *et al.*<sup>[53]</sup>. Pour la plupart des systèmes testés, CK-SAFT donne de mauvais résultats. Hasan *et al.*<sup>[54]</sup> ont comparés les théories SS et SL sur du polypropylène linéaire et branché avec des données expérimentales de solubilité et de gonflement. Ils ont constaté que sur ce système les deux équations surestimaient le gonflement, notamment à haute pression, ce qui induisait des solubilités surestimées également. L'équation SS donne des meilleurs résultats sur ce mélange binaire. Jacobs *et al.*<sup>[55]</sup> ont également constaté que l'équation de SL surestimaient le gonflement d'environ 25 % sur de l'EVA. Ces équations d'état permettent donc d'estimer le gonflement et la solubilité quand ces mesures ne sont pas possibles mais elle nécessitent encore d'être améliorées pour représenter au mieux les données expérimentales. Des équipes travaillent actuellement sur ces modifications sur SL<sup>[56,57]</sup> et SS<sup>[58]</sup>.

I.3.1.2 Techniques de mesures de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les polymères

Il existe un certain nombre de méthodes de mesures selon les conditions de température et de pression souhaitées et le polymère étudié.

Enfin, des méthodes analytiques ou spectroscopiques existent. Les premières nécessitent des polymères peu visqueux pour lesquels l'homogénéisation et le prélèvement sont relativement faciles et les secondes passent par un étalonnage délicat.

## I.3.1.2.1 MÉTHODES BAROMÉTRIQUES

Cette méthode est la plus simple à mettre en oeuvre. Elle consiste à mettre en contact le polymère avec une quantité connue de gaz et à mesurer la différence de pression entre le début de l'expérience et la mise à l'équilibre. Cette technique nécessite de bien maîtriser les volumes du système, et notamment le gonflement du polymère, et de posséder une équation d'état du gaz. De plus, à haute température, la précision des capteurs devient un problème.

Cette technique a été développée à l'origine par Newitt et Weale<sup>[59]</sup> en 1951 et comprenait alors une seule cellule. Elle a été reprise par Durill et Grisley<sup>[38,60]</sup> et appliquée à de nombreux polymères fondus avec différents gaz dont le CO<sub>2</sub>. Koros *et al.*<sup>[61]</sup>, Stern et Meringo<sup>[62]</sup>, l'ont grandement améliorée en mettant au point la méthode comprenant deux cellules. La méthode originale posait problème pour obtenir la masse volumique initiale du gaz à partir des seules données de pression. En effet, à l'introduction du gaz dans la cellule, la température augmente de manière significative à cause de l'effet Joule. La température initiale n'est donc pas connue avec précision ce qui empêche de déterminer la masse volumique initiale du gaz. Avec deux cellules, le gaz est introduit à partir d'un réservoir de taille, de pression et de température connues, ce qui permet la détermination de la masse volumique au début de l'expérience. Cette méthode a été largement utilisée au

cours des 30 dernières années pour mesurer la solubilité de gaz dans des polymères. Elle a notamment été utilisée par Liu et Tomasko<sup>[63]</sup> pour la mesure de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans de l'PLGA. Cette technique a connu plusieurs variantes ces dernières années afin de l'optimiser<sup>[27,28,34]</sup> mais laisse progressivement la place à des méthodes plus précises.

### I.3.1.2.2 MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES

Les méthodes gravimétriques sont également très utilisées et reposent sur le suivi pondéral de la cinétique de désorption. La variation de poids du polymère à sa sortie de la cellule sous pression est suivie au cours du temps. L'extrapolation de la courbe de diffusion permet de remonter à la solubilité au temps initial. Cette méthode a été utilisée par Elvassore *et al.*<sup>[64]</sup> pour mesurer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des films de polymère de PMMA et de l'PLGA jusqu'à 40 bars et 50 °C. Cette méthode donne des valeurs cohérentes avec la littérature en ce qui concerne le PMMA. Une technique similaire a été utilisée par Duarte et Cravo pour mesurer la solubilité du CO<sub>2</sub> sur des films de polymères de PMMA<sup>[65]</sup> et de PHB-HV<sup>[66]</sup> à faible température et pression. Webb et Teja<sup>[29]</sup> ont de la même façon mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub> dans 4 polymères réticulés à 40 °C et 105 bars. Cette technique nécessite de pouvoir réaliser une dépressurisation rapide et que la libération du CO<sub>2</sub> suive un processus de diffusion : il ne faut pas qu'il y ait formation de bulles à la surface du film. Par ailleurs, l'étape de réalisation de film fin est aussi critique.

Une variante plus précise consiste à utiliser une microbalance *in-situ*. Cette technique nécessite une équation d'état du gaz et une connaissance du gonflement du polymère afin d'appliquer la correction de l'effet de la poussée d'Archimède. Le gonflement peut-être mesuré ou estimé grâce à l'équation de Sanchez-Lacombe. Des auteurs présentent des mesures à l'aide de balances électroniques limitées à 125 °C. Des balances à ressort en quartz (Ruska) peuvent aussi être utilisées. Chang *et al.*<sup>[31]</sup> ont ainsi mesuré la solubilité dans des films de différents polymères (caoutchouc siliconé, polyisobutène, polycarbonate, PMMA, PS et PET) jusqu'à 300 bars à 35 °C et 50 °C. Ils ont ainsi comparé les comportements des polymères vitreux ou caoutchouteux. Ils ont constaté que pour les polymères caoutchouteux les mesures de solubilités étaient cohérentes (moins de 6 % de différence) avec l'estimation calculée à partir des mesures de gonflement.

La technique a été améliorée avec l'utilisation d'une balance à suspension magnétique (développée par Kleinrahm et Wagner<sup>[67]</sup>). Dans cette configuration, l'échantillon est suspendu par un champ magnétique à l'intérieur de la cellule haute pression. Ce type d'équipement permet des mesures à haute température et haute pression (jusqu'à 350 bars et 250 °C) car la partie électronique de la balance est à l'extérieur. La correction de la poussée d'Archimède doit également être effectuée (eq. I.58).

$$w_{CO_2} = ((m_{eq} - m_0) + \rho_{CO_2}(V_p + V_B))/m_0 \quad (I.58)$$

avec  $w_{CO_2}$  la fraction massique en CO<sub>2</sub> dans le polymère,  $m_{eq}$  la masse de l'échantillon à l'équilibre,  $m_0$  la masse initiale de polymère,  $\rho_{CO_2}$  la masse volumique du CO<sub>2</sub> dans les conditions de température et pression,  $V_p$  le volume du polymère gonflé dans les conditions de température et pression et  $V_B$  le volume du porte échantillon.

Sato *et al.* ont ainsi mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub> dans de nombreux polymères fondus : poly(butylene succinate)<sup>[68]</sup>, acétate de polyvinyle (PVAc) et PS<sup>[69]</sup>, poly(2,6-diméthyl-1,4-phenyl ether) (PPO) et des mélanges PPO/PS<sup>[70]</sup>, PP, PA 6 et polycarbonate<sup>[30]</sup>. D'autres équipes<sup>[35,39,71-73]</sup> ont effectué des mesures similaires sur toute une gamme de polymères fondus.

La faible quantité de produit nécessaire, la sensibilité aux faibles variations de poids en utilisant une microbalance et les faibles temps de mesures sont autant d'atouts de cette

méthode. Le coût de l'équipement et la sensibilité de la machine à toute perturbation extérieure en sont les limites.

#### I.3.1.2.3 MÉTHODE DE SÉPARATION DE PHASE

Cette méthode consiste à laisser s'équilibrer une phase polymérique fondue avec du CO<sub>2</sub> à la pression et température souhaitées et à prélever des échantillons de chaque phase après équilibre. Une analyse des prélèvements permet de remonter à la solubilité. Cette méthode est utilisable pour les polymères peu visqueux pour lesquels l'homogénéisation et le prélèvement sont relativement faciles. Cette méthode a été beaucoup utilisée pour la mesure de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le PEG [47,74].

#### I.3.1.2.4 MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES

Nous avons vu que la FT-IR permettait l'étude de l'interaction entre le CO<sub>2</sub> et le polymère. Cette technique a été améliorée, notamment par Kazarian et son équipe, de façon à pouvoir quantifier la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les polymères [75]. L'ajout d'un appareil d'atténuation totale de réflexion (ATR) a permis la mesure simultanée du gonflement et de la solubilité dans le PDMS (Polydimethylsiloxane) [76], ainsi que dans le PEG [26]. La méthode consiste à déposer un film de polymère sur la surface d'un cristal de diamant placé sur une plaque chauffante. Le perfectionnement de la technique leur a permis ensuite de s'intéresser à l'étude de mélanges de polymères et à la séparation de phases [77].

La plupart de ces techniques nécessitent la connaissance du gonflement du polymère en présence de CO<sub>2</sub>. Ce gonflement peut être soit mesuré, soit estimé par des équations d'état du type Sanchez-Lacombe. La majorité des équipes de recherche utilisent des corrélations pour estimer le gonflement et pour corréler les valeurs de solubilité. C'est ce que nous avons vu au paragraphe I.3.1.1. Cependant, quelques mesures ont été présentées dans la littérature. Les techniques utilisées sont décrites au paragraphe suivant.

### I.3.2 Gonflement de polymères sous pression de CO<sub>2</sub>

Les différentes estimations du gonflement faites à partir d'équations d'état donnent des résultats assez variables en fonction du polymère et des conditions ou de l'équation choisie. Quelques études expérimentales ont été réalisées. Des mesures de gonflement en simultané avec des mesures de solubilité ont été effectuées par FT-IR [26,76]. Des mesures par visualisation à travers des fenêtres saphirs et enregistrement par caméra numérique ont aussi été réalisées [17,78].

Une étude de la cinétique de gonflement sur du PDMS a été menée par Royer *et al.* [78]. Ils en ont déduit des coefficients de diffusion et se sont intéressés à leur variation en fonction de la température et de la pression (figure I.17). Le gonflement augmente avec la pression. La variation avec la température n'est pas linéaire : entre 30 ° C (20,6 %) et 50 ° C (24,1 %), le gonflement augmente, puis il diminue entre 50 et 70 ° C (20 %). Il existe donc un optimum de température auquel le gonflement est maximum. Cependant, cet optimum est proche du passage du point critique du CO<sub>2</sub>. Une étude complète est présentée dans cet article : les données de gonflement sont représentées en fonction de la pression, de la température et de la masse volumique du CO<sub>2</sub> afin d'essayer de découpler les effets. Le gonflement est ensuite modélisé à l'aide de l'équation de Sanchez-Lacombe et les auteurs trouvent que cette équation donne des résultats en accord avec l'expérience.

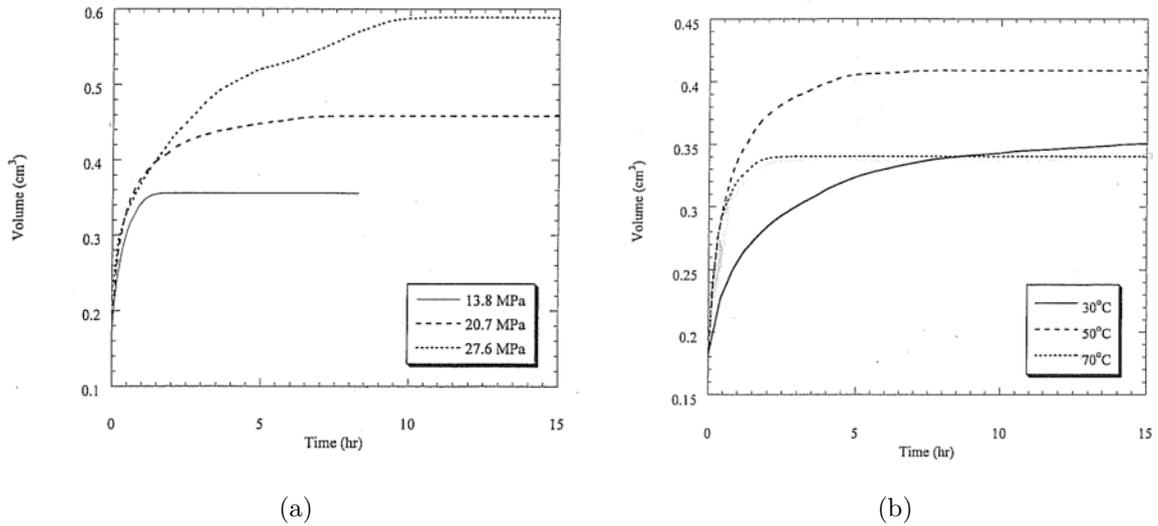


FIGURE I.17 – Evolution du gonflement en fonction de la pression (a) et de la température (b) sur du PDMS<sup>[78]</sup>.

Des simulations non vérifiées par l'expérience montrent en général que le gonflement a tendance à suivre l'évolution de la solubilité, à savoir qu'il augmente avec la pression et diminue quand la température augmente. Ainsi Li *et al.*<sup>[72]</sup> font l'hypothèse d'une grande dépendance du gonflement du binaire PLA-CO<sub>2</sub> avec la quantité de gaz dissous. Sato *et al.*<sup>[69]</sup> ont trouvé une dépendance linéaire entre le gonflement et la solubilité du CO<sub>2</sub> dans du polystyrène fondu, ainsi que Vitoux<sup>[79]</sup> sur du PEG 400 et du PBHT (figure I.18). Hilic *et al.*<sup>[32]</sup> constatent qu'à des valeurs de solubilité comparables, le gonflement du polystyrène est moins important à plus haute température. Ceci peut être dû à l'augmentation de volume libre apportée par la température, l'impact de l'ajout d'un FSC devenant alors moins important. Le gonflement va donc dépendre de la solubilité mais aussi du volume libre du polymère et donc de la température, notamment de la proximité de cette température avec  $T_g$  ou  $T_f$ . Ces effets sont résumés sur la figure I.19<sup>[35]</sup>.

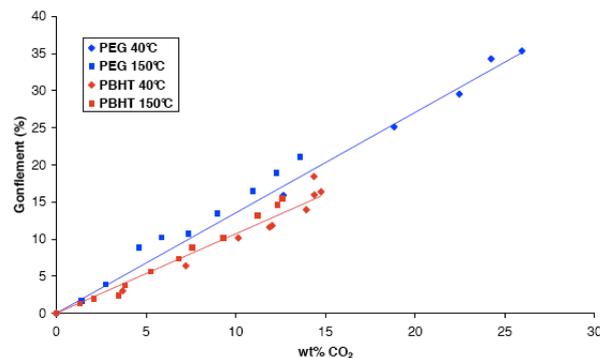


FIGURE I.18 – Relation entre le gonflement et la quantité de CO<sub>2</sub> incorporé dans du PEG et du PBHT<sup>[79]</sup>.

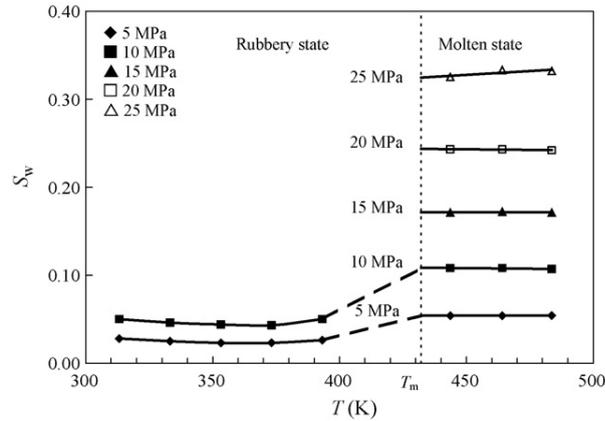


FIGURE I.19 – Evolution du gonflement du polypropylène sous CO<sub>2</sub> avec la température et la pression de l'état caoutchoutique à l'état fondu<sup>[35]</sup>.

### I.3.3 Diffusion

La diffusion de différents gaz dans des polymères solides ou fondus a été étudiée par différents auteurs. Ils se sont appuyés sur des cinétiques de mesures de solubilité ou de gonflement au cours du temps pour calculer les coefficients de diffusion correspondants. Des lois de diffusion adaptées aux géométries rencontrées ont été utilisées pour corrélérer les valeurs obtenues avec un modèle théorique.

#### I.3.3.1 Modèles de diffusion

##### I.3.3.1.1 2<sup>E</sup> LOI DE FICK ET RÉOLUTION UNIDIMENSIONNELLE

Durill et Griskey<sup>[38]</sup> ont utilisé la deuxième loi de Fick pour estimer le coefficient de diffusion dans une géométrie semi-infinie (figure I.20).

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} \quad (\text{I.59})$$

avec  $C$  la concentration en CO<sub>2</sub>,  $D$  le coefficient de diffusion,  $t$  le temps et  $z$  la position sur l'axe de diffusion.

Ce modèle est valable seulement si la diffusion a bien lieu dans une seule direction, s'il n'y a pas de gradient de concentration radial ou angulaire et si le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration. Pour les polymères fondus ou amorphes, il ne devrait

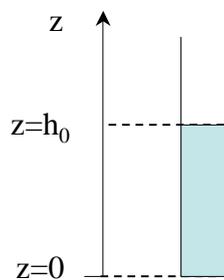


FIGURE I.20 – Géométrie semi-infinie de résolution de l'équation de Fick.

pas y avoir d'orientation moléculaire préférentielle, ce qui devrait rendre l'hypothèse de coefficient de diffusion isotropique valide.

Par ailleurs, les auteurs considèrent que l'absence d'effet de paroi, de gradient de température ou de convection de gaz dans le polymère valide l'hypothèse de diffusion axiale uniquement.

Enfin, d'après eux, les faibles concentrations de gaz dans les polymères assurent l'indépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la concentration.

Crank<sup>[80]</sup> et Jost<sup>[81]</sup> ont résolu l'équation I.59 pour les conditions aux limites suivantes :

### H.1

$$C = C_0 \text{ pour } 0 < z < h_\infty \text{ à } t < 0$$

$C_0$  étant la concentration initiale dans le polymère, soit 0 si c'est la première expérience, soit la concentration à saturation de l'expérience précédente.

### H.2

$$D \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ à } z = 0; t \geq 0$$

Cela exprime le fait que le fond est étanche.

### H.3

$$C = C^* \text{ à } z = h(t); t \geq 0$$

Cela correspond à l'hypothèse que la concentration à l'interface est constante et égale à la concentration à l'équilibre thermodynamique ( $C^*$ ). Cela n'est pas tout à fait exact dans le cas où la pression varie dans le temps mais cela simplifie grandement la résolution sans perturber de manière significative les résultats. Checks a ainsi montré que cette approximation surestime les coefficients de diffusion de 1 à 2 % mais occasionnellement de plus de 10 %.

La solution finale proposée est donc :

$$\frac{C - C_0}{C^* - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ -D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4h_\infty^2} \right] \cos \left( \frac{(2n+1)\pi z}{2h_\infty} \right) \quad (\text{I.60})$$

Ce qui donne en concentration moyenne :

$$\frac{\bar{C} - C_0}{C^* - C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4h_\infty^2} \right] \quad (\text{I.61})$$

Ceci peut être réécrit en terme de pression :

$$\frac{P_i - P'}{P_i - P_f} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4h_\infty^2} \right] \quad (\text{I.62})$$

avec  $P_i$ ,  $P_f$  et  $P'$  la pression initiale, la pression finale et la pression à l'instant  $t$ .

Une valeur de diffusivité est alors imputée pour chaque courbe expérimentale pression-temps. Chacune de ces valeurs calculées de diffusivité est utilisée pour générer une courbe séparée de pression en fonction du temps. Le coefficient de diffusion donnant la plus faible déviation avec les données expérimentales est sélectionné comme la meilleure valeur. La précision obtenue est supérieure à 15 %.

Par ailleurs, l'hypothèse est faite d'une épaisseur constante,  $h_\infty$ . Cela nécessite donc des faibles gonflements pour rendre la mesure du coefficient de diffusion valable. C'est pourquoi Areerat *et al.*<sup>[39]</sup> ont réalisé les mesures de diffusion par palier de 1 MPa entre 6 et 12 MPa sur divers polymères fondus et Li *et al.*<sup>[72]</sup> ont utilisé uniquement leurs mesures sur du PLA à basses pressions (entre 6,9 et 10,5 MPa), quand le gonflement est faible (inférieur à 10 %). De même, Sato *et al.*<sup>[69]</sup> ont procédé par palier de 0,5 MPa sur du poly(vinyl acetate) et du polystyrène.

I.3.3.1.2 DIFFUSION DANS LES MÉLANGES IDÉAUX ENTRE POLYMÈRE ET CO<sub>2</sub>

Un modèle simplifié a été utilisé par Royer *et al.*<sup>[78]</sup> sur du PDMS et par Martinache *et al.*<sup>[17]</sup> sur du PA 11 afin d'extraire le coefficient de diffusion à partir des courbes de cinétique de gonflement ( $S_w$ ). La résolution de l'équation de Fick (eq. I.3.3.1.1) leur permet d'obtenir l'expression de la variation de la masse du mélange en fonction du temps ( $\Delta M$ , eq. I.63). L'hypothèse d'un mélange idéal entre le polymère et le CO<sub>2</sub> est alors faite, ce qui rend équivalent une augmentation de volume avec une prise en masse de CO<sub>2</sub> (eq. I.64). L'expression de l'augmentation de masse finale à l'équilibre ( $\Delta M_\infty$ , eq. I.65) permet alors d'obtenir l'expression finale reliant le gonflement au cours du temps au coefficient de diffusion (eq. I.66).

$$\Delta M(t) = 2\rho_{CO_2}c_\infty\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}S \quad (\text{I.63})$$

avec  $c_\infty$  la concentration en CO<sub>2</sub> à l'équilibre et  $S$  la surface d'échange.

$$\frac{S_w(t)}{S_{w,\infty}} = \frac{V(t) - V_0}{V_\infty - V_0} = \frac{\Delta M(t)}{\Delta M_\infty} \quad (\text{I.64})$$

avec  $V_0$ ,  $V_\infty$  et  $V(t)$  respectivement le volume initial, le volume à l'équilibre et le volume au cours du temps.

$$\Delta M_\infty = \rho_{CO_2}h_\infty S c_\infty \quad (\text{I.65})$$

avec  $h_\infty$  la hauteur à l'équilibre du mélange.

$$\frac{S_w}{S_{w,\infty}} = \frac{2}{h_\infty} \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \quad (\text{I.66})$$

Cette expression peut être utilisée sur le début de la courbe du gonflement en fonction du temps pour obtenir le coefficient de diffusion. Après 60 % de la valeur finale, le profil fickien de diffusion peut se déformer suite aux changements de hauteur<sup>[80]</sup>. Ce modèle n'est valable qu'en cas de mélange idéal, c'est-à-dire que le volume d'excès du mélange ( $\Delta V_{mix} = V_{mélange} - V_{idéal}$ ) est nul et que donc les volumes sont additifs. Gerhardt *et al.*<sup>[82, 83]</sup> ont montré que pour du PDMS le mélange était plus proche de l'idéalité au delà du point critique du CO<sub>2</sub>. Or, les expériences citées sont réalisées en conditions supercritiques, ce qui valide l'hypothèse. De plus, Martinache *et al.*<sup>[17]</sup> ont calculé le  $\Delta V_{mix}$  du PA 11 avec le CO<sub>2</sub> dans les conditions expérimentales en utilisant l'équation de Sanchez Lacombe et ont trouvé une valeur inférieure à 3 %. C'est du même ordre de grandeur que les erreurs de mesures. Cette hypothèse est donc raisonnable.

### I.3.3.2 Estimation du coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans des polymères fondus et influence des paramètres P et T

Le tableau I.7 regroupe les valeurs trouvées dans la littérature de coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> dans des polymères fondus.

Areerat *et al.*<sup>[39]</sup> ont constaté que le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans les polymères testés (PE, PS, PP) dépendait peu de la concentration à 200 °C. En revanche, Sato *et al.*<sup>[69]</sup> ont constaté une forte dépendance du coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le PVAc (acétate de polyvinyle) avec la concentration en CO<sub>2</sub> mais à 40 °C. La dépendance est beaucoup plus faible avec du polystyrène à 200 °C. Sato *et al.*<sup>[68]</sup> notent une faible variation du coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le PBS avec la concentration à 180 °C.

Tableau I.7 – Coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> dans les polymères aux alentours de 200 bars

| Polymère        | Température<br>°C | Coefficient de diffusion<br>m <sup>2</sup> /s * 10 <sup>9</sup> | référence                                | modèle             |
|-----------------|-------------------|---|--|--------------------|
| Polyéthylène    | 188               | 5,69  | Durill et Griskey <sup>[38]</sup>        | Fick-Crank et Jost |
| Polyéthylène    | 180               | 9,5   | Sato <i>et al.</i> <sup>[28]</sup>       | Fick               |
| Polypropylène   | 188               | 4,25  | Durill et Griskey <sup>[38]</sup>        | Fick-Crank et Jost |
| Polyisobutylène | 188               | 3,37  | Durill et Griskey <sup>[38]</sup>        | Fick-Crank et Jost |
| PDMS            | 30                | 1,5   | Royer <i>et al.</i> <sup>[78]</sup>      | Fick-mélange idéal |
| PDMS            | 50                | 6   | Royer <i>et al.</i> <sup>[78]</sup>      | Fick-mélange idéal |
| PDMS            | 70                | 9   | Royer <i>et al.</i> <sup>[78]</sup>      | Fick-mélange idéal |
| PBS             | 180               | 2   | Sato <i>et al.</i> <sup>[68]</sup>       | Fick               |
| PS              | 200               | 1   | Sato <i>et al.</i> <sup>[69]</sup>       | Fick               |
| PA 11           | 215               | 5   | Martinache <i>et al.</i> <sup>[17]</sup> | mélange idéal      |

L'influence de la pression sur le coefficient de diffusion est faible. Seule une légère diminution avec l'augmentation de la pression est observée, sans doute due à l'effet de la pression hydrostatique qui réduit le volume libre du système<sup>[17,72,84]</sup>.

L'influence de la température est beaucoup plus marquée, la température augmentant le coefficient de diffusion. Ces tendances sont confirmées par l'étude de Royer *et al.*<sup>[78]</sup> sur du PDMS.

Toutes ces techniques de caractérisation ont été utilisées sur un nombre assez restreint de polymères. Les données concernant le PA 11 seront présentées dans la section II.2.2.4.

### I.3.4 Influence de la présence du CO<sub>2</sub> sc sur les propriétés du polymère

Le CO<sub>2</sub> dissous dans un polymère va modifier certaines propriétés intrinsèques. Ces modifications peuvent être exploitées lors de la mise au point de procédés et sont souvent étroitement liées à la solubilité du CO<sub>2</sub>.

#### I.3.4.1 Influence sur les températures caractéristiques du polymère

La T<sub>g</sub> des polymères amorphes diminue lorsque la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente. À température constante, la T<sub>g</sub> va donc diminuer avec la pression, en général de façon linéaire, jusqu'à un certain palier. De façon similaire, une baisse de la température de fusion sur les polymères semi-cristallin peut être observée avec l'augmentation de la pression de CO<sub>2</sub>. Cependant, la pente de Tf en fonction de la pression est généralement plus faible que celle de T<sub>g</sub> en fonction de P. En effet, le CO<sub>2</sub> se dissout moins dans les parties cristallines. Ainsi la T<sub>g</sub> d'un polystyrène peut passer de 100 °C à pression atmosphérique à 35 °C sous 60 bars de CO<sub>2</sub> et la Tf d'un PEBD de 112 à 85,6 °C<sup>[33]</sup>.

#### I.3.4.2 Influence sur la viscosité

Le CO<sub>2</sub> dissous augmente le volume libre et abaisse ainsi la viscosité du mélange. Des baisses de viscosité importantes avec l'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> ont été mesurées sur différents polymères : jusqu'à 20 % sur du PDMS<sup>[82,85]</sup> et jusqu'à 80 % sur du

polystyrène<sup>[86]</sup>. Plusieurs études utilisent un facteur de translation dépendant de la concentration en CO<sub>2</sub>, similaire à celui utilisé dans le principe d'équivalence temps-température afin de produire une courbe maîtresse. Un facteur similaire concernant la pression peut être introduit. Ainsi, toutes les mesures à différentes températures, pressions et concentrations de CO<sub>2</sub> peuvent être réunies sur une courbe unique. La viscosité sous pression d'un mélange CO<sub>2</sub>-polymère peut être mesurée de plusieurs façons<sup>[33]</sup>. Une catégorie de mesure utilise des surfaces vibrantes ou des rhéomètres à chutes de billes<sup>[87]</sup>. Ces techniques nécessitent des polymères newtoniens ou peu visqueux. Des travaux existent utilisant la rhéométrie capillaire décrite au paragraphe I.1.3.4.2. Une méthode permettant la mesure en ligne est l'adaptation de cette technique en sortie d'extrudeuse. Le mélange CO<sub>2</sub>-polymère a lieu dans l'extrudeuse et une filière est ajoutée à la sortie. Tout l'enjeu est alors de s'assurer du caractère monophasique du mélange au moment de la mesure. En général, la filière est choisie longue afin de pouvoir être équipée de plusieurs capteurs sur la longueur (figure I.21). Ceci permet d'effectuer une mesure au coeur du flux et donc de s'affranchir des effets d'entrée et d'espérer effectuer la mesure avant la séparation de phase<sup>[17,86,88,89]</sup>.

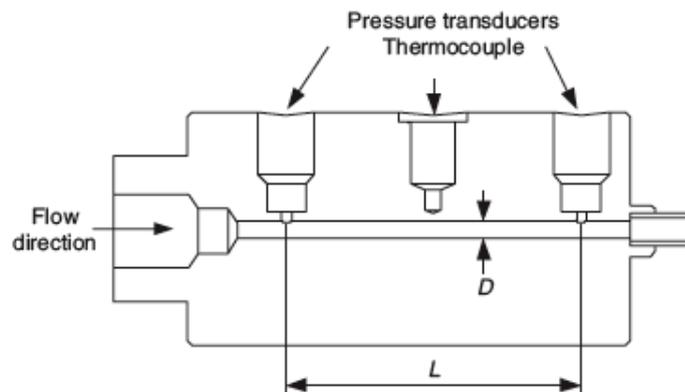


FIGURE I.21 – Vue schématique du montage de la filière capillaire pour la mesure de viscosité du mélange CO<sub>2</sub>-polymère<sup>[88]</sup>.

Cet abaissement de viscosité permet la mise au point de nouveaux procédés ou l'utilisation de produits thermosensibles. En effet, la baisse de la viscosité due au CO<sub>2</sub> permet de baisser les températures opératoires.

Une autre propriété intéressante dans la mise au point d'un procédé est la diminution de la tension interfaciale du mélange par rapport au polymère fondu pur.

### I.3.4.3 Influence sur la tension interfaciale

Quelques études ont été menées afin de mesurer la tension interfaciale de polymère fondu sous pression de CO<sub>2</sub>. La technique de mesure la plus courante est la mesure de la forme de la goutte pendante. Comme la plupart des propriétés, la tension interfaciale du mélange diminue avec l'augmentation de la solubilité du CO<sub>2</sub>. Sur le polystyrène, des baisses d'un facteur 2 ou 3 jusqu'à 250 bars sont ainsi observées<sup>[90–92]</sup>. Cette propriété est intéressante lors de la formation de bulles de gaz dans le polymère ou pour obtenir des particules sphériques.

Ainsi, un nombre adimensionnel est défini afin d'évaluer le rapport des forces visqueuses et des forces de tension interfaciale lors de la nucléation de bulles : le nombre Capillaire,  $Ca$ .

$$Ca = \frac{\eta \dot{\gamma} D^*}{\sigma} \quad (\text{I.67})$$

avec  $\eta$  la viscosité du polymère,  $\dot{\gamma}$  la vitesse de cisaillement,  $D^*$  la longueur caractéristique et  $\sigma$  la tension interfaciale.

Ce nombre indique l'importance de la rupture de gouttes par rapport à la coalescence lors du mélange de polymères. Pour des nombres capillaires importants ( $Ca > 1-10$ , selon le rapport de viscosité), la rupture de goutte est le phénomène prédominant. Quand  $Ca < 0,1$ , la coalescence domine. Entre ces deux régions, les deux phénomènes ont lieu simultanément<sup>[93]</sup>.

L'impact du  $CO_2$  sur ces propriétés va dépendre de la solubilité de celui-ci dans le matériau et les propriétés du binaire seront ainsi modulables avec la température et la pression. C'est pourquoi de nombreuses études sont consacrées à la mesure de la solubilité du  $CO_2$  dans les polymères.

## I.4 Extrusion

L'extrusion est un procédé continu de mise en forme qui consiste à pousser une matière à travers un orifice. Le principe de base est l'utilisation d'une vis sans fin tournant à l'intérieur d'un fourreau cylindrique fixe. Si une seule vis est utilisée, on parle alors d'extrusion monovis et d'extrusion bi-vis si deux vis sont utilisées. L'extrusion est le procédé de mise en forme de polymère le plus important. L'extrudeuse va transporter les granulés solides ou la poudre de polymère à partir de la trémie, les compacter et les déplacer à travers le fourreau, assurer la fonte du polymère puis la mise en pression et le mélange avec éventuellement d'autres composants jusqu'à obtenir un mélange homogène et pousser le mélange à travers des filières de formes et de tailles différentes afin d'obtenir la forme souhaitée (films, plaques, tubes, profilés, isolation de câbles,...). L'extrudeuse est aussi beaucoup utilisée dans le domaine alimentaire, mais nous nous intéresserons ici principalement à son utilisation dans le domaine des polymères à usage pharmaceutique ou matières plastiques, bien que les concepts développés soient d'ordre général.

C'est un procédé incontournable pour manipuler des polymères visqueux en continu avec une étape de fusion.

### I.4.1 L'extrusion monovis

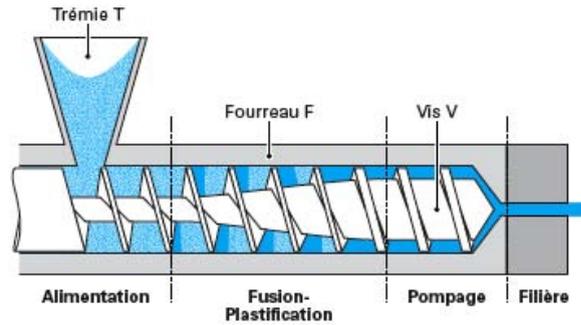
L'extrusion monovis est avantageuse industriellement car le coût d'investissement est plus faible, le design plus simple et elle permet des procédés fiables et robustes pour un rapport performance/coût intéressant.

#### I.4.1.1 Description géométrique

##### I.4.1.1.1 LES DIFFÉRENTES ZONES DE L'EXTRUDEUSE

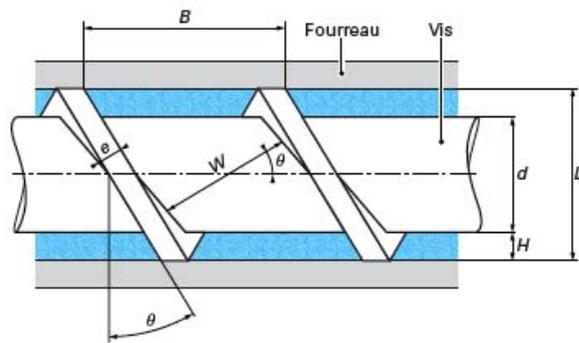
Les vis des extrudeuses monovis comprennent en général 3 zones géométriques qui correspondent plus ou moins à 3 zones phénoménologiques (figure I.22) :

- la zone d'alimentation- zone de convoyage solide : zone proche de la trémie où le chenal entre les filets est large et d'épaisseur constante pour permettre le convoyage du solide.
- la zone de compression -zone de fusion\plastification) : zone de transition où l'épaisseur du chenal diminue progressivement afin d'augmenter la pression. Dans cette zone, peuvent coexister du polymère fondu et du solide.
- la zone de pompage : zone proche de la filière où l'épaisseur du chenal est constante mais beaucoup plus faible que dans la zone d'alimentation. Le polymère est entièrement fondu et est poussé à travers la filière.

FIGURE I.22 – Schéma d'une extrudeuse monovis<sup>[94]</sup>

En théorie, la zone de fusion et la zone de compression se recouvrent mais en fonction des conditions opératoires, le polymère peut être complètement fondu avant ou après.

#### I.4.1.1.2 LA GÉOMÉTRIE DE LA VIS

FIGURE I.23 – Géométrie du système vis-fourreau<sup>[94]</sup>

On retrouve les éléments géométriques principaux permettant de définir la géométrie vis-fourreau sur la figure I.23.

- $D_1$  : diamètre intérieur du fourreau
- $D_2$  : diamètre du corps de la vis ( $D$  sur le schéma)
- $B$  : pas de la vis
- $e_f$  : épaisseur du filet

Ces paramètres permettent de déterminer la profondeur  $H$  du chenal et l'angle  $\theta$  que fait le filet avec le plan perpendiculaire à l'axe de la vis, la largeur du chenal,  $W$  ainsi que la longueur déroulée d'un tour d'hélice,  $Z$ <sup>[94]</sup>.

$$H = \frac{D_1 - D_2}{2} \quad (\text{I.68})$$

$$\tan \theta = \frac{B}{\pi D_1} \quad (\text{I.69})$$

$$W = B \cos \theta - e_f \quad (\text{I.70})$$

$$Z = \frac{\pi D_1}{\cos \theta} = \frac{B}{\sin \theta} \quad (\text{I.71})$$

## I.4.1.1.3 LES APPROXIMATIONS CLASSIQUES DE LA DESCRIPTION PHÉNOMÉNOLOGIQUE

Afin de représenter les phénomènes se déroulant dans l'extrudeuse de façon plus aisée, un certain nombre d'approximations sont faites couramment :

**Approximation de la vis statique et du fourreau tournant :** la géométrie dans le repère fixe lié au fourreau étant instationnaire, il est beaucoup plus facile de décrire les phénomènes en considérant la vis fixe et le fourreau tournant autour de celle-ci avec une vitesse angulaire opposée à la vitesse réelle.

**Déroulement du chenal de la vis :** la géométrie hélicoïdale étant difficile à modéliser, le chenal est déroulé et remplacé en première approximation par un chenal rectiligne, de section rectangulaire de largeur équivalente  $W$  et de hauteur  $H$ . Ceci est possible tant que  $H$  est petit devant  $d$ .

**Vitesse relative du fourreau :** afin de combiner les deux approximations précédentes, il est nécessaire de dérouler également le fourreau en un plan qui se déplace en biais par rapport au chenal rectiligne de la vis. Cela permet de définir une vitesse linéaire équivalente du fourreau,  $v_F$  (figure I.24) et une vitesse moyenne de cisaillement dans l'extrudeuse ( $\dot{\gamma}_F$ ).

$$v_F = \frac{2\pi ND_1}{120} = \frac{\pi ND_1}{60} \quad (\text{I.72})$$

$$\dot{\gamma}_F = \frac{v_F}{H} = \frac{\pi ND_1}{60H} \quad (\text{I.73})$$

Cette vitesse peut se décomposer selon deux axes :

$v_{Fz}$  : vitesse longitudinale dans l'axe du chenal :

$$v_{Fz} = v_F \cos \theta \quad (\text{I.74})$$

$v_{Fx}$  : vitesse transversale perpendiculaire à l'axe

$$v_{Fx} = v_F \sin \theta \quad (\text{I.75})$$

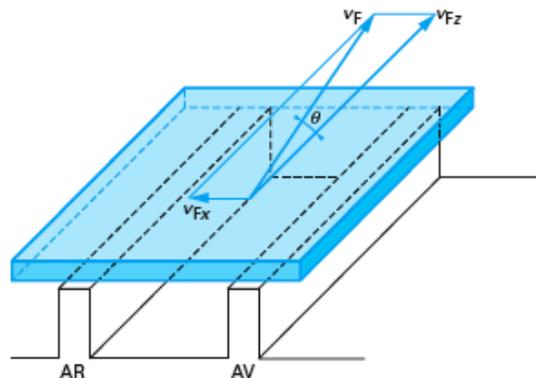


FIGURE I.24 – Géométrie du système vis-fourreau<sup>[94]</sup>

### I.4.1.2 La zone d'alimentation ou zone de convoyage solide

#### I.4.1.2.1 MÉCANISME DE CONVOYAGE SOLIDE

Le rôle de la zone de convoyage solide est de déplacer les granules sur les premiers filets, de les compacter et de les faire avancer jusqu'à la zone de fusion. Le polymère compacté va alors se comporter comme un solide indéformable glissant dans l'espace entre la vis et le fourreau. Il existe deux situations extrêmes :

- le polymère colle à la vis et glisse sur le fourreau : le polymère tourne sans avancer alors que de nouveaux granules arrivent, la vis va alors se colmater et on observe un débit nul.
- le polymère glisse sur la vis et colle au fourreau : la vis pousse tous les granules ce qui engendre un débit important mais aussi un couple moteur important pouvant mener au blocage.

Les forces de friction à la surface du fourreau doivent donc être supérieures à celles rencontrées à la surface de la vis. Par ailleurs, la régulation en température a aussi son importance car si le polymère est chauffé trop rapidement les granules auront alors tendance à adhérer à la vis et à ne plus progresser vers l'avant, ce qui va mener au blocage de l'extrudeuse. Cela se produit essentiellement avec des vis de gros diamètre, à hautes vitesses ou avec des polymères fondant à basse température.

En première approximation, on peut décrire le coefficient de frottement par une loi de Coulomb :

$$\tau = fP \quad (\text{I.76})$$

avec  $\tau$ , la contrainte de cisaillement qui s'exerce dans la direction opposée à la vitesse relative des deux solides,  $f$  le coefficient de frottement, indépendant de la vitesse relative des solides et  $P$  la pression de contact. Des ordres de grandeur de coefficient de frottement sont fournis dans le tableau I.8.

Tableau I.8 – Valeurs caractéristiques du coefficient de frottement polymère/acier<sup>[94]</sup>

| Polymère      | f           |
|---------------|-------------|
| ABS           | 0,30 à 0,40 |
| Polyamide     | 0,25 à 0,45 |
| PTFE          | 0,04 à 0,22 |
| Polyéthylène  | 0,15 à 0,25 |
| Polystyrène   | 0,50        |
| PVC           | 0,5         |
| PMMA          | 0,54        |
| PET           | 0,54        |
| Polypropylène | 0,30        |
| Polycarbonate | 0,60 à 0,70 |

Une fois évacué de la zone d'alimentation, le polymère entre dans la zone de compression où il va subir une plastification-fusion.

## I.4.1.2.2 MODÉLISATION DU CONVOYAGE SOLIDE

Le convoyage du solide le long de la zone d'alimentation peut être modélisé à partir de plusieurs hypothèses :

- solide élastique et indéformable
- écoulement isotherme et piston
- filets entièrement remplis, sans matière fondue
- coefficients de frottements constants
- H constant et le jeu radial entre vis et fourreau est négligeable

On considère un bloc solide, compact qui avance le long du chenal à la vitesse  $u$  sous l'effet des forces de frottement qui s'exercent sur le fourreau, les filets et la surface de la vis.

À partir d'un bilan des forces et des couples s'exerçant sur le solide, on calcule la vitesse  $u$  de celui-ci le long du chenal (eq I.77) en fonction de l'angle  $\varphi$  que fait la vitesse relative du fourreau avec la vitesse du solide (eq I.78).

$$u = \frac{v_F \tan \varphi}{\cos \theta (\tan \theta + \tan \varphi)} \quad (\text{I.77})$$

$$\cos \varphi = K_1 \sin \varphi + K_2 \quad (\text{I.78})$$

où  $K_1$  et  $K_2$  sont définis comme il suit :

$$K_1 = \frac{\bar{D}(\sin \theta + f_V \cos \theta)}{D_1(\cos \theta + f_V \sin \theta)} \quad (\text{I.79})$$

$$K_2 = \frac{f_V}{f_F} \sin \theta (K_1 + \frac{D_2}{D_1} \cotan \theta) + \frac{2H}{W} \frac{f_V}{f_F} \sin \theta (K_1 + \frac{\bar{D}}{D_1} \cotan \theta) \quad (\text{I.80})$$

avec  $\bar{D}$ , le diamètre moyen entre le diamètre de la vis  $D_2$  et celui du fourreau  $D_1$ ,  $f_v$  et  $f_F$  respectivement les coefficients de frottement au niveau de la vis et du fourreau,  $\theta$ , l'angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe de la vis, H, la profondeur du chenal et W la largeur du chenal.

À partir du calcul de  $u$ , on peut calculer le débit volumique de matière solide ( $m^3/s$ ) s'écoulant le long du chenal :

$$Q_{alim} = \dot{N} \frac{D_1}{2} \frac{\tan \varphi \tan \theta}{\tan \varphi + \tan \theta} \left[ \frac{\pi}{4} (D_1^2 - D_2^2) - \frac{e_f H}{\sin \theta} \right] \quad \text{avec} \quad \dot{N} = 2\pi N/60 \quad (\text{I.81})$$

où  $\dot{N}$  est la vitesse angulaire en rad/s et N est la vitesse de rotation de la vis en tr/min.

Le débit de la zone d'alimentation doit être suffisant pour remplir correctement les zones aval de la vis et en particulier la zone de pompage qui donnera au final sa régularité au débit de la machine. Cependant, si le débit de la zone d'alimentation est plus grand que celui de la zone en aval, il y a tendance à avoir une accumulation de matière aux transitions avec une augmentation non souhaitable de la pression et un auto-échauffement de la matière. Compte tenu du taux de compression de la vis, on constate en pratique que le débit de la zone d'alimentation doit être de l'ordre de 1,2 à 1,4 fois le débit de la zone de pompage pour avoir une extrusion stable<sup>[95]</sup>.

### I.4.1.3 La zone de fusion-plastification

La fusion va se produire grâce à deux sources de chaleur : l'une de conduction au contact du fourreau chauffé et l'autre de frottement visqueux interne au polymère dû au cisaillement par la vis. La fusion peut commencer avant la zone de compression, lorsque le polymère est en contact avec le fourreau chauffé au dessus de sa température de fusion (ou transition vitreuse), ou si l'énergie dissipée par frottement est importante. Cela va engendrer une fusion précoce qui ralentira la fonte complète du matériau, c'est pourquoi cette zone est appelée zone de retard à la fusion. Elle a été mise en évidence en 1972 par Kacir et Tadmor<sup>[96]</sup>.

#### I.4.1.3.1 ZONE DE RETARD À LA FUSION

Dans cette zone, un film de polymère fondu se forme progressivement au contact du fourreau. Ce film peut alors se déplacer de deux façons différentes :

- soit il colle au fourreau et diminue alors le coefficient de frottement du polymère solide sur le fourreau rendant alors le transport vers l'aval moins efficace.
- soit il ne colle pas et s'infiltré entre les granules générant un magma compact et hétérogène.

Cette zone indésirable sera allongée dans le deuxième cas et si le jeu entre la vis et le fourreau est grand.

Le polymère entre ensuite dans la zone de fusion proprement dite où plusieurs mécanismes peuvent intervenir. Nous allons décrire le plus classique d'entre eux.

#### I.4.1.3.2 MÉCANISME DE FUSION PAR POCHE LIQUIDE

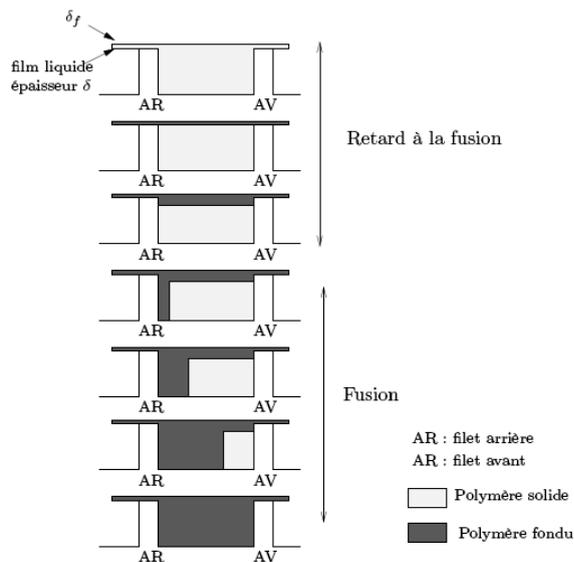


FIGURE I.25 – Mécanisme de fusion par poche liquide<sup>[94]</sup>

Quand la couche de polymère fondu  $\iota$  au contact du fourreau devient plus importante que l'espace existant entre l'arête du filet de la vis et le fourreau,  $\iota_F$ , elle va monter en pression et déformer le lit de granules pour le repousser vers le filet avant et former une poche de polymère fondu le long du filet arrière. Le phénomène se poursuit avec le polymère solide qui fond à la paroi du fourreau, soit par conduction, soit par cisaillement et la nouvelle couche de polymère fondu vient enrichir la poche jusqu'à fusion complète du polymère.

Le phénomène global est décrit sur la figure I.25. Le polymère occupe plus de place sous forme solide que liquide. C'est pour cela qu'il est nécessaire de réduire la taille du chenal dans la zone de compression, afin de maintenir les granulés en contact avec le fourreau.

#### I.4.1.3.3 MODÉLISATION DE LA FUSION DU POLYMÈRE DANS UNE EXTRUDEUSE MONO-VIS

Un bilan massique et thermique à l'interface entre la couche solide et liquide permet d'évaluer la quantité de matière passant à chaque instant de l'état solide à l'état fondu : c'est le débit de fusion ( $kg.s^{-1}.m^{-1}$ ) (équation I.82) .

$$Q_F = \phi\sqrt{X} \quad \text{où} \quad \phi = \sqrt{\frac{v_{Fx}\rho_l[\lambda_l(T_F - Tf) + \eta\frac{V_F^2}{2}]}{2[c_s(Tf - T_s) + \Delta H_f]}} \quad (I.82)$$

avec  $X$  la largeur du lit solide au point considéré,  $\rho_l$  la masse volumique du polymère fondu,  $\lambda_l$  la conductivité thermique du polymère fondu,  $Tf$  la température de fusion,  $T_F$  la température du fourreau,  $c_s$  la capacité thermique massique du polymère solide,  $T_s$  la température initiale du solide,  $\Delta H$  l'enthalpie de fusion.

Le paramètre  $\phi$  caractérise globalement l'efficacité de la fusion dans des conditions thermomécaniques données. Il comporte au numérateur les termes correspondant aux sources de chaleur (conduction depuis le fourreau et dissipation visqueuse) et au dénominateur les termes correspondant à la consommation de chaleur, c'est-à-dire la chaleur massique de fusion et l'enthalpie de changement d'état solide-fondu.

Pour que la plastification soit plus rapide, on peut :

- soit augmenter la quantité de chaleur apportée au système
- soit faire que la quantité de chaleur à apporter soit moindre

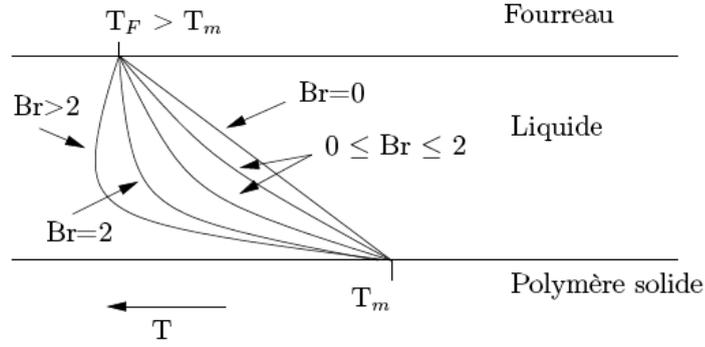
La première solution consiste à augmenter la température de régulation du fourreau ou la vitesse de rotation de la vis pour augmenter la dissipation visqueuse tout en évitant la dégradation thermique et en s'assurant que le temps de séjour du polymère soit suffisant pour une fusion complète. La deuxième solution consiste à préchauffer les granulés dans la trémie afin de diminuer la quantité de chaleur à apporter dans l'extrudeuse.

Afin de savoir si la conduction ou la dissipation visqueuse est prépondérante dans le phénomène de fusion, il est possible de calculer le nombre de Brinkman,  $Br$ , qui est le rapport de l'énergie mécanique due à la dissipation visqueuse sur l'énergie thermique, apportée par conduction.

$$Br = \frac{\eta v_F^2}{\lambda(T_F - \bar{T})} \quad (I.83)$$

avec  $\eta$ , la viscosité du polymère,  $v_F$  la vitesse linéaire de la vis au sommet du filet (cf. eq. I.72, p 62),  $\lambda$  la conductivité thermique du polymère,  $T_F$  la température du fourreau et  $\bar{T}$  la température moyenne du polymère. Dans la zone de fusion,  $\bar{T}$  est égal à la température de fusion du polymère,  $T_f$ . Si  $Br < 1$ , l'énergie thermique est prépondérante. Par ailleurs, dans la zone de fusion, si le nombre de Brinkman est supérieur à 2, la température dans le film liquide peut devenir très supérieure à la température du fourreau. Au contraire, si  $Br < 2$ , la température dans le film liquide reste partout inférieure à celle du fourreau (figure I.26).

On peut donc en conclure que si l'on souhaite contrôler la température du film liquide pendant la fusion par régulation thermique, la vitesse relative du fourreau devra être

FIGURE I.26 – Profil thermique dans le film liquide<sup>[12]</sup>

limitée par :

$$V_F < \sqrt{\frac{2\lambda(T_F - T_f)}{\eta}} \quad (\text{I.84})$$

Il est également possible de calculer la longueur de la zone de fusion afin de vérifier que le polymère est entièrement fondu dans le procédé. Dans le cas où la profondeur du chenal est constante, l'évolution de la largeur du lit solide pendant la fusion est donnée par l'équation I.85.

$$\frac{X_s}{W} = \left[1 - \frac{\phi z}{2\rho_s u H \sqrt{W}}\right]^2 \quad (\text{I.85})$$

avec  $X_s$ , la largeur du lit solide,  $W$  la largeur du chenal de la vis,  $\rho_s$  la masse volumique du polymère solide,  $u$  la vitesse du solide le long du chenal et  $H$  la profondeur du chenal.

Ainsi, pour  $X_s=0$ , on obtient la longueur de la zone de fusion,  $Z_f$  :

$$Z_f = \frac{2\rho_s u H \sqrt{W}}{\phi} = \frac{2 \dot{M}}{\phi \sqrt{W}} \quad (\text{I.86})$$

avec  $\dot{M}$  (kg/s) le débit massique de solide égal à  $\rho_{app} * Q_{alim}$  avec  $\rho_{app}$  la masse volumique apparente des granulés (kg/m<sup>3</sup>).

La longueur de la zone de fusion croît proportionnellement au débit. Afin de diminuer la longueur de la zone de fusion à débit donné, la profondeur du chenal diminue le long de la vis ; il s'agit donc d'une zone de compression. Si la profondeur du chenal varie de  $H_a$  en alimentation à  $H_p$  en zone de pompage sur une longueur  $Z_c$  de la zone de compression, on obtient :

$$H(z) = H_a - Az \quad \text{avec} \quad A = \frac{H_a - H_p}{Z_c} \quad (\text{I.87})$$

Ainsi, la profondeur du chenal diminue le long de la vis et donc la longueur de la zone de fusion devient :

$$Z_f = Z_f(0) \left[1 - \frac{A}{4H_a} Z_f(0)\right] \quad (\text{I.88})$$

avec  $Z_f(0)$  la longueur de la zone de fusion dans le cas d'une vis sans compression.

#### I.4.1.3.4 CONCLUSION SUR LA FUSION DANS L'EXTRUDEUSE

L'intérêt essentiel du processus de fusion qui vient d'être décrit est double :

- d'une part, la fusion est efficace car elle se réalise sur une couche mince, continuellement renouvelée. La seule conduction exigerait des temps de séjour prohibitifs de la matière dans l'extrudeuse ;
- d'autre part, le fait que le polymère forme dans la machine un solide hélicoïdal d'un seul tenant est favorable à l'élimination de l'air ou des gaz dissous. Ceux-ci, en effet, peuvent remonter vers la trémie à travers la porosité du solide.

La modélisation que nous avons présentée a permis de mettre en évidence l'influence d'un certain nombre de paramètres sur l'efficacité du procédé :

- le jeu entre l'arête de filet et le fourreau : quand l'usure de la vis augmente, non seulement la fusion démarre plus tard, mais le débit de fusion diminue et, de plus, le processus même peut être modifié ; une extrudeuse fonctionnant correctement pourra donner, du jour au lendemain, de nombreux « infondus » simplement parce que le mécanisme de fusion par poche liquide ne pourra plus se développer au-delà d'un certain niveau d'usure ;
- la pente de la vis : les vis à compression courte et celles à compression longue peuvent ne pas donner lieu au même processus de fusion ;
- le nombre de Brinkman : pour des valeurs élevées (c'est-à-dire une dissipation d'énergie au contact du fourreau très importante devant la conduction), les températures atteintes dans la couche de polymère fondu au-dessus du lit solide peuvent être très importantes ; ceci explique que la corrosion des extrudeuses ne se développe pas toujours en bout de vis, où l'on pourrait attendre les températures les plus élevées, mais au niveau de la zone de fusion.

#### I.4.1.4 La zone de pompage : un écoulement dans une cavité parallélépipédique

Cette zone où l'épaisseur du chenal est de nouveau constante mais faible va permettre de finir la mise en pression du polymère et son homogénéisation. C'est cette zone qui va essentiellement déterminer les débits de matière et l'aspect du polymère en sortie. En faisant les hypothèses vues au paragraphe I.4.1.1.3 (l'écoulement a lieu dans une cavité parallélépipédique de longueur  $Z_P$ , de largeur  $W$  et de hauteur  $H_p$ ) et en ajoutant une hypothèse de fluide isotherme et newtonien, on peut alors décomposer l'écoulement en deux écoulements indépendants :

- un écoulement transversal, dans un plan perpendiculaire au chenal de la vis
- un écoulement longitudinal, le long du chenal en direction de la filière

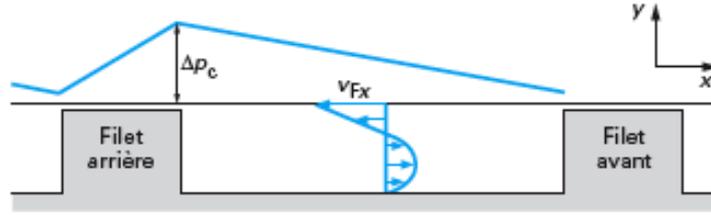
##### I.4.1.4.1 ETUDE DE L'ÉCOULEMENT TRANSVERSAL

En négligeant les fuites de matière au-dessus des sommets des filets, on peut montrer par résolution numérique des équations de Stokes que l'écoulement correspond à une recirculation totale dans un plan perpendiculaire au chenal de la vis, avec une vitesse définie (pour un fluide newtonien isotherme) par :

$$u = v_{Fx} \frac{y}{H_p^2} (3y - 2H_p) \quad (\text{I.89})$$

Le profil de vitesse en décollant est présenté sur la figure I.27.

Cet écoulement crée une mise en pression entre le filet avant et le filet arrière, définie par :

FIGURE I.27 – Profil de vitesse et de pression dans l'écoulement transversal<sup>[94]</sup>

$$\Delta P = \frac{6\eta}{H_p^2} v_{Fx} W \quad (\text{I.90})$$

## I.4.1.4.2 ETUDE DE L'ÉCOULEMENT LONGITUDINAL

Si on néglige l'existence d'un jeu entre l'arête du filet et le fourreau, c'est l'écoulement longitudinal qui détermine le débit de l'extrudeuse. L'écoulement global peut être décomposé en deux écoulements élémentaires :

**un débit de cisaillement** : il est positif et lié au mouvement d'entraînement de la vis

$$Q_c = W \frac{v_{Fz}}{2} H_p = \frac{\pi^2 D_1^2 N H_p \sin \theta \cos \theta}{2 * 60} \quad (\text{I.91})$$

avec  $W (= \pi D_1 \sin \theta)$  la largeur du chenal,  $H$  la profondeur du chenal dans la zone de pompage et  $N$  la vitesse de rotation de la vis. Ce débit est indépendant des caractéristiques de la filière. C'est le débit maximal de la zone de pompage que l'on pourrait obtenir sans filière.

**un débit de refoulement ou débit de contre-pression** : il est créé par la pression en tête de filière. C'est un débit résistant qui va diminuer le débit total.

$$Q_p = \frac{W H_p^3 \Delta P}{12\eta Z_p} = \pi D_1 H_p^3 \Delta P \frac{\sin \theta}{12\eta Z_p} \quad (\text{I.92})$$

avec  $Z_p$  la longueur de la zone de pompage et  $\Delta P$  la différence de pression créée par la filière le long de la zone de pompage.

Par ailleurs, on peut exprimer le champ de vitesse en fonction des valeurs relatives du débit de cisaillement et du débit de contre-pression (figure I.28) :

$$w = v_{Fz} \left[ \frac{y}{H_p} - 3 \frac{Q_p}{Q_c} \frac{y}{H_p} \left( 1 - \frac{y}{H_p} \right) \right] \quad (\text{I.93})$$

Si  $\frac{Q_p}{Q_c}$  est supérieur à  $1/3$ , il y a apparition d'un débit dirigé vers l'amont de l'extrudeuse. En couplant les profils longitudinaux et transversaux, on peut simuler le trajet d'une particule au sein de la zone de pompage (figure I.29).

Toutes les particules suivent une trajectoire hélicoïdale mais le pas peut être très différent selon la position initiale de la particule et le rapport  $Q_p/Q_c$ . Cela va mener à une distribution de temps de séjour à la sortie de l'extrudeuse.

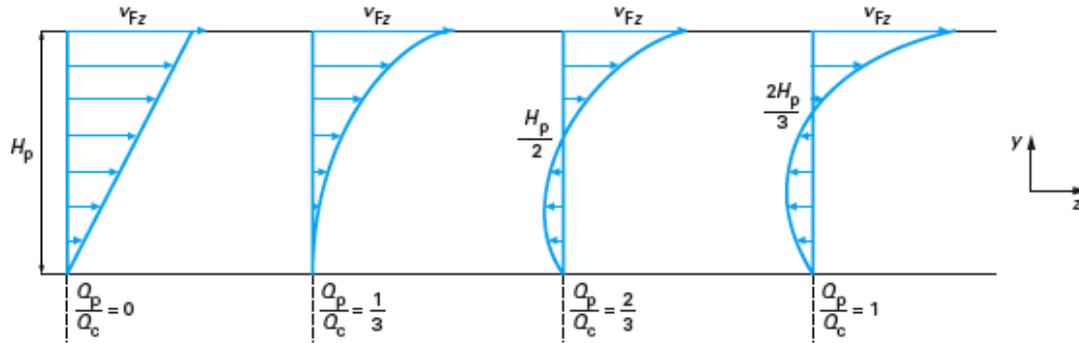


FIGURE I.28 – Evolution du profil de vitesse longitudinal en fonction des débits de cisaillement et de contre-pression<sup>[94]</sup>

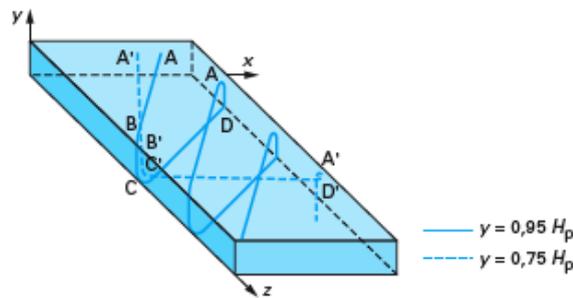


FIGURE I.29 – Trajectoire du polymère fondu dans la zone de pompage dans le cas où  $Q_P/Q_c = 2/3$ <sup>[94]</sup>

#### I.4.1.4.3 DÉBIT TOTAL ET CARACTÉRISTIQUES D'UNE EXTRUDEUSE MONOVIS

D'après ce qui a été vu précédemment, le débit total s'écrit :

$$Q_v = Q_c - Q_p = W \frac{v_{Fz}}{2} H_p - \frac{W H_p^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{Z_p} \quad (\text{I.94})$$

soit

$$\text{débit total} = \alpha N - \beta \frac{\Delta P}{\eta} \quad (\text{I.95})$$

avec

$$\alpha = \pi^2 D_1^2 H_p \sin \theta \frac{\cos \theta}{120} \quad \text{et} \quad \beta = \pi D_1 H_p^3 \frac{\sin \theta}{12 Z_p}$$

qui ne dépendent que de la géométrie de la vis (figure I.23, p 61).

Ces expressions indiquent que, pour une géométrie donnée, le débit augmente certes avec la vitesse de rotation de la vis mais diminue avec l'augmentation de la pression en entrée de filière et si la viscosité du fluide diminue ou est faible. La pression de tête peut être régulée en modifiant la filière et la viscosité doit être contrôlée en limitant l'échauffement du polymère.

La formule I.94 est valable pour un canal de largeur infinie, ou tout au moins très grande, devant l'épaisseur  $H_p$ . Lorsque cette condition n'est pas totalement remplie, il faut corriger les débits de cisaillement et de pression ou de contre-pression par des facteurs de forme  $F_c$  et  $F_p$  :

$$Q_v = F_c Q_c - F_p Q_p \quad (\text{I.96})$$

$F_c$  et  $F_p$  ne sont fonctions que du rapport  $H_p/W$ . Quand  $H_p/W < 0,6$  et dans le cas d'un comportement newtonien, on peut utiliser les expressions approchées suivantes :

$$F_c = 1 - 0,571 \frac{H_p}{W} \quad (\text{I.97})$$

$$F_p = 1 - 0,625 \frac{H_p}{W} \quad (\text{I.98})$$

Pour déterminer le point de fonctionnement, c'est-à-dire la perte de charge et le débit d'un système extrudeuse-filière en série, il est possible de tracer les courbes caractéristiques de chaque élément. Le débit est représenté en fonction de la perte de charge imposée ou inversement la perte de charge engendrée à débit imposé. Cette courbe dépend du fluide utilisé. La relation entre le débit total de l'extrudeuse,  $Q_v$ , et la perte de charge est donnée dans l'équation I.94. Pour la filière, en faisant l'hypothèse d'un polymère newtonien et isotherme, il est possible de relier le débit et la perte de charge par cette relation :

$$Q_f = K_v \Delta P \quad (\text{I.99})$$

avec  $K_v$  caractéristique de la filière, fonction de la géométrie et de la viscosité du polymère. Par exemple, pour une filière en tube :

$$Q_f = \frac{\pi(D_c/2)^4}{8L\eta} \Delta P \quad (\text{I.100})$$

Le croisement des caractéristiques de l'extrudeuse et d'une filière donnée donne alors le point de fonctionnement de l'ensemble. Sur la figure I.30, on voit ainsi qu'en utilisant une filière moins restrictive (filière 1), le débit est augmenté sans changer aucune autre condition opératoire et la perte de charge est diminuée. Une zone de pompage sera considérée comme correcte si elle est peu sensible à la pression, c'est-à-dire si la pente de sa caractéristique est faible.

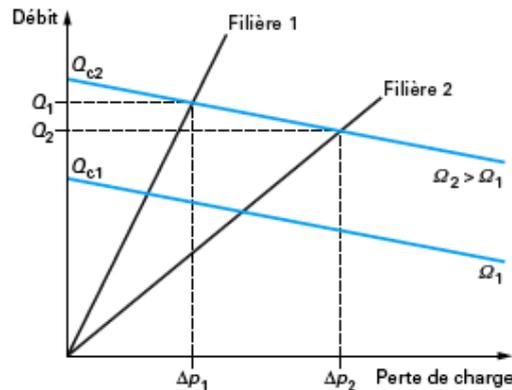


FIGURE I.30 – Détermination du débit et de la pression en tête d'extrudeuse<sup>[94]</sup>

Toutes ces expressions permettent d'estimer les ordres de grandeurs de débits et de pression.

En conclusion, pour une géométrie et un polymère donnés, il est possible de contrôler le fonctionnement du procédé en jouant sur la filière, la vitesse de rotation et la température afin d'influer sur la viscosité.

### I.4.2 L'extrusion bi-vis

En plus des monovis comportant une seule vis dans un fourreau cylindrique, l'autre grande catégorie d'extrudeuses sont les extrudeuses bi-vis comportant deux vis dans un fourreau en forme de huit allongé. Ces extrudeuses permettent une fusion très rapide des granulés, ont une meilleure capacité de mélange et de pompage et assurent un meilleur transport de la matière, même à faible vitesse, tout en générant peu d'auto-échauffement. Par ailleurs, une bi-vis peut fonctionner en remplissage partiel, contrairement à une monovis. Un comparatif de ces deux types d'extrudeuses est rappelé sur le tableau I.9<sup>[5]</sup>.

Tableau I.9 – Comparaison des configurations monovis et bi-vis<sup>[5]</sup>

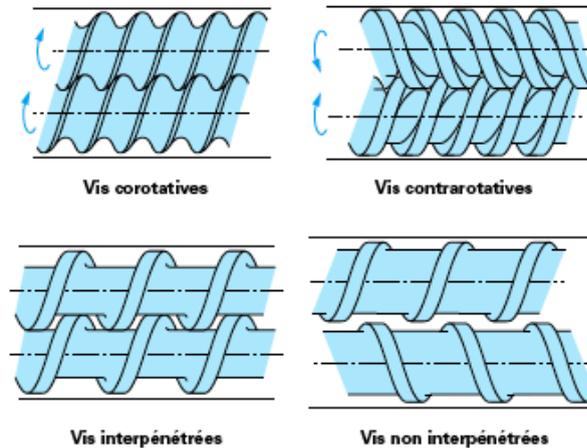
| Caractéristiques                          | Monovis   | Bi-vis  |
|---|---|---|
| Type d'écoulement                         | Frottement  | Transport   |
| Temps de résidence                        | Moyen   | Faible  |
| Distribution des temps de résidence       | Large   | Serrée  |
| Impact de la contre-pression dur le débit | Important   | Faible  |
| Cisaillement au contact de la vis         | Important (Utile pour les polymères stables en température) | Faible (Utile pour les polymères thermosensibles) |
| Mélange                                   | Faible à moyen  | Important   |
| Auto-échauffement                         | Important (adiabatique en conditions extrêmes)              | Faible (chauffage par le fourreau)                |
| Vitesse de rotation maximale de la vis    | Importante (limitée par la fusion)                          | Moyenne (limite le débit sortant)                 |
| Construction mécanique                    | Dispositif robuste et simple                                | Dispositif compliqué                              |
| Coût de l'installation                    | Moyen   | Important   |

Il ressort de ce tableau que les extrudeuses bi-vis sont globalement plus performantes mais aussi plus chères et plus compliquées à mettre en oeuvre. Il existe plusieurs types d'extrudeuses bi-vis, classifiées le plus souvent selon le fonctionnement des vis :

- si les axes des deux vis sont parallèles, les vis sont dites parallèles ; sinon elles sont coniques.
- le système bi-vis est dit co-rotatif si les deux vis tournent dans le même sens, sinon le système est dit contrarotatif.
- les vis sont dites interpénétrées si le filet de l'une pénètre à l'intérieur du chenal de l'autre, de façon partielle ou totale.
- les profils sont dits conjugués ou autonettoyants si les filets des deux vis sont en contact constant.

Les systèmes les plus classiques sont présentés sur la figure I.31.

Le système sera choisi en fonction de l'application et du polymère voulu. En extrusion de thermoplastiques, les bi-vis sont essentiellement utilisées dans des opérations de compoundages (ajout de charges, mélanges de polymères, etc). C'est la configuration co-rotative interpénétrée qui est alors la plus utilisée. La matière se déplace continûment indépendamment de la pression appliquée. Une autre application importante est l'extrusion du PVC qui nécessite une attention particulière afin de ne pas générer d'autoéchauffement. C'est le plus souvent des extrudeuses contra-rotatives qui sont utilisées.

FIGURE I.31 – Les principales configurations d'extrudeuses bi-vis<sup>[97]</sup>

Le tableau I.10 récapitule les points forts de chaque configuration.

Tableau I.10 – Principales caractéristiques fonctionnelles des extrudeuses bi-vis<sup>[97]</sup>

| Caractéristiques        | Type d'extrudeuse           |                                 |                            |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
|                         | corotative<br>interpénétrée | contrarotative<br>interpénétrée | contrarotative<br>tangente |
| Débit                   | ++                          | +                               | ++                         |
| Convoyage               | 0                           | ++                              | -                          |
| Vitesse de rotation     | ++                          | 0                               | ++                         |
| Capacité de pompage     | 0                           | ++                              | -                          |
| Caractère autonettoyant | ++                          | +                               | -                          |
| Largeur de DTS          | 0                           | ++                              | 0                          |
| Mélange distributif     | ++                          | +                               | ++                         |
| Mélange dispersif       | ++                          | 0                               | -                          |

++ : très bon, + : bon, 0 : moyen, - : faible

Les zones de fonctionnement décrites dans les extrudeuses monovis vont se retrouver dans les bi-vis mais avec des mécanismes différents. Ainsi le convoyage solide se fait par déplacement des vis et non plus sous l'effet des forces de frottements. Cela rend possible l'extrusion de matériau fortement lubrifiés tels que certains PVC qui glissent en extrusion monovis et des matériaux qui collent à la vis et engendrent des blocages en monovis. Ce système permet aussi de découpler le débit d'alimentation de la vitesse de vis, l'extrudeuse pouvant fonctionner sous-alimentée.

La fusion, quant à elle, va être beaucoup plus rapide qu'en monovis, sans phénomène de poche liquide. Les granulés vont commencer à fondre au contact du fourreau puis vont être déformés au passage entre les deux vis dans lequel du polymère fondu va s'infiltrer également. Ces déformations engendrent des frottements intergranulaires importants qui vont conduire à une augmentation rapide de la température et donc à une fusion rapide.

La masse liquide sera ensuite entraînée par la rotation des vis. La capacité d'une extrudeuse bi-vis dépend peu de la nature du polymère et n'est quasiment pas influencée par un débit de contre-pression.

La complexité géométrique d'une extrudeuse bi-vis rend la modélisation des écoulements plus compliqués qu'en monovis et ces phénomènes ne seront pas décrits ici, les travaux présentés ayant été réalisés avec une extrudeuse monovis.

Après la maîtrise du procédé d'extrusion, il est important dans l'objectif de cette thèse de maîtriser le mélange du CO<sub>2</sub> dans le polymère afin de bénéficier au mieux des propriétés du CO<sub>2</sub> supercritique.

## I.5 Mélange CO<sub>2</sub>/polymère par extrusion

### I.5.1 Objectif

La mise en œuvre de polymères thermoplastiques, souvent très visqueux, nécessite la plupart du temps l'utilisation d'une extrudeuse. L'incorporation de gaz ou de fluides supercritiques dans ces polymères en continu se fait donc en général via cet outil auquel peuvent être ajoutés d'autres équipements de mélange. L'extrudeuse utilisée peut être monovis ou bi-vis. Les procédés recensés ici visent à la production de mousses de polymère. En effet, cette application a fait l'objet de nombreuses recherches et possède une problématique commune à celle de ce travail de thèse, à savoir la bonne incorporation de CO<sub>2</sub> supercritique (CO<sub>2</sub> sc) dans un polymère fondu. Dans la problématique de formations de mousses, le but est d'obtenir en sortie un mélange monophasique au niveau de la filière, tout en évitant des remontées de gaz vers la trémie. La quantité de gaz ajouté est toujours inférieure à la solubilité maximale.

L'efficacité du mélange peut être estimée en aval sur les extrudats grâce à des photos MEB. La densité de cellules peut alors être utilisée comme critère quantitatif<sup>[98]</sup> et l'homogénéité des mousses obtenues comme critère qualitatif du mélange CO<sub>2</sub>-polymère.

### I.5.2 Procédé et montage

La plupart des chercheurs insistent sur la nécessité de découpler les étapes du procédé. Ainsi, le montage est découpé en plusieurs segments de natures différentes en fonction des auteurs. Le premier segment permet la plastification du polymère et une mise en pression afin d'éviter les remontées de CO<sub>2</sub> vers la trémie. Le CO<sub>2</sub> est introduit dans le deuxième segment, où le mélange commence. Généralement, la pression dans ce segment ne doit pas être trop élevée, toujours pour éviter les remontées de CO<sub>2</sub> vers la trémie. La troisième partie permet la dissolution complète du gaz, grâce à la montée en pression qui s'y déroule et à une instrumentation spécifique au mélange.

#### I.5.2.1 La plastification

Le premier segment correspond à la première partie de l'extrudeuse<sup>[99–105]</sup> ou à une extrudeuse distincte<sup>[106]</sup>. Le design de la ou des vis peut être optimisé en fonction du polymère et des objectifs de chaque zone.

### I.5.2.2 La dissolution et le mélange dans l'extrudeuse

#### I.5.2.2.1 EXTRUDEUSES MONOVIS

Les extrudeuses monovis n'étant pas optimisées pour le mélange, différents systèmes ont été créés pour améliorer celui-ci, sans passer à une extrudeuse bi-vis afin de conserver les avantages d'une monovis (faible coût et simplicité d'utilisation). Il existe deux types de mélanges principaux : le mélange distributif et le mélange dispersif<sup>[107]</sup>. Le premier nécessite peu de forces de cisaillement et s'applique aux mélanges de liquides de densité proches. Il consiste à améliorer la dispersion des gouttes dans le mélange. Le mélange dispersif nécessite plus d'énergie et s'applique essentiellement aux mélanges de composés solides pour casser les agglomérats ou des gouttes de haute viscosité. Il peut aussi s'appliquer aux mélange de gaz dans le polymère car la différence de densité entre le gaz et le polymère est alors très élevée. Un mélange dispersif sera toujours distributif mais l'inverse n'est pas vrai. Le mélange dispersif sera plus efficace à basse température car le polymère est alors plus visqueux ce qui augmente la contrainte subie. Le mélange distributif est plus facile à réaliser que le mélange dispersif mais les vis classiques ne sont pas toujours suffisamment efficaces, même pour le mélange distributif. Des sections de mélanges ont été développées industriellement qui viennent remplacer la dernière partie de la vis, là où le polymère est fondu, afin d'améliorer le mélange selon l'application recherchée. Les sections de mélange, distributives et dispersives, les plus classiques sont présentées sur la figure I.32. Les éléments a à f sont de nature distributive et g, h et i sont dispersifs.

Le deuxième segment du procédé correspond en général à la deuxième partie de l'extrudeuse dans laquelle le design de la vis a été optimisé pour le mélange<sup>[101]</sup> ou bien cette dernière a été remplacée par un des embouts de mélange présentés ci-après (ex : Saxton<sup>[109]</sup> ou ananas<sup>[110]</sup>).

Toute l'extrudeuse, et en particulier le profil de vis, doit donc être optimisée pour faciliter l'incorporation du CO<sub>2</sub>. Ainsi, Siripurapu *et al.*<sup>[109]</sup> ont utilisé une vis spéciale pour la fabrication de mousse de PVDF en continu à partir de CO<sub>2</sub> sc. Dans la zone d'alimentation, les filets sont rapprochés et le chenal profond afin de permettre une fonte rapide des granulés. Le chenal devient ensuite plus étroit à l'approche de la zone d'injection afin d'augmenter la pression et d'éviter la remontée du CO<sub>2</sub> vers la trémie. Dans la zone d'injection au contraire, les filets sont espacés et le chenal profond afin de diminuer la pression et ainsi faciliter l'injection. Ensuite les filets se resserrent et deviennent plus étroits afin de permettre la remontée en pression du mélange et ainsi faciliter la dissolution du CO<sub>2</sub>. La dernière partie de la vis est un embout de mélange de type Saxton ( cf. c) figure I.32) qui permet d'augmenter encore la pression et d'améliorer l'homogénéité du mélange.

Au contraire, un mauvais design de vis peut engendrer des complications. Ainsi, Jacob et Dey<sup>[111]</sup> ont rencontré avec ce type de montage des problèmes de larges variations de pression au cours du temps. Ces variations de pressions diminuaient avec l'ajout d'un agent de nucléation endothermique et étaient aussi notablement plus faibles avec de l'azote ou de l'argon. Ce phénomène est attribué à l'instabilité du mélange dont la compressibilité augmente lorsque le CO<sub>2</sub> est utilisé sans agent de nucléation. Le système étant plus compressible, il est alors plus sensible au changement de pression. Le système CO<sub>2</sub>/polystyrène génère de grosses bulles peu nombreuses, alors que l'argon et l'azote génèrent de nombreuses petites bulles rendant ainsi le mélange moins compressible. En effet, la pression du gaz dans la bulle est inversement proportionnelle au rayon de la bulle. L'effet de l'agent de nucléation est similaire car il tend à augmenter la nucléation et donc à susciter de nombreuses bulles plus petites. Afin de stabiliser la pression, il est aussi important de contrôler soigneusement la température de filière de façon à éviter toutes variations, ainsi que les

débites de gaz et de polymère. Un bon design de vis peut donc permettre d'éviter ce type de problème.

#### I.5.2.2.2 EXTRUDEUSES BIVIS

Plusieurs auteurs ont réalisé le mélange de CO<sub>2</sub> dans des polymères à l'aide d'une extrudeuse bi-vis.

Lee *et al.*<sup>[112]</sup> se sont notamment intéressés à cette configuration pour l'extrusion d'un mélange PE/PS à l'aide de CO<sub>2</sub> supercritique. Ils considèrent qu'un mélange monophasique ayant été obtenu à l'aide d'une extrudeuse monovis dans les travaux de Park *et al.*<sup>[99–102]</sup>, l'obtention d'un tel mélange dans une bi-vis devrait être possible, étant donné l'efficacité supérieure en mélange d'une bi-vis. Ils ont mis en évidence les points critiques pour y parvenir :

- Les fluctuations de pressions au point d'injection doivent être minimisées. Pour cela, ils recommandent l'utilisation d'éléments de vis de convoyage plutôt que des disques de malaxage.
- Le CO<sub>2</sub> injecté ne doit pas pouvoir remonter en amont de l'extrudeuse. Un bouchon doit donc être réalisé en utilisant des éléments de vis de convoyage inverse.
- La pression dans l'extrudeuse en aval de l'injection doit être assez élevée pour maintenir une bonne solubilité du CO<sub>2</sub> dans le polymère. Pour cela, la pression dans le fourreau peut être ajustée à l'aide de la résistance de la filière.
- Afin d'assurer la complète dissolution du CO<sub>2</sub>, quelques disques de malaxage ont été utilisés.

L'utilisation d'une bi-vis dans ce cas, alors que tous les travaux de Park avaient jusqu'alors été réalisés avec une monovis, se justifie par la nécessité de réaliser le mélange PE/PS. De même, Spitael et Macosko<sup>[113]</sup> ont utilisé une extrudeuse bi-vis pour réaliser l'extrusion de mousses de mélanges de polypropylènes, assistée par CO<sub>2</sub> sc. Là encore, l'extrudeuse bi-vis se justifie par la nécessité de parvenir à un mélange efficace de polymères. Ils se sont intéressés à la comparaison des monovis et des bi-vis pour ce type d'applications. Ils notent que les monovis modifiées sont plus couramment utilisées mais que les bi-vis peuvent apporter certains avantages. Notamment, l'alimentation en granulés est plus stable et la bi-vis procure un meilleur mélange tant dispersif que distributif et l'homogénéisation en température est elle aussi meilleure. Cependant, les bi-vis sont plus chères et peuvent poser des problèmes de remontée de gaz, notamment dues aux plus basses pressions opératoires généralement rencontrées. Cette difficulté est surmontée en ajoutant entre l'extrudeuse et la filière une pompe à engrenage qui permet de maintenir des pressions de travail satisfaisantes et aide à produire le large  $\Delta P$  nécessaire à la production de mousse en sortie ainsi qu'à contrôler le débit. En aval de l'injection, deux sections de mélange assurent la dissolution du CO<sub>2</sub>. Des montages similaires<sup>[114,115]</sup> ont été utilisés dans le domaine pharmaceutique. Il s'agit de disperser un actif dans une matrice polymérique et d'utiliser le CO<sub>2</sub> comme plastifiant afin de diminuer les températures de travail. Les bi-vis décrites précédemment s'appliquent bien à la dispersion d'un solide dans un polymère et les adaptations réalisées permettent un bon mélange du CO<sub>2</sub>. Huang *et al.*<sup>[116]</sup> ont aussi utilisé une extrudeuse bi-vis corotative suivie d'une pompe à engrenage pour fabriquer des membranes poreuses en polycarbonate. Cette étude fait suite à un brevet déposé par Kloetzer *et al.*<sup>[117]</sup>.

Les extrudeuses bi-vis sont réputées pour leur capacité de mélange supérieure à celle des monovis mais aussi pour leur coût d'investissement important. De plus, elles imposent un certain nombre de contraintes supplémentaires pour une amélioration de qualité de mélange gaz/polymère non démontrée. Les pressions faibles atteintes dans ce type de machine nécessitent souvent l'ajout d'une pompe à engrenage pour augmenter les pressions de travail et les débits tout en évitant les retours de mélange dans l'extrudeuse. Par ailleurs,

le design des vis doit être soigneusement réalisé afin de s'affranchir de tout retour de CO<sub>2</sub> en amont de l'injection. De plus, le réglage des systèmes d'alimentation rajoute un paramètre dans la mise au point du procédé. Enfin, il semblerait qu'il puisse être néanmoins nécessaire d'ajouter des outils de mélange supplémentaires comme des mélangeurs statiques<sup>[118]</sup> pour atteindre un bon niveau de mélange du CO<sub>2</sub> dans le polymère. Leur utilisation ne semble donc se justifier qu'en cas de nécessité de mélange d'un autre produit en plus du fluide supercritique dans le polymère mis en œuvre. Dans ce type d'application, une extrudeuse à double vis corotatives et interpénétrées est alors recommandée.

### I.5.2.3 Mélange supplémentaire par ajout d'un mélangeur statique en aval de l'extrudeuse,

La plupart des montages ajoutent un mélangeur statique à la suite des extrudeuses monovis<sup>[99-105]</sup>. Celui-ci joue le rôle de troisième segment dans lequel le mélange est intensifié et où la pression est élevée. Il se contente de diviser et de recombinaer le flux, c'est-à-dire qu'il engendre du mélange distributif en amont de la filière.

### I.5.2.4 Influence de la position et du nombre de ports d'injection

Wu *et al.*<sup>[110]</sup> se sont intéressés à la formation de la solution monophasique polymère-CO<sub>2</sub> et à la recherche des conditions optimales pour l'obtenir. Ils mesurent la quantité maximale de CO<sub>2</sub> pouvant être incorporée selon les conditions expérimentales. Ils ont ainsi étudié plusieurs positions de port d'injection (figure I.33). Ils concluent que le meilleur port est le 2 car c'est lui qui permet la plus grande stabilité en pression sans retour de CO<sub>2</sub> par la trémie, ni jet soudain par la filière. Ils ont par ailleurs étudié l'intérêt d'installer plusieurs ports espacés de 90° sur la périphérie du fourreau à la position 2. Ils ont trouvé que l'utilisation de 2 ports d'injection permettait d'augmenter la dissolution du CO<sub>2</sub> dans le polymère, en particulier à basse vitesse de rotation de vis. Ils se sont aussi intéressés à l'influence de la vitesse de vis sur la dissolution du gaz. La dissolution est meilleure à faible vitesse de rotation car les temps de séjour du CO<sub>2</sub> sont alors plus élevés.

## I.5.3 Synthèse : le mélange CO<sub>2</sub>/polymère est l'étape clé du procédé

Plusieurs équipes ont réussi à obtenir un bon mélange du CO<sub>2</sub> dans des polymères dans des procédés d'extrusion monovis. Il est à noter que l'essentiel des études porte sur du polystyrène<sup>[105,110,111,119,120]</sup>. Un bon design de vis est nécessaire afin d'éviter les remontées de CO<sub>2</sub> par la trémie ainsi qu'une fin de vis optimisée pour le mélange. Il semble cependant souvent nécessaire d'ajouter à la suite un mélangeur statique permettant d'homogénéiser correctement le mélange. Tous les procédés cités insistent sur l'intérêt de découpler chaque étape du processus. Ainsi, un premier design de vis permet de fondre et plastifier le polymère, et une deuxième partie, complétée par un mélangeur statique, permet la dispersion et la dissolution du CO<sub>2</sub>. La nécessité ou non de l'ajout du mélangeur statique peut dépendre du polymère ou des conditions opératoires, ainsi que du design de la vis. Les différentes filières et buses, non décrites dans le détail ici, permettent ensuite de réaliser la dépressurisation nécessaire à la formation de mousse. L'ajout d'une pompe à engrenage en sortie d'extrudeuse et avant le mélangeur peut être nécessaire pour permettre un meilleur contrôle du débit et des pressions générées.

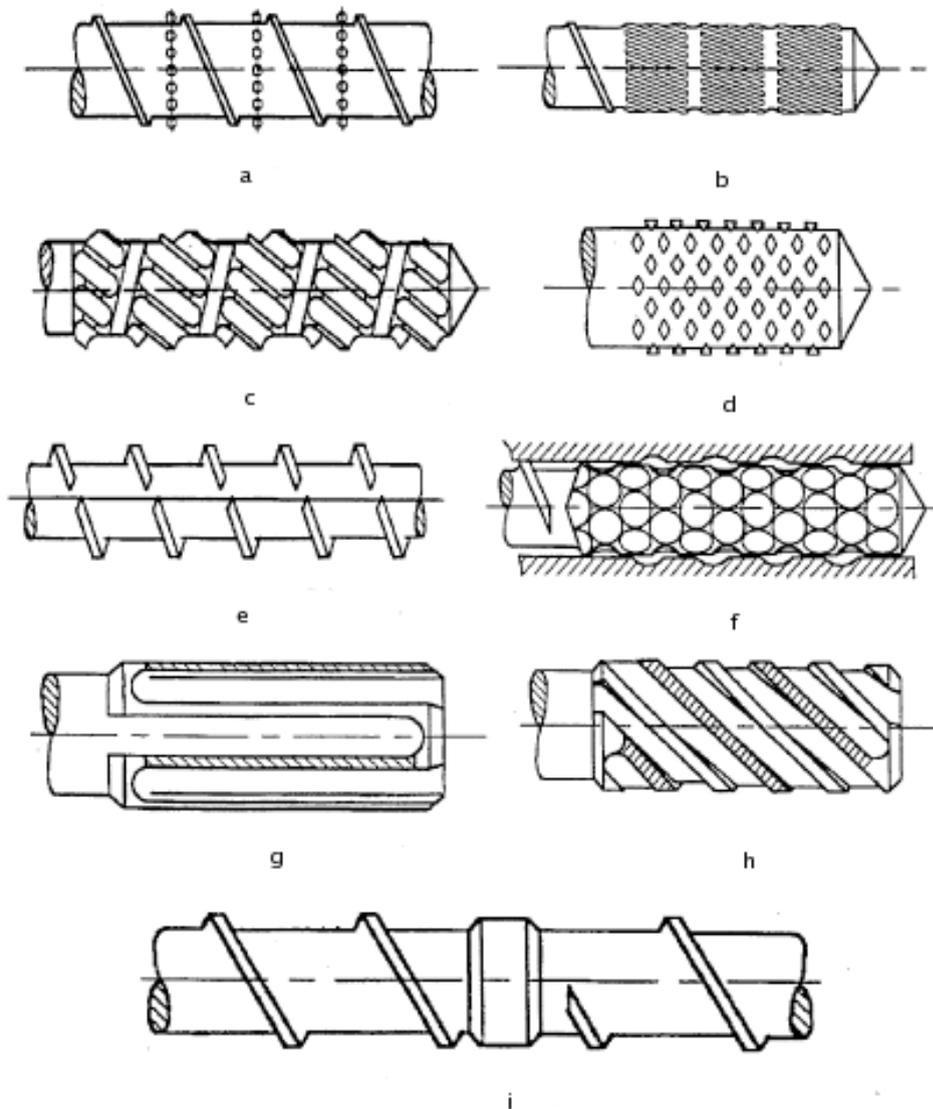


FIGURE I.32 – Quelques sections de mélanges classique dispersives et distributives pour extrudeuse monovis<sup>[108]</sup> : (a) section à picot, (b) section type Dulmage, (c) section type Saxton, (d) section type ananas, (e) section à canal, (f) section type cavité de transfert, (g) section type Maddock, (h) section type Egan, (i) section type anneau de cisaillement.

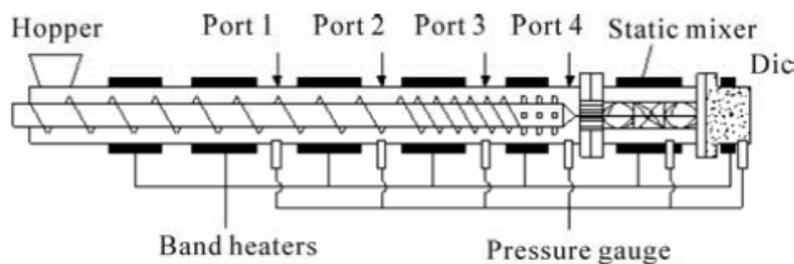


FIGURE I.33 – Schéma du montage de Wu *et al.*<sup>[110]</sup>.

## I.6 Production de particules de polymères par fluides supercritiques

Ces dernières années, de nombreux procédés de production de particules via l'utilisation de fluides supercritiques ont été développés. Ils permettent un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des particules, que ne permettent pas les procédés de broyage (notamment particules sphériques ou distributions étroites). De plus, ils ont l'avantage d'être des procédés propres car les quantités de solvants utilisés sont réduites voire nulles. Les paramètres du procédé peuvent être ajustés afin de faire varier la sur-saturation et la vitesse de nucléation, ce qui permet d'obtenir des particules de tailles et de morphologies différentes. Principalement développés pour les produits pharmaceutiques, où l'utilisation d'un solvant propre et non toxique, tel que le CO<sub>2</sub>, est particulièrement intéressante, des procédés se développent dans tous les domaines de production de poudre et notamment dans les polymères. De nombreuses revues de synthèse<sup>[37,121,122]</sup> font état du développement de ces procédés dans le domaine des polymères, notamment pour des polymères biodégradables tels que le PLA ou pour des applications d'enrobage.

Il existe trois voies principales, selon la manière dont est utilisé le FSC, c'est à dire en tant que :

- solvant
- anti-solvant
- soluté

### I.6.1 RESS : le FSC est le solvant

Le premier procédé de production de poudre par fluide supercritique, développé au milieu des années 80, est le procédé RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions). Il consiste à dissoudre un soluté dans la phase supercritique puis à le recristalliser grâce à une brusque détente à travers une buse. Le FSC redevient alors gazeux créant ainsi une chute de masse volumique ainsi qu'une chute de température, ce qui diminue fortement la solubilité du soluté permettant ainsi la formation de particules solides.

La principale limitation de ce procédé avec le dioxyde de carbone est la faible solubilité de la plupart des composés dans le CO<sub>2</sub> supercritique. Seules les molécules de petites tailles et peu polaires sont solubles. Or les polymères, ou même des molécules pharmaceutiques récentes, sont des molécules de taille importante et souvent polaires. Une des voies d'amélioration est l'utilisation d'un cosolvant qui peut grandement améliorer la solubilité d'un composé dans le CO<sub>2</sub>. Des études ont ainsi été menées sur des polymères biodégradables tels que le PLA<sup>[123-127]</sup> couplé avec des solvants comme l'acétone<sup>[123]</sup>, le chloro-difluorométhane<sup>[124]</sup> ou des solvants alcooliques<sup>[128-130]</sup>. Pour les applications d'enrobage, les polymères qui ont reçu le plus d'intérêt sont les siloxanes<sup>[131]</sup> ou les fluoropolymères<sup>[132,133]</sup> pour leur bonne solubilité dans le CO<sub>2</sub> sc.

Ce procédé ne restant applicable qu'à un nombre limité de molécules, le CO<sub>2</sub> s'est vu utilisé avantageusement dans une autre famille de procédé, les procédés anti-solvant.

### I.6.2 SAS, GAS : le FSC est l'antisolvant

La plupart des polymères sont solubles dans des solvants organiques mais peu ou pas dans le CO<sub>2</sub> sc. Les procédés antisolvants (Supercritical AntiSolvent (SAS) ou Gas AntiSolvent (GAS)) sont donc bien adaptés à ces molécules. Le solvant doit être choisi de façon à bien dissoudre le polymère et à être miscible avec le CO<sub>2</sub> sc tout en persistant le moins possible dans le solide cristallisé<sup>[134]</sup>. Le mélange solvant-polymère est pulvérisé dans du CO<sub>2</sub> sc. Le CO<sub>2</sub> diffuse alors dans le solvant, diminuant sa masse volumique et donc la solubilité du polymère dans celui-ci. Au même moment, le solvant diffuse dans la phase supercritique, augmentant la concentration du soluté organique. C'est ce transfert de masse bidirectionnel qui explique la rapide sursaturation du soluté conduisant à sa nucléation. Ce procédé a été testé sur toute la gamme de polymères tels que des amorphes (polystyrène<sup>[135]</sup>), des chaînes cristallines rigides (polyamide aromatique<sup>[136]</sup>), des semi-cristallins (polyacrylonitrile<sup>[137]</sup>) et des biopolymères (PLA, PLGA<sup>[138,139]</sup>). Ces dernières années, les recherches se sont concentrées sur les biopolymères, avec toujours le PLA/PLGA et ses dérivés<sup>[140-145]</sup>, mais aussi le PHB<sup>[146]</sup> et le PCL<sup>[142,147-149]</sup> ou les polysaccharides<sup>[126,150]</sup>.

### I.6.3 PGSS : le FSC est le soluté

Les deux procédés précédents présentent l'inconvénient de presque toujours nécessiter l'utilisation de solvants organiques en ce qui concerne les polymères. Un nouveau type de procédé utilisant le CO<sub>2</sub> s'est développé. Le procédé PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions) consiste à dissoudre un gaz sous pression dans un produit fondu. Le gaz dissous va plastifier la matrice (polymère ou lipide) et permettre ainsi sa pulvérisation. Lors de

celle-ci, la détente du gaz disperse le produit en fines gouttelettes et le refroidissement induit va provoquer la solidification rapide des particules ainsi formées.

### I.6.3.1 Des procédés aux grandes lignes communes

Qu'ils travaillent en batch ou en continu, la plupart des auteurs<sup>[151-155]</sup> ayant travaillé sur un procédé de production de particules de polymères assisté par CO<sub>2</sub> supercritique utilisent des montages similaires, comportant un certain nombre d'étapes communes présentées ci-dessous.

#### I.6.3.1.1 SYSTÈME DE FONTE ET DE PRÉMÉLANGE DU CO<sub>2</sub> DANS LE POLYMÈRE : QUELLE QUANTITÉ PEUT-ON ET DOIT-ON INTRODUIRE ?

Selon la viscosité du polymère, la fonte et la mise en oeuvre en continu peuvent s'effectuer dans un autoclave (batch ou continu) agité ou dans une extrudeuse. Le choix de l'autoclave ou de l'extrudeuse semble dépendre essentiellement de la viscosité du produit étudié. Nous avons vu dans la section I.5 qu'une extrudeuse pouvait permettre d'incorporer du CO<sub>2</sub> dans un polymère fondu dans des proportions de l'ordre de grandeur de la solubilité. Cependant, la production de particules nécessite des ratios massiques de CO<sub>2</sub>/polymère (GTP en kg/kg) importants comparativement à la production de mousse étudiée précédemment. Un GTP supérieur à 3 est évoqué par Nalawade *et al.*<sup>[153]</sup>. Weidner *et al.*<sup>[156]</sup> ont travaillé avec des ratios entre 1 et 8 et entre 2 et 10 dans un brevet de 2003<sup>[157]</sup>, tandis que Pollak *et al.*<sup>[154]</sup> utilisent des ratios de 4 à 20 pour des débits moyens de polymères de 5 kg/h. Or, lorsqu'on augmente la quantité à incorporer dans une extrudeuse, le système perd alors en stabilité et des retours de CO<sub>2</sub> vers la trémie ou des pertes de stabilité du flux peuvent être observés<sup>[153]</sup>. Par ailleurs, l'utilisation d'un simple réacteur agité pour incorporer de façon homogène de grandes quantités de gaz dans un polymère visqueux n'est pas suffisante.

La partie soluble du CO<sub>2</sub> peut donc être introduite à cette étape là mais la majorité des auteurs ajoute un ou plusieurs mélangeurs statiques en aval de leur système de fonte, pour incorporer et disperser l'excès ou la totalité du CO<sub>2</sub>. L'ajout de la totalité du CO<sub>2</sub> en aval permet de découpler davantage chaque étape du procédé.

#### I.6.3.1.2 MÉLANGEURS STATIQUES : L'INTRODUCTION DU CO<sub>2</sub> EN EXCÈS

Dans le cas de l'ajout de CO<sub>2</sub> en excès par rapport à la solubilité, pour la production de particules, l'ajout de mélangeurs statiques est encore plus essentiel que pour la production de mousses. Selon les auteurs, les polymères ou les débits utilisés, il peut d'ailleurs être nécessaire d'ajouter plusieurs mélangeurs statiques. Ainsi, Pollak *et al.*<sup>[154]</sup> considèrent que 3 mélangeurs statiques en aval de l'extrudeuse permettent d'augmenter le temps disponible pour le CO<sub>2</sub> pour se dissoudre et pour améliorer la dispersion de l'excès. Mais certains auteurs<sup>[153]</sup> obtiennent de bons résultats avec un seul mélangeur et cette configuration est ainsi utilisée dans 2 brevets<sup>[152,157]</sup>. Par ailleurs, il existe plusieurs sortes de mélangeurs statiques, les plus cités étant le simple de type Kenics et le plus élaboré SMX. Nalawade<sup>[118]</sup> a testé les deux et a considéré que le SMX était plus efficace car le produit en sortie présentait moins de mousses et plus de particules à conditions similaires. Le SMX est connu pour son fort pouvoir de mélange et de dispersion avec une distribution de temps de séjour étroite. Les mélangeurs statiques doivent être chauffés car le contrôle de la température est un paramètre important pour la réussite du procédé.

L'ajout d'une pompe à engrenage entre le système de fonte et le mélangeur statique peut être nécessaire si le mélangeur statique engendre des pertes de charges importantes ou si

le polymère ne sort pas à une pression suffisante du système de fonte. Nalawade *et al.*<sup>[153]</sup> l'utilisent ainsi pour étendre la gamme de pressions de travail utilisables.

#### I.6.3.1.3 BUSE DE PULVÉRISATION

La réussite du procédé va aussi passer par le choix d'une buse adaptée. Plusieurs auteurs utilisent des buses commerciales (cônes creux<sup>[154,157]</sup>, hydrauliques<sup>[155]</sup>) (Spraying Systems) qui nécessitent des débits de matières minimaux de quelques kg/h. Certaines de ces buses peuvent permettre un mélange supplémentaire du CO<sub>2</sub> dans le polymère juste avant l'injection. Ainsi Nalawade<sup>[118]</sup> a utilisé plusieurs buses de ce type décrites sur la figure I.34.

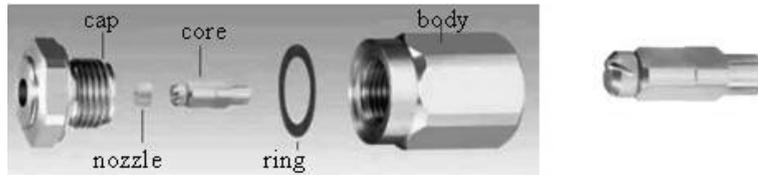


FIGURE I.34 – Système de buse complet et zoom de l'élément de mélange<sup>[118]</sup>

Hao *et al.*<sup>[158]</sup> ont travaillé en batch et ont utilisé une buse à pulvérisation intermittente (ouverture 0,2 s, fermeture 3 s) réalisée à l'aide d'une buse en cône précédée d'une vanne à boule contrôlée électroniquement.

#### I.6.3.1.4 SYSTÈME DE RÉCUPÉRATION

Les particules produites doivent être récupérées en sortie. Le système de récupération peut être assez sommaire, un simple pot de récupération<sup>[118]</sup>, ou plus élaboré afin de jouer sur la forme des particules en contrôlant la température ou la pression de sortie.

Les différents montages possibles sont repris dans le tableau I.11 et des exemples sont proposés sur les figures I.35 et I.36.

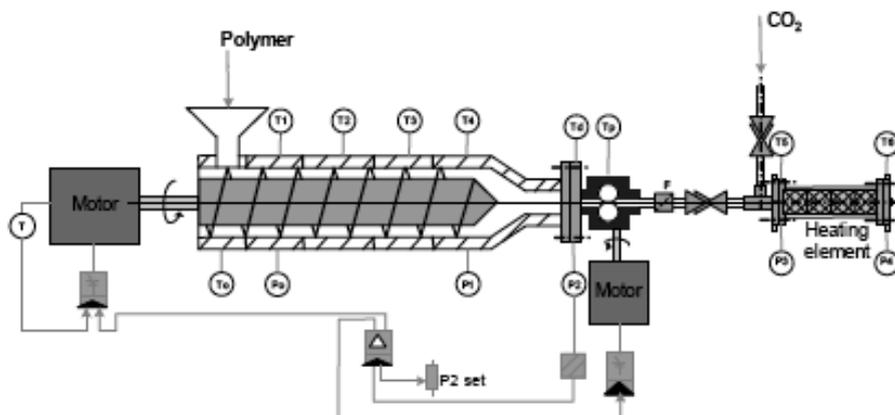
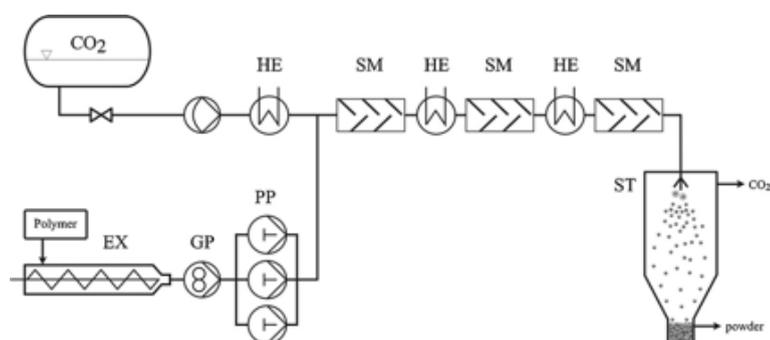


FIGURE I.35 – Schéma du 3ème montage en continu de Nalawade<sup>[118]</sup>

Tableau I.11 – Récapitulatif des montages de PGSS sur des polymères utilisés dans la littérature.

| Auteurs                                    | système de fonte                  | pompe à engrenage                        | mélangeur statique                                      | buse   | récupération des particules            |
|--|-----------------------------------|--|---|--|--|
| Mandel <sup>[155]</sup>                    | autoclave batch                   | non                                      | oui   | système multi-buses de diamètres variant entre 0,25 et 2,5 mm (Spraying Systems Co, Wheaton) | autoclave                              |
| Weidner et al <sup>[151,159]</sup>         | pilote autoclave agité en continu | non                                      | oui   | oui  | tour d'atomisation suivie d'un cyclone |
| Nalawade et al. <sup>[160]</sup>           | autoclave batch                   | non                                      | non   | vannes à boule   | pot de récupération                    |
| Nalawade <sup>[118]</sup> figure I.35      | extrudeuse bi-vis                 | oui pour travailler aux hautes pressions | oui, Kenics puis SMX (mieux)                            | plusieurs testés (photos), élément de mélange intégrés                                       | pot de récupération                    |
| Pollak et al. <sup>[154]</sup> figure I.36 | extrudeuse monovis                | oui                                      | oui, 3  | cône creux, d=0,78mm   | tour d'atomisation                     |
| Daly et Decker <sup>[152]</sup>            | extrudeuse bi-vis                 | possible                                 | oui, introduction du CO <sub>2</sub> en plusieurs sites | buse chauffée pour liquides plus visqueux, une buse avec pulvérisation assistée par air      | pot de récupération                    |

FIGURE I.36 – Schéma de l'installation PGSS de Pollak et al.<sup>[154]</sup> (HE, échangeur de chaleur, SM, mélangeur statique, EX extrudeuse, GP, pompe à engrenage, PP, pompe, ST, tour d'atomisation)

### I.6.3.2 Lien polymère/procédé

Le tableau I.12 compare les caractéristiques du polymère et les paramètres du procédé avec la poudre obtenue.

Tableau I.12 – Récapitulatif des procédés PGSS sur des polymères utilisés dans la littérature.

| Auteurs                             | Polymères et caractéristiques   | débit polymère | ratio CO <sub>2</sub> -polymère (GTP) (kg/kg) | T ( °C)     | P (bars)    | taille particules  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
|-------------------------------------|---|----------------|---|-------------|-------------|--|-----|---------------------------|-----|-------------|---------|------------|---------|---|
| Mandel <sup>[155]</sup>             | thermoplastiques (PVC, polyamide, PE, PP, ...) ou résines thermodurcissables pour des applications de revêtement (ex : polyester, époxy)  | non indiqué    | 0,25-4, typiquement 2,3                       | non indiqué | ex :193     | agglomérats de particules de type pétales et sphériques, d'environ 40 μm |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| Weidner et al. <sup>[151]</sup>     | acrylique, époxy, polyester   | non indiqué    | 0,5 - 2,0                                     | 40-100      | 60 et 220   | <40 μm   |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| Weidner et al. <sup>[156,161]</sup> | PEG 6000 ( $\bar{M}_w=6000$ g/mol, $T_f=60$ °C) <table border="1" data-bbox="359 981 622 1104"> <thead> <tr> <th>T ( °C)</th> <th><math>\eta_0</math>(mPa.s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>60</td> <td>1200</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>400</td> </tr> </tbody> </table>  | T ( °C)        | $\eta_0$ (mPa.s)                              | 60          | 1200        | 100  | 400 | jusqu'à 50 kg/h de poudre | 1-8 | environ 80  | 100-300 | 40<d<80 μm |         |   |
| T ( °C)                             | $\eta_0$ (mPa.s)  |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| 60                                  | 1200  |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| 100                                 | 400   |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| Weidner <sup>[157]</sup>            | polyuréthane dissous dans la butanone avec une viscosité résultante variant entre 100 et 300 mPa.s  | non indiqué    | 2 -10   | non indiqué | non indiqué | non indiqué  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| Nalawade et al. <sup>[160]</sup>    | PEG 6000 (94% cristallin, $T_f=59$ °C) et 10000 (92% cristallin, $T_f=65$ °C)   | batch          | batch   | 55-75       | 120-220     | 190-360 μm   |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| Nalawade <sup>[118]</sup>           | PPB ( $\bar{M}_w=7000$ g/mol, $T_g=54$ °C), <table border="1" data-bbox="359 1422 622 1585"> <thead> <tr> <th>T ( °C)</th> <th><math>\eta_0</math>(Pa.s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>90</td> <td>2965</td> </tr> <tr> <td>110</td> <td>216</td> </tr> <tr> <td>130</td> <td>24</td> </tr> </tbody> </table>  | T ( °C)        | $\eta_0$ (Pa.s)                               | 90          | 2965        | 110  | 216 | 130                       | 24  | 1 à 10 kg/h | GTP>3   | 105-140    | 130-250 | 200-500 μm                                    |
| T ( °C)                             | $\eta_0$ (Pa.s)   |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| 90                                  | 2965  |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| 110                                 | 216   |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| 130                                 | 24  |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| Pollak et al. <sup>[154]</sup>      | PBT ( $\bar{M}_w=10000-22000$ g/mol, $T_g=60$ °C, $T_f=220-230$ °C) <table border="1" data-bbox="359 1720 622 1881"> <thead> <tr> <th>T ( °C)</th> <th><math>\eta_0</math><sup>[162]</sup>(Pa.s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>230</td> <td>400</td> </tr> <tr> <td>260</td> <td>180</td> </tr> <tr> <td>290</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table> | T ( °C)        | $\eta_0$ <sup>[162]</sup> (Pa.s)              | 230         | 400         | 260  | 180 | 290                       | 100 | 5 kg/h      | 4-20    | 230-320    | 50-410  | 10<d<50 μm<br>200 < ρ < 500 kg/m <sup>3</sup> |
| T ( °C)                             | $\eta_0$ <sup>[162]</sup> (Pa.s)  |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| 230                                 | 400   |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| 260                                 | 180   |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |
| 290                                 | 100   |                |   |             |             |  |     |                           |     |             |         |            |         |   |

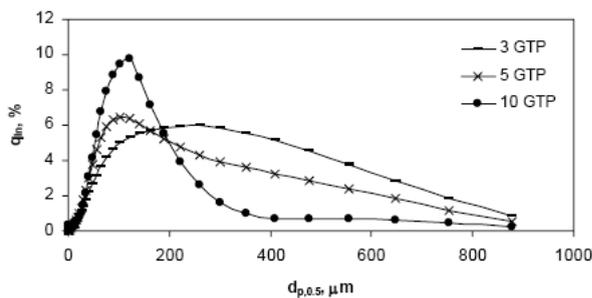
Il est donc possible de produire des particules assez fines. Mais plus un polymère est visqueux, plus il est nécessaire d'améliorer le mélange CO<sub>2</sub>/polymère pour parvenir à la production de particules, et plus les conditions de température et de pression doivent être

extrêmes. Le détail de l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des poudres obtenues est présenté dans le tableau.

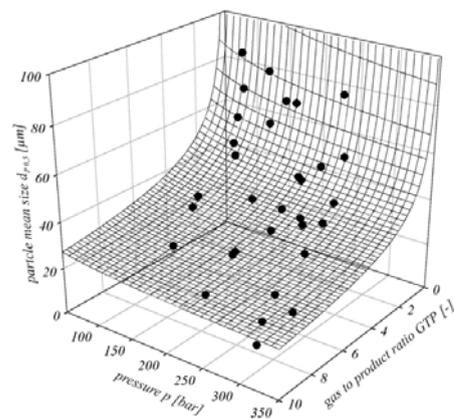
### I.6.3.3 Effet des paramètres opératoires

#### I.6.3.3.1 EFFET DU RATIO GAZ/POLYMÈRE

Nous avons parlé précédemment de la nécessité d'introduire un excès de  $\text{CO}_2$  pour parvenir à une pulvérisation. L'importance d'un fort ratio gaz/polymère est en effet mis en avant par tous les auteurs et l'augmentation de celui-ci est favorable à la production de particules fines et d'une distribution étroite. Ainsi, Nalawade<sup>[118]</sup> note que l'augmentation du ratio permet de passer de la production de mousse à la production de particules, puis à la diminution de la taille des particules produites. Cela est en accord avec les résultats de Weidner<sup>[156]</sup>. Ces deux résultats sont présentés sur la figure I.37. Cet effet est expliqué par l'augmentation du nombre de bulles de  $\text{CO}_2$  présentes dans le mélange lorsque qu'on augmente le GTP. La matière est déjà prédivisée dans l'extrudeuse et l'épaisseur de polymère saturé est alors diminuée, ce qui facilite la rupture et donc l'atomisation lors de la dépressurisation.



travaux de Nalawade<sup>[118]</sup> à 393 K et 14,5 MPa



travaux de Weidner<sup>[156]</sup>

FIGURE I.37 – Effet du ratio gaz/polymère sur la distribution de taille des particules dans les travaux de Nalawade<sup>[118]</sup> et Weidner<sup>[156]</sup>.

#### I.6.3.3.2 EFFET DE LA TEMPÉRATURE

La température intervient de plusieurs façons, parfois antagonistes, menant à une interprétation de son influence parfois délicate. Une augmentation de température va ainsi réduire la viscosité du mélange, de cisaillement et élongationnelle, ce qui va rendre plus facile la formation de particules. Par ailleurs, cette baisse de viscosité facilite également le mélange du  $\text{CO}_2$  avec le polymère et peut ainsi augmenter la quantité de  $\text{CO}_2$  dissoute dans le polymère et donc encore baisser la viscosité finale du mélange. Cependant, en augmentant la température, la solubilité baisse. C'est donc un équilibre à trouver, dépendant du polymère et du procédé, pour optimiser la viscosité du polymère. Enfin, la température va jouer un troisième rôle, lors de l'atomisation. En effet, plus le produit est chaud en sortie, plus le temps de solidification sera long, laissant ainsi aux particules formées le temps de devenir sphériques.

Ainsi, deux critères doivent être regardés pour comprendre l'influence de la température : l'influence sur la morphologie et l'influence sur la distribution de taille de particules.

a ) Influence sur la morphologie

Une augmentation de la température augmente le temps de solidification des particules à la sortie tout en diminuant la viscosité du polymère ce qui facilite la formation de particules sphériques. C'est ce qu'observent Nalawade<sup>[118]</sup> sur du PPB, mais aussi Weidner *et al.*<sup>[151]</sup> sur des résines pour le revêtement telles que des acryliques ou des systèmes polyesters-epoxy (figure I.38) ou encore avec du PEG<sup>[156]</sup>. Pollak *et al.*<sup>[154]</sup> obtiennent des résultats similaires et utilisent la densité apparente pour corrélérer la sphéricité des particules avec les paramètres opératoires. En effet, plus les particules sont sphériques, meilleur est l'empilement, ce qui conduit à une densité apparente plus élevée.

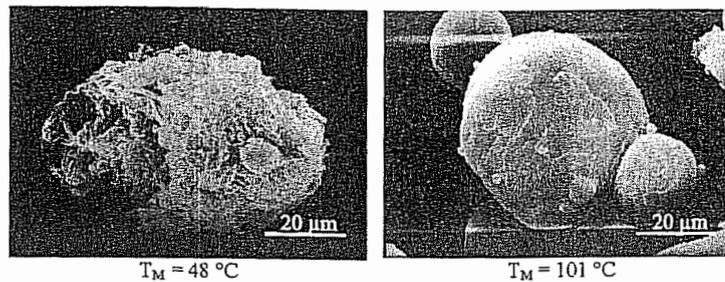
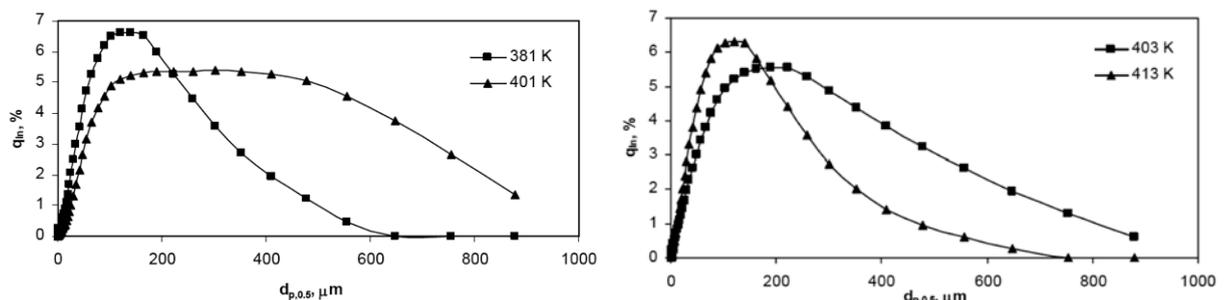


FIGURE I.38 – Effet de la température sur la morphologie des particules<sup>[151]</sup>

b ) Influence sur la distribution de taille des particules

Chez Nalawade, l'effet de la température sur la taille des particules dépend de la présence ou non d'un élément de mélange dans la buse. En absence de cet élément, une distribution de tailles de particules plus étroite est obtenue aux plus basses températures et avec une taille moyenne des particules plus faible. Inversement, en présence de l'élément de mélange, la distribution la plus étroite de tailles de particules est obtenue à plus haute température. Cela est représenté sur la figure I.39.

Weidner *et al.*<sup>[151]</sup> observent un effet de la température sur la répartition de la taille des particules similaire à celui observé par Nalawade<sup>[118]</sup> sans élément de mélange, à savoir



sans élément de mélange,  $db_{\text{buse}}=0,41\text{mm}$ ,  $GTP=5$   
et  $P \approx 24,62 \text{ MPa}$

avec élément de mélange,  $db_{\text{buse}}=0,81\text{mm}$ ,  
 $GTP=10$  et  $P \approx 18,55 \text{ MPa}$

FIGURE I.39 – Effet de la température sur la distribution de taille des particules avec différent types de buse dans les travaux de Nalawade<sup>[118]</sup>.

qu'à haute température la répartition de taille est très large avec des particules globalement plus grosses. Ils expliquent ce phénomène par la solidification rapide de la surface à basse température qui piège le CO<sub>2</sub> à l'intérieur et, lors de sa libération explosive, celui-ci produit des particules fines de tailles homogènes. Au contraire, à plus haute température, la solidification plus lente et la diffusion partielle du CO<sub>2</sub> en dehors de la particule diminuent l'effet explosif, conduisant à des particules de tailles très diverses selon la quantité de CO<sub>2</sub> restante dans chaque gouttelette. Cela est schématisé sur la figure I.40.

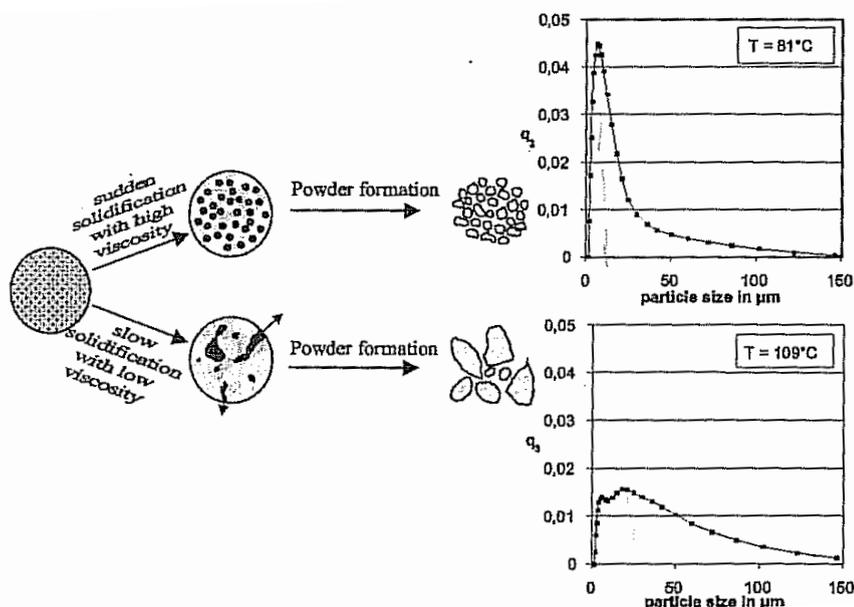


FIGURE I.40 – Effet de la température sur la morphologie dans les travaux de Weidner *et al.* [151]

#### I.6.3.3.3 EFFET DE LA PRESSION

##### a) Influence sur la morphologie

L'effet de la pression sur la morphologie des particules est fortement lié à celui de la température et dépend du polymère et de la gamme de la pression.

Une augmentation de la pression va augmenter la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le mélange et baisser la viscosité, facilitant ainsi la formation de particules sphériques. L'augmentation de la pression est aussi favorable car elle permet de combattre les forces visqueuses afin de rompre la matière et d'éviter la production de mousse. Ces effets sont observés dans les travaux de Nalawade [118] (figure I.41). Ce dernier observe qu'une augmentation de la pression est favorable à la production de particules plutôt que de mousses et que les particules sont de plus en plus sphériques aux hautes pressions. L'échelle de pression se décale selon la température de travail.

Cependant, cette augmentation de pression va aussi augmenter le refroidissement lors de la dépressurisation et accélérer la solidification, laissant ainsi moins de temps aux gouttelettes pour devenir sphériques. Cela augmente aussi l'élongation et peut donc conduire à la formation de fibres ou d'aiguilles [151]. Cet effet peut être compensé en augmentant la température, mais cela va aussi induire une baisse de la solubilité. La morphologie finale des particules va donc dépendre du bon ajustement du couple (T,P) en fonction du polymère. Des observations similaires ont été faites par Pollak *et al.* [154] qui constatent

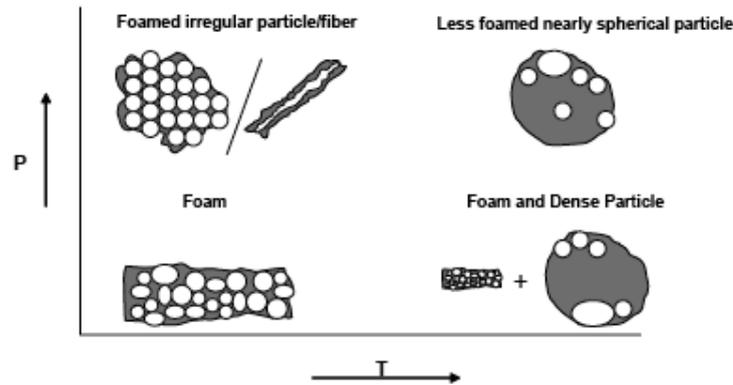


FIGURE I.41 – Effet de la température et la pression sur la forme et la morphologie dans les travaux de Nalawade<sup>[118]</sup>

qu'une pression minimale est nécessaire pour pulvériser mais qu'une trop forte pression (supérieure à 250 bars dans leur cas) crée trop de cisaillement et conduit à la production de fibres (figure I.42).

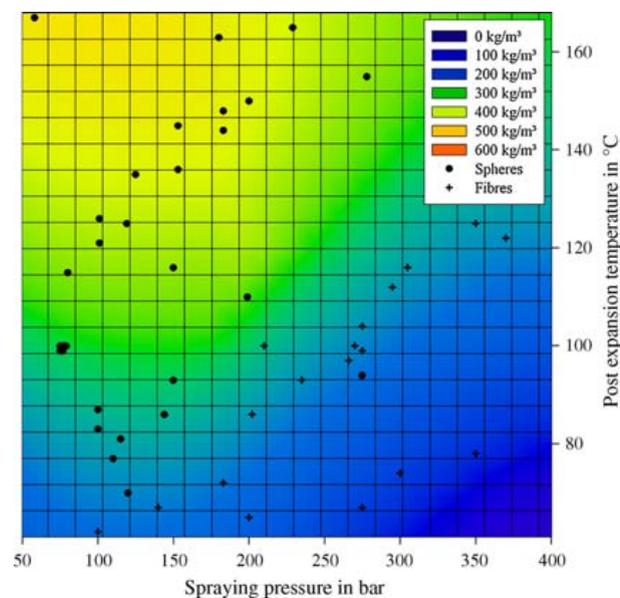


FIGURE I.42 – Densité apparente (critère de sphéricité) en fonction des conditions de pulvérisation dans les travaux de Pollak *et al.*<sup>[154]</sup>

Nous venons de parler de l'influence de la pression de pré-expansion (en amont de la filière) sur la morphologie des particules. Hao *et al.*<sup>[158]</sup> se sont intéressés à l'influence de la pression de post-expansion (en aval de la filière). Ainsi, ils ont produit des particules de PLA avec du CO<sub>2</sub> sc et dépressurisation partielle dans l'azote sous pression pour contrôler la taille. Le PLA est fondu à 35 °C sous 306 bars de CO<sub>2</sub> dans un autoclave avec agitateur hélicoïdal puis pulvérisé dans une chambre sous pression d'azote. L'azote est choisi car il plastifie peu le polymère mais il est miscible avec le CO<sub>2</sub>. Ainsi, la pression maintient le CO<sub>2</sub> dans le polymère dans les premières microsecondes, permettant la formation de sphères, puis le CO<sub>2</sub> diffuse dans l'azote et permet la solidification des particules. Cela ne fonctionne pas dans un environnement de CO<sub>2</sub>. La pression d'azote influe sur la taille et la morphologie des particules. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la plus grande des trois pressions testées : 27, 54 et 88 bars. Des mesures de rhéologie sont effectuées pour comprendre l'influence de la pression d'azote. Le couple de l'agitateur est mesuré en fonction de la

température et de la pression en  $\text{CO}_2$  puis, grâce à un étalonnage avec différents grades de PDMS, une estimation de la variation de viscosité est réalisée. Le polymère passe ainsi de 2,5 Pa.s à 88 bar à 13 Pa.s à 54 bar pour ensuite solidifier progressivement lors d'une baisse de pression supplémentaire, avec une montée asymptotique de la viscosité. À 88 bars, le polymère est donc beaucoup moins visqueux qu'à 54 bars, ce qui explique une meilleure sphéricité des particules, ainsi que des particules plus petites avec une distribution de taille plus étroite.

b ) *Influence sur la distribution de taille des particules*

Weidner *et al.* [151] relie l'influence de la pression sur la taille des particules à la solubilité. Ils relient ainsi l'augmentation de la solubilité à haute pression avec la diminution de la taille des particules ainsi que le resserrement de la distribution. Par ailleurs, à haute pression le refroidissement est plus important, évitant le grossissement des particules et l'élargissement de la distribution. Cela est visible sur la figure I.43. Ils ajoutent qu'à haut taux de  $\text{CO}_2$ , l'influence de la pression sur la taille des particules diminue.

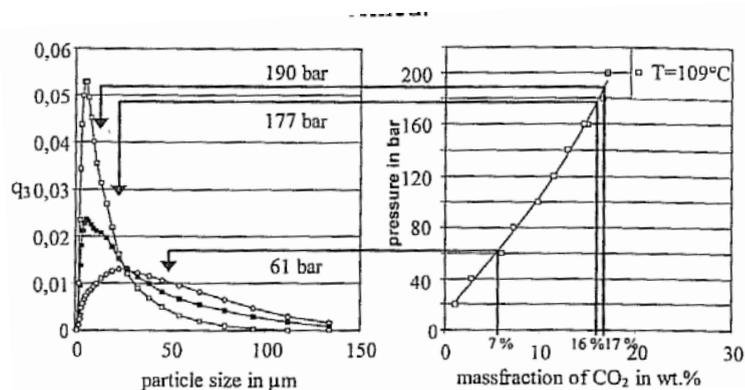


FIGURE I.43 – Effet de la pression sur la distribution de taille des particules dans les travaux de Weidner *et al.* [151].

Ces résultats sont en accord avec ceux de Nalawade [118] présentés sur la figure I.44.

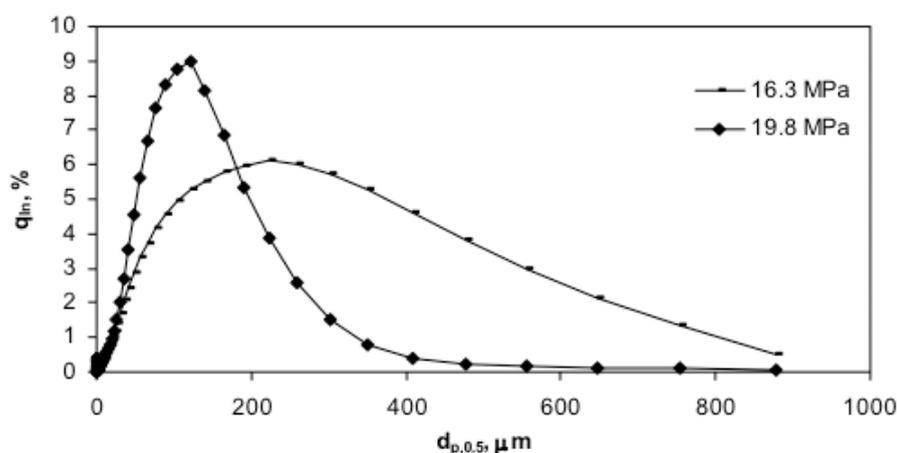


FIGURE I.44 – Effet de la pression sur la distribution de taille des particules dans les travaux de Nalawade [118].

Un résumé de l'influence de la température et de la pression sur les particules est présenté dans le tableau I.13. L'influence est très liée à la solubilité, à son impact sur la viscosité et au temps de solidification des particules. De manière générale, une température minimale de post-expansion est nécessaire et l'augmentation de celle-ci est favorable à la sphéricité. De plus, une pression minimale est elle aussi nécessaire mais une pression trop haute peut mener à la production de fibres. La morphologie finale des particules va donc dépendre du bon ajustement du couple (T,P) en fonction du polymère. Cependant, la conclusion de l'étude de ces effets est qu'il est difficile d'obtenir des particules sphériques, de petit diamètre possédant une distribution étroite car les effets sont antagonistes entre la sphéricité et la diminution de la taille des particules. Un troisième paramètre pouvant alors entrer en jeu est le diamètre de la buse.

Tableau I.13 – Influence de la température et de la pression sur la morphologie des particules et la distribution de taille de particules (DTP).

| ↗ T          |  | ↗ P  |  |
|--------------|--|--|--|
| morphologie  | DTP  | morphologie  | DTP  |
| ↗ sphéricité | ↗ largeur de la distribution et diamètre moyen | effets antagonistes :<br>– ↗ solubilité et sphéricité<br>– ↗ cisaillement ↗ fibres | ↘ largeur de la distribution et diamètre moyen |

#### I.6.3.3.4 INFLUENCE DE LA TAILLE ET DE LA FORME DE LA BUSE

À notre connaissance, le seul auteur s'étant intéressé à l'influence du type de buse et de son diamètre sur l'aspect final des particules est Nalawade<sup>[118]</sup>.

Sur le PPB, il observe qu'une augmentation du diamètre de la buse est favorable à une production de particules car cela diminue la contrainte élongationnelle. Ainsi, des pressions plus importantes sont nécessaires pour produire des particules avec un diamètre de buse plus petit. Cependant, l'inverse est observé sur le PEG, la diminution du diamètre de la buse étant alors favorable à la diminution de la taille et resserrant la distribution. Cela peut s'expliquer par la différence de viscosité des deux polymères étudiés, le PEG étant peut être moins sensible à l'élongation. De plus, les conditions de production sont très différentes, l'un en batch, l'autre en continu.

#### I.6.3.4 Modélisation du procédé

Afin d'interpréter les effets des différents paramètres sur les particules, Nalawade *et al.*<sup>[160]</sup> ont utilisé un modèle de calcul du temps de solidification en fonction des différents paramètres. Ce modèle (eq. I.101) calcule un temps moyen ( $t_{avg}$ ) nécessaire pour refroidir complètement une goutte jusqu'au point de fusion avec un changement complet de phase. Le modèle s'appuie sur quatre hypothèses principales :

- les gouttes ont une forme sphérique
- la différence de vitesse entre les gouttes et l'air dans le récipient d'atomisation est négligeable.
- l'expansion du CO<sub>2</sub> dans la goutte est instantanée à la sortie de la buse.
- pas de sous-refroidissement
- la goutte/particule ne s'écrase pas ou ne s'expande pas au cours de la solidification.

Le refroidissement est dû à l'évaporation du CO<sub>2</sub> et à la convection. Pour les polymères cristallins, il faut rajouter l'énergie de cristallisation.

$$-\rho_p V_p C_p (Tf - T_{mix}) = h_t S \Delta T_{ln} t_{avg} - \rho_p V_p \Delta H_c + \rho_p V_p \Delta H_v \left( \frac{w_{CO_2}}{1 - w_{CO_2}} \right) \quad (I.101)$$

où  $h_t, S, \Delta T_{ln}, \rho_p, V_p, C_p, T_{mix}, w_{CO_2}, \Delta H_c$  et  $\Delta H_v$  sont respectivement le coefficient de transfert de chaleur dû à la convection, la surface de la goutte, la moyenne logarithmique de la différence de température, la masse volumique du polymère, le volume de la goutte (sans le volume des pores), la chaleur spécifique du polymère, la température du mélange, la fraction massique de CO<sub>2</sub>, la chaleur de cristallisation et l'énergie de vaporisation du CO<sub>2</sub>. Le  $\Delta T_{ln}$  est calculé à partir de  $T_{mix}, T_{air}$ , et  $Tf$ . Le  $h_t$  est calculé à partir de l'équation I.102 proposée par Ranz et Marshall<sup>[163]</sup>.

$$h_t = \frac{\lambda_a}{D_d} (2 + .6 \sqrt{Re^3 Pr}) \quad (I.102)$$

où  $\lambda_a, D_d$  et  $Pr$  sont respectivement la conductivité thermique de l'air, le diamètre moyen de la goutte et le nombre de Prandtl.

Pour pouvoir appliquer ce bilan thermique, il faut vérifier qu'il n'y a pas de gradient thermique à l'intérieur de la goutte ( $N_{Bi}$ ; (Biot Number)  $\ll 1$ <sup>[164]</sup>). À partir des données du polymère et du CO<sub>2</sub>, le bilan permet de calculer le temps moyen de solidification ( $t_{avg}$ ) d'une goutte. Ce modèle a été appliqué au PEG<sup>[160]</sup> et au PPB<sup>[118]</sup>. Les résultats du PPB sont présentés sur la figure I.45. L'évolution du temps de solidification avec la pression et la température est cohérente avec les observations qualitatives données ci-dessus.

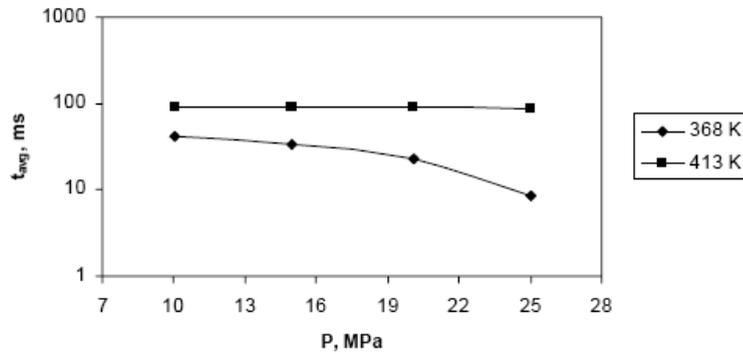


FIGURE I.45 – Calcul du temps de solidification à différentes pressions pour différents isothermes Nalawade<sup>[118]</sup>.

Les calculs de solidification ont permis de montrer l'influence du temps de solidification sur la forme des particules obtenues sur le PBB et le PEG. La solidification est plus rapide avec le PPB qu'avec le PEG en raison de l'absence d'enthalpie de cristallisation. En effet, le PEG étant fortement cristallin, la cristallisation exothermique va ralentir le refroidissement et la solidification totale des particules. En revanche, le PPB est totalement amorphe et la solidification est donc plus rapide. Cependant, cette comparaison des temps de solidification entre les deux polymères ne permet pas, à elle seule, d'interpréter les différences de formes obtenues car d'autres critères entrent en compte, notamment la viscosité très différente entre le PPB et le PEG.

Afin de représenter les particules obtenues, Kappler *et al.*<sup>[161]</sup> ont établi 3 critères de qualité de particules : le diamètre moyen, la densité apparente et un coefficient de morphologie. Ce dernier a été défini de façon qualitative afin de rendre compte de l'apparence des

poudres, 1 étant équivalent à une sphère et 0,2 à des fibres. Chaque critère a été corrélé avec les paramètres ayant été identifiés comme clés : la température de pré-expansion, la pression et le ratio gaz/polymère. Ces équations permettent de former un graphique en trois dimensions pour chaque critère de qualité en fonction des paramètres opératoires, tel que sur la partie droite de la figure I.37. Une analyse des données permet de visualiser les zones d'intérêt, tel que montré sur la figure I.46.

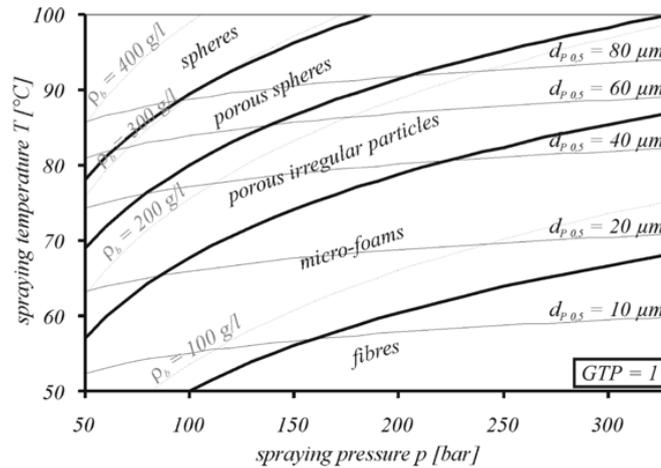


FIGURE I.46 – Courbes de diamètre moyen constant, masse volumique apparente constante et d'aires de morphologie constante (index F) en fonction de la pression et de la température de pré-expansion et du ratio gaz/polymère<sup>[161]</sup>.

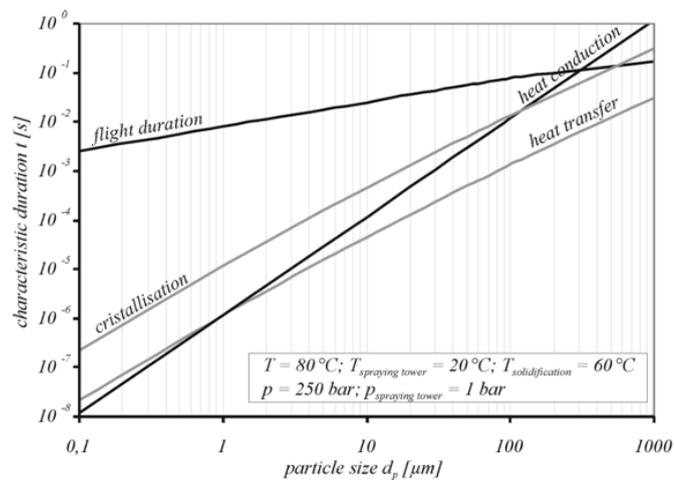


FIGURE I.47 – Calcul des temps caractéristiques du procédé de formation de particule en fonction de la taille de particule à pression et température constante<sup>[161]</sup>.

De plus, afin d'identifier les mécanismes dominants au cours de la formation de poudre, ils ont calculé un certain nombre de temps caractéristiques :

**temps caractéristique de vol** : durée de la décélération jusqu'à ce que la particule atteigne une vitesse de chute stationnaire.

**temps caractéristique de transfert de chaleur** : durée du refroidissement jusqu'à ce que la surface de la particule atteigne la température de solidification.

**temps caractéristique de transfert de chaleur par conduction** : durée du refroidissement jusqu'à ce que le centre de la particule atteigne la température de solidification.

**temps caractéristique de cristallisation** : durée de cristallisation complète de la particule.

Les différents temps caractéristiques en fonction de la taille d'une particule sont représentés sur la figure I.47. Le temps de vol peut être interprété comme un temps de séjour minimum avant d'atteindre une paroi. Tous les temps caractéristiques sont plus courts que ce temps de vol, sauf pour les diamètres supérieurs à  $300 \mu m$ , ce qui signifie que pour les petites particules la solidification est plus rapide que leur temps de vol.

### I.6.3.5 Conclusion : le contrôle des paramètres opératoires déterminant pour la production de particules de polymère en continu

Cette étude bibliographique a présenté plusieurs procédés de production de particules de polymères utilisant la dissolution du  $CO_2$  supercritique. Ces procédés ont été mis en œuvre en batch ou en continu (autoclaves ou extrudeuses) et souvent avec l'ajout de mélangeurs statiques. La plupart des polymères utilisés sont des polymères relativement fluides (entre 1 à 400 Pa.s) par rapport à la gamme de viscosité classique des polymères ( $10^2$  à  $10^3$  Pa.s). L'utilisation du  $CO_2$  sc permet la chute de viscosité avant détente et donc une meilleure pulvérisation. Cependant, lors de la détente, la solubilité du  $CO_2$  dans le polymère diminue pour finalement devenir pratiquement nulle après détente. Ceci est un avantage car on obtient un produit pur mais cela peut poser des problèmes de forme des particules obtenues. En effet, en fonction de la cinétique avec laquelle le polymère pulvérisé retrouve sa viscosité initiale, il est possible de produire des fibres ou de la mousse plutôt que des sphères. Diverses solutions ont été étudiées pour contrôler cette cinétique et parvenir à la formation de sphères, comme l'augmentation de la température pre-expansion ou post-expansion ou le recours à une détente partielle dans un gaz inerte. Un autre point relevé dans toutes les études présentées est l'important ratio de  $CO_2$ /polymère nécessaire pour parvenir à une pulvérisation.

## I.7 Conclusion : les défis à relever

L'application visée dans ce projet est l'obtention de particules à partir d'un polymère fondu et ce, par un procédé continu. Le défi principal provient de la viscosité élevée du polymère fondu comparé à la gamme de produits traditionnellement pulvérisés. Le polymère utilisé est un PA 11 d'un grade de faible viscosité pour ce type de polymères. Cette viscosité sera encore réduite grâce à l'ajout de  $CO_2$ , au delà de la solubilité, et la détermination d'une température et pression adéquate seront à déterminer. Par ailleurs, l'ajout d'un excès de  $CO_2$  sera sûrement nécessaire pour parvenir à une pulvérisation. D'après cette étude, l'équipement le plus approprié semble être une extrudeuse monovis. Celle-ci devra être équipée d'un élément de mélange sur la vis et éventuellement suivie d'un mélangeur statique. L'incorporation, la dissolution et la dispersion de l'excès tout en maintenant un procédé stable seront les clés de la réussite du procédé. L'identification d'une zone adéquate de température et pression pour l'obtention de particules sera facilitée par la compréhension du comportement du mélange binaire  $CO_2$ -PA 11. Le chapitre suivant sera donc consacré à l'approfondissement des connaissances sur le polymère lui-même et sur son affinité avec le  $CO_2$ .



## Chapitre II

# Caractérisation du polymère étudié et du mélange binaire avec le CO<sub>2</sub>

*“En science, la phrase la plus excitante que l’on peut entendre, celle qui annonce des nouvelles découvertes, ce n’est pas “Eureka” mais c’est “drôle”. ” [Isaac Asimov]*

## II.1 Propriétés du matériau polymère utilisé : le polyamide 11

### II.1.1 Présentation du polymère

Le polymère étudié est le polyamide 11 dont le nom commercial est Rilsan<sup>®</sup> (Arkema).

C'est un polymère bio-sourcé synthétisé par polycondensation à partir de l'acide amino undécanoïque issu de l'huile de ricin. Le groupement amine réagit sur le groupement carboxyle pour former la liaison amide en libérant une molécule d'eau (figure II.1). Cette réaction est réversible et est régie par un équilibre thermodynamique et cinétique. La constante d'équilibre de la réaction,  $K$ , est donnée par l'équation II.1. La formation du polymère est exothermique, mais il n'y a pas unanimité sur les estimations publiées de  $-\Delta H_a$ . Une valeur dans la gamme 25-29 kJ/mol est plébiscitée, avec une limite haute entre 42 et 46 kJ/mol<sup>[165]</sup>. Ainsi, selon la pression de vapeur d'eau et la température, l'indice de polymérisation peut évoluer. C'est pourquoi, il est recommandé par le fournisseur de sécher 8 h à 80 °C sous vide le polymère avant toute mesure ou utilisation. Par ailleurs, ce polymère est sensible à l'oxydation et toute mesure à température élevée nécessite la mise en place d'un balayage de gaz inerte.

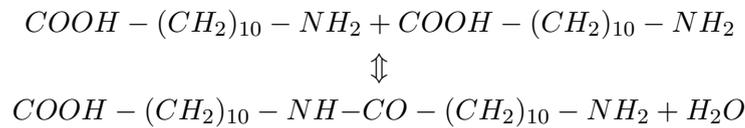


FIGURE II.1 – Réaction de polycondensation de l'acide amino undécanoïque pour former le polyamide 11.

$$K = \frac{[\text{CONH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}][\text{NH}_2]} = B \exp(-\Delta H_a/RT) \quad (\text{II.1})$$

Dans le cadre de cette thèse, deux grades différents de polymères ont été utilisés : le BMNO et le BMFO. Dans la nomenclature Arkema, le B signifie PA 11, le M grade pour injection-moulage, F ou N fluide ou normale concernant la viscosité et O fait référence à la couleur naturelle. Le BMFO est le grade le plus fluide de la gamme et avait été choisi pour ces raisons, afin de faciliter la production de particules, mais la production a été arrêtée par Arkema en cours de thèse. Il a donc été remplacé par la suite par du BMNO, grade plus visqueux, pour les essais d'extrusion, grands consommateurs de polymère. Les caractérisations ont été effectuées sur du BMFO, sauf mention contraire.

### II.1.2 Propriétés physico-chimiques du polyamide 11

#### II.1.2.1 Hygroscopie

L'hygroscopie du polymère à humidité ambiante contrôlée a été mesurée en DVS (Dynamic Vapor Sorption, Surface Measurement Systems Ltd UK 1996-2000). Cet appareil mesure la variation de masse dans le temps d'un échantillon soumis à une atmosphère à humidité relative contrôlée.

La courbe se trouve en annexe B, p 217. La mesure a été faite sur un échantillon broyé. Les valeurs trouvées sont donc *a priori* maximisées par rapport à celles qui seraient trouvées avec des granulés. La teneur en eau ( $m_{\text{eau}}/m_{\text{polymsec}}$ ) maximale mesurée à 25 °C à 95 % d'humidité est 1,4 %, descend à 1 % à 80 % d'humidité et 0,4 % à 50 % d'humidité.

Cependant, au-delà de 60 % d'humidité relative, l'équilibre n'est plus réellement atteint. Les phénomènes d'absorption semblent différents à partir de cette humidité relative. Le polyamide 11 est un des moins hygroscopiques des polyamides (tableau II.1). Les valeurs trouvées dans la littérature, ainsi que celles du fournisseur (figure II.2), sont plus élevées que celles mesurées à l'aide de la DVS. Cela peut provenir d'une méthode de mesure différente (non précisée dans les valeurs de la littérature) ou d'un grade différent de PA 11. La cinétique de reprise en eau à 65 % d'humidité relative a également été mesurée et se trouve en annexe B, p 217. Le polymère reprend plus de 50 % de son absorption maximale en 20 min. La cinétique d'absorption du fabricant est également fournie en annexe B.

Tableau II.1 – Comparaison de l'absorption d'eau du PA 11 et du PA 6 [166].

| Polyamide              | teneur massique en eau, % |               |
|------------------------|---------------------------|---------------|
|                        | 65 % HR                   | 99 % HR       |
| 6                      | 4,3                       | 9,5           |
| 11                     | 1,3                       | 2,8           |
| 11 (BMFO, cette thèse) | 0,73-0,88                 | 1,44 (94% HR) |

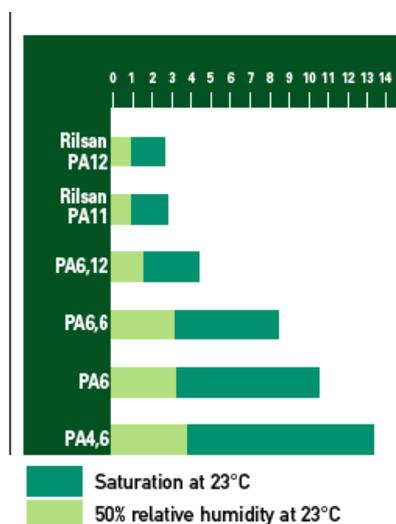


FIGURE II.2 – Taux d'absorption du Rilsan® PA11 et PA12 par rapport à d'autres polyamides par la norme ISO 62.

### II.1.2.2 Masse molaire

La  $\bar{M}_n$  du BMFO mesurée par le fournisseur par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans l'alcool benzylique est 8700 g/mol et sa  $\bar{M}_w$  est 20010 g/mol avec un indice de polydispersité de 2,3. Lors de la synthèse, de l'acide phosphorique est ajouté. Il a plusieurs rôles selon sa concentration et l'échelle de temps considérée :

- catalyseur pour la polycondensation pour les faibles teneurs (inférieures à 800 ppm),
- limiteur de chaînes pour les teneurs élevées (supérieures à 2000 ppm),
- à forte teneur et aux temps longs, il peut favoriser les réactions de réticulation entre les chaînes.

En réalité, il joue toujours tous les rôles mais, à faible teneur, seul l'effet catalyseur est perceptible et, à forte teneur, c'est le rôle de limiteur qui devient prédominant. Lorsque les temps considérés s'allongent, les phénomènes de réticulation peuvent apparaître. Dans ce grade, il y a 1,13 % en masse de  $H_3PO_4$ . C'est un taux assez important ayant pour but de limiter la polymérisation de ce grade dont la masse molaire est assez faible.

La  $\overline{M}_n$  du BMNO mesurée par la même méthode est 10000 g/mol et sa  $\overline{M}_w$  est 23000 g/mol avec un indice de polydispersité de 2,3.

### II.1.2.3 Mesure de la masse volumique

La masse volumique du solide est mesurée à partir de quelques grammes de polymère sous formes de granulés introduits dans la cellule d'un pycnomètre à hélium (Accupyc 1330, Micromeritics, USA). La cellule de 10 cm<sup>3</sup> est remplie aux deux tiers par le polymère. L'appareil remplit ensuite la cellule d'hélium gazeux, qui va occuper tout l'espace offert. Le volume étant stable et sans dérive, cela implique qu'il n'y a pas d'absorption d'hélium par le polyamide 11. Connaissant le volume total de la cellule, la mesure du volume d'hélium injecté permet de connaître le volume de l'échantillon de polymère. Connaissant sa masse, cela permet le calcul de la masse volumique de celui-ci. La mesure est effectuée 25 fois et une valeur moyenne des 25 mesures est calculée pour obtenir une masse volumique moyenne.

La valeur obtenue pour le polyamide 11 est de  $1030 \pm 4$  kg/m<sup>3</sup>.

De plus, une valeur de la masse volumique du produit fondu à 220 °C a été obtenue via la mesure de la poussée d'Archimède dans l'hélium dans une balance à suspension magnétique décrite à la section II.2.3, p 131. Cette masse volumique est de 979,3 kg/m<sup>3</sup>.

### II.1.2.4 Mesure de la conductivité thermique

Une mesure a été effectuée lors de cette thèse par la méthode du disque chaud (Hot Disk). Cette méthode consiste à imposer un flux de chaleur uniforme dans un plan séparant deux échantillons symétriques, de surfaces de contact polies et d'extension « infinie ». L'évolution en fonction de temps de la différence de température entre la sonde qui envoie le flux et la température à la surface des échantillons permet de calculer la conductivité thermique. Le matériel utilisé pour cette mesure est de marque Thermoconcept. La sonde utilisée est une sonde de type Mica, 500 K,  $\phi = 6,4$  mm, constituée d'une double spirale de Nickel de 10  $\mu$ m d'épaisseur prise en sandwich entre deux feuilles d'isolant.

Trois essais ont été réalisés, donnant une valeur moyenne de :  $\lambda = 0,363 \pm 0,011$  W/(m.K). Cette valeur est cohérente avec la littérature<sup>[167]</sup> ( $\lambda = 0,349$  W/(m.K) à 300 K avec 10 % d'incertitude).

### II.1.2.5 Etude de la cristallinité et des propriétés thermiques

#### II.1.2.5.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CRISTALLINITÉ ET LE POLYMORPHISME DU PA 11

Le polyamide 11 est un polymère semi-cristallin dont le taux de cristallinité est aux alentours de 23 %. Plusieurs formes cristallographiques ont été identifiées en diffraction à rayons X (DRX). Elles sont dues à l'établissement des liaisons hydrogènes. Il existe deux formes principales : la forme triclinique  $\alpha$  et la forme pseudo-hexagonale. Ainsi, un refroidissement lent va permettre aux chaînes de s'organiser, afin de maximiser les liaisons hydrogènes, et va conduire à la formation de la forme triclinique. Avec l'augmentation de la température ou lors d'un refroidissement plus rapide, il y a apparition d'une structure hexagonale. Ces formes possèdent des dérivés. Ainsi, il existe une phase  $\beta$  correspondant à une faible perturbation de la phase  $\alpha$  qui est rencontrée dans les échantillons possédant un très haut degré d'orientation, tels que des fibres. Trois formes pseudo-hexagonales ont été identifiées :  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\delta'$ <sup>[168]</sup>. Ces trois structures différentes peuvent être dues à différents

arrangements des groupes amides entre les chaînes adjacentes. Ces formes sont appelées pseudo-hexagonales car le réseau ne possède pas toutes les symétries d'une structure hexagonale.

La forme  $\alpha$  est caractérisée par deux pics bien définis correspondant respectivement à un espace  $d$  de 0,444 nm et 0,373 nm. Kim *et al.*<sup>[169]</sup> ont observé, en DRX combinée à une montée en température, une fusion progressive de ces deux pics correspondant à une transition de la forme  $\alpha$  vers la forme  $\delta$ . Cette transition est communément appelée dans les polyamides, transition de Brill. Pour le polyamide 11, cette transition s'effectue aux alentours de 95 °C.

En DRX, la forme  $\delta$  ne présente plus qu'un pic fin à 0,416 nm. Lorsque le polymère fondu subit une trempe rapide, il cristallise dans une forme intermédiaire parfois appelée forme smectique ou forme  $\delta'$ . Celle-ci possède un pic large vers 0,411 nm. La forme cristalline formée à partir d'une solution dans l'acide fluoroacétique correspond à la forme  $\gamma$ . Elle est stable à tout traitement thermique et nécessite une refonte pour repasser à la structure  $\alpha$ .

Lors d'analyse DSC à faible vitesse (ex : 5 °C/min), le polyamide 11 présente souvent deux pics de fusion : un petit à plus basse température et le plus important 5 à 10 °C au-dessus. Chen *et al.*<sup>[168]</sup> ont étudié l'influence de la pression sur la recristallisation du polyamide 11. À travers des études en DSC sous pression, couplées avec de la DRX en température et pression, ils ont mis en évidence un comportement différent selon que la mesure est faite en-dessous ou au-dessus de 4000 bars (tableau II.2).

À température ambiante, si le polymère a cristallisé en-dessous de 4000 bars, il contient deux formes cristallines,  $\alpha$  et  $\delta'$  qui deviennent les formes  $\delta$  et  $\delta'$  au-dessus de 95 °C. La forme  $\delta'$  correspond au pic de fusion de température la plus élevée (188 °C à pression atmosphérique) et la forme  $\delta$  au pic de température la plus basse (180 °C à pression atmosphérique). Les températures de fusion augmentent avec l'augmentation de la pression. En revanche, au-dessus de 4000 bars, la forme  $\delta'$  subit une transition vers la forme stable à la température de la mesure. Ainsi à haute pression (> 4000 bars), seule la forme  $\alpha$  est présente à température ambiante et seule la forme  $\delta$  existe à haute température (>95 °C).

Tableau II.2 – Formes cristallographiques du PA 11 en fonction des conditions de température et de pression

| P < 4000 bars                                   |   | P > 4000 bars         |                                       |
|---|---|-----------------------|---------------------------------------|
| T < 95 °C                                       | T > 95 °C                                       | T < 95 °C             | T > 95 °C                             |
| $\alpha$ (2 pics DRX),<br>$\delta'$ (1 pic DRX) | $\delta, \delta'$ (1 pic DRX,<br>fusion élevée) | $\alpha$ (2 pics DRX) | $\delta$ (1 pic DRX,<br>fusion basse) |

Selon les conditions de cristallisation, le polymère peut donc présenter des ratios différents des différentes formes cristallines possibles, pouvant conduire à des points de fusion différents et à des spectres DRX modifiés.

#### II.1.2.5.2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

##### a) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Tous les échantillons sont séchés de façon identique sous vide à 80 °C pendant 16 heures, sauf mention contraire. Entre 5 et 7 mg d'échantillons sont nécessaires pour l'analyse. Le produit est placé dans un creuset non hermétique en aluminium puis inséré dans le four de l'appareil. Un deuxième creuset vide sert de référence.

Deux appareils ont été utilisés : l'ATG DSC 111 (SETARAM, France) et TA Q200 modulée (TA Instruments, France). Le premier appareil est couplé avec une analyse thermogravimé-

trique (ATG) permettant de mesurer la perte de masse pendant le cycle de température en parallèle de la mesure calorimétrique. Cet appareil fonctionne par compensation de puissance, c'est-à-dire qu'il mesure la différence de flux absorbé par le creuset échantillon par rapport au creuset référence. Un blanc fait au préalable dans les mêmes conditions avec les deux creusets vides est soustrait au thermogramme obtenu. Le second appareil, plus récent, permet d'effectuer de la DSC modulée. Il fonctionne sur un principe différent. Ce sont les températures qui sont mesurées, celle de l'échantillon, celle du creuset de référence et une température de base du four. Les flux sont déduits des différences de températures. Cette technique ne nécessite pas de blanc.

Le thermogramme représente cette différence de flux thermique et permet d'observer les phénomènes physiques qui modifient les propriétés thermiques du matériau, dégagent ou absorbent de la chaleur. Une calibration des appareils en température est réalisée à partir de l'Indium. La calibration de la capacité calorifique ( $C_p$ ) pour la DSC modulée est faite sur du saphir. Plus de détails sur la théorie de la DSC, et notamment sur le principe de la DSC modulée, sont donnés en annexe A, p 213.

Ce que nous nommerons ensuite cycle de chauffe classique consiste à chauffer le polymère à 20 °C/min de 20 à 220 °C puis à refroidir à 20 °C/min jusqu'à 20 °C et à répéter le cycle. Les expériences différant de ce double cycle seront décrites au fur et à mesure.

La modulation peut se faire selon plusieurs paramètres (vitesse, amplitude et période) à régler selon le polymère et l'étude. Plusieurs méthodes ont été testées et la méthode retenue a été celle permettant de faire apparaître au moins 4-5 cycles de modulation dans l'événement thermique (voir annexe). La méthode retenue est la suivante : modulation de 0 à 250 °C à 2 °C/min, période 40 s, amplitude 0,21 °C en mode "heat only".

### *b ) Diffraction à rayons X (DRX)*

Les analyses de DRX ont été réalisées sur un appareil XPERT, Philips équipé d'une source en cuivre de longueur d'onde 1,54098 Å sur des échantillons broyés.

## II.1.2.5.3 RÉSULTATS

### *a ) Résultats préliminaires*

Des mesures préliminaires en DSC ont été réalisées afin de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le point de fusion ( $T_f$ ) et la température de cristallisation ( $T_c$ ). Elles ont été réalisées sur l'ATG-DSC afin de mesurer en même temps d'éventuelles pertes de masse. Les courbes se trouvent en annexe A, p 213. Deux cycles identiques sont réalisés sur chaque échantillon. Les valeurs trouvées sont reproductibles sur les deux cycles. Elles sont reportées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 – Résultats de DSC du PA 11

| $T_g$ ( °C) | $T_f$ ( °C) (onset) | $T_f$ ( °C) (pic) | $\Delta H_f$ (J/g) | $T_c$ ( °C) | $\Delta H_c$ (J/g) |
|-------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------|--------------------|
| 44          | 184                 | 192               | 52                 | 165         | 53                 |

L'enthalpie de cristallisation du polyamide 11 100 % cristallin utilisé par Rodgers<sup>[170]</sup> est de 229 J/g. Inoue<sup>[171]</sup> a calculé la valeur de 226 J/g que Gogolewski<sup>[172]</sup> trouve surestimée. Celui-ci propose une valeur de 196 J/g. Ceci permet donc d'estimer le taux de cristallinité du polyamide 11 utilisé à 23 % (calculé à partir de la valeur d'Inoue<sup>[171]</sup>).

Cette étude préliminaire a nécessité de plus amples analyses afin notamment d'identifier l'impact des conditions de mesures sur le résultat, d'identifier le pic endotherme observé vers 100 °C et de déterminer l'évolution du polymère laissé à haute température pendant plusieurs heures. En effet, des anomalies ont été détectées lors d'analyses rhéologiques qui sont développées à la section II.1.3.2, p 108.

*b ) Influence des conditions de mesures*

**Influence de la forme de l'échantillon.** Afin de faciliter les multiples analyses, les granulés de polymères ont été broyés par broyage cryogénique. La première étape a donc consisté à regarder l'impact du broyage sur deux thermogrammes réalisés dans les mêmes conditions, un sur une poudre, l'autre sur un granulé. Aucune différence notable n'a été détectée (tableau II.4). La  $T_g$  n'était pas détectable sur ces analyses. Les analyses suivantes présentées ont été réalisées sur de la poudre.

Tableau II.4 – Comparaison des valeurs caractéristiques du thermogramme du polyamide 11 en fonction de la forme de l'échantillon.

| échantillon | cycle 1       |                    |             |                |                    | cycle 2       |                    |             |                |                    |
|-------------|---------------|--------------------|-------------|----------------|--------------------|---------------|--------------------|-------------|----------------|--------------------|
|             | Tf (°C) onset | $\Delta H_f$ (J/g) | Tf (°C) pic | $T_c$ (°C) pic | $\Delta H_c$ (J/g) | Tf (°C) onset | $\Delta H_f$ (J/g) | Tf (°C) pic | $T_c$ (°C) pic | $\Delta H_c$ (J/g) |
| granulé     | 185           | 50,5               | 192         | 165            | 52,5               | 189           | 47,9               | 190         | 164            | 51,1               |
| poudre      | 182           | 53,9               | 190         | 165            | 50,7               | 189           | 55,2               | 189         | 165            | 50,4               |

**Influence de la teneur en eau.** Les mesures ont été faites sur du polyamide sec et non-sec.

Acierno et van Puyvelde<sup>[173]</sup> ont vérifié que la teneur en eau du PA 11 placé à 80 °C sous 10 mbar n'évolue plus après 12 h. Afin de déterminer l'influence de la teneur en eau et du séchage sur la fusion ou la recristallisation du polymère, une analyse en DSC a été menée sur du polymère sec et non sec dans les mêmes conditions. Le polyamide sec a été placé à l'étuve sous vide (300 mbar) à 80 °C pendant 16 h. Les résultats sont présentés dans le tableau II.5. Il en ressort que la teneur en eau n'influe pas sur le thermogramme, ni en chauffe ni en refroidissement.

Tableau II.5 – Comparaison des valeurs caractéristiques du thermogramme du polyamide 11 en fonction du séchage.

| échantillon      | cycle 1       |               |                    |             |                |                    |
|------------------|---------------|---------------|--------------------|-------------|----------------|--------------------|
|                  | Tg (°C) onset | Tf (°C) onset | $\Delta H_f$ (J/g) | Tf (°C) pic | $T_c$ (°C) pic | $\Delta H_c$ (J/g) |
| poudre sèche     | 35            | 181           | 59,4               | 190         | 153            | 51,2               |
| poudre non sèche | 41            | 181           | 59,6               | 190         | 151            | 49,6               |

## c) Analyse de l'endotherme aux alentours de 100 °C

Lors du premier cycle de chauffe, tous les thermogrammes présentent un léger pic endotherme aux alentours de 100 °C. Celui-ci pourrait, en première hypothèse, être attribué à l'évaporation d'eau résiduelle. Cependant, tous les échantillons sont séchés à l'étuve à vide une nuit à 80 °C. Plusieurs analyses DSC ont donc été conduites afin de déterminer la nature de ce pic. Un échantillon a ainsi été refroidi à -20 °C puis a subi un cycle classique et aucun pic de fusion n'a été observé aux alentours de 0 °C, alors que l'endotherme à 100 °C est bien présent. Une autre analyse a consisté à faire subir un premier cycle de chauffe à l'échantillon jusqu'à 120 °C (avant fusion), de le peser en sortie, puis de lui refaire subir les 2 cycles de chauffe classique jusqu'à 220 °C. Un léger endotherme est présent sur le cycle à 120 °C et un autre petit endotherme persiste sur le 1er cycle jusqu'à 220 °C mais légèrement décalé (pic à 127 °C). Ceci confirme que cet endotherme ne doit pas être attribué à une évaporation d'eau. De plus, le produit a été passé en analyse thermogravimétrique (figure II.3) à 2 °C/min jusqu'à 300 °C et aucun pic de perte de masse ne pouvant correspondre n'a été relevé.

En revanche, une perte de masse lente à partir de la fusion est observée qui pourrait correspondre à une dégradation lente du polymère. La perte de masse est cependant très faible et ce phénomène est donc limité. Le pic pourrait correspondre à la fonte d'un autre produit. Cependant, ce pic n'est jamais présent lors d'un deuxième cycle de chauffe, il pourrait s'être amorphisé ou réparti différemment dans le polymère de façon à ce que sa fonte ne soit plus détectable. Le monomère, l'acide undécanoïque, ne fond qu'à 184 °C. Par ailleurs, la valeur de l'enthalpie de ce pic est plus importante dans l'analyse à 2 °C/min que dans celles à 20 °C/min (environ 4 J/g à 20 °C/min, entre 16 et 20 J/g à 2 °C/min). Or, la vitesse de chauffe ne doit influencer que la position du pic et non son aire.

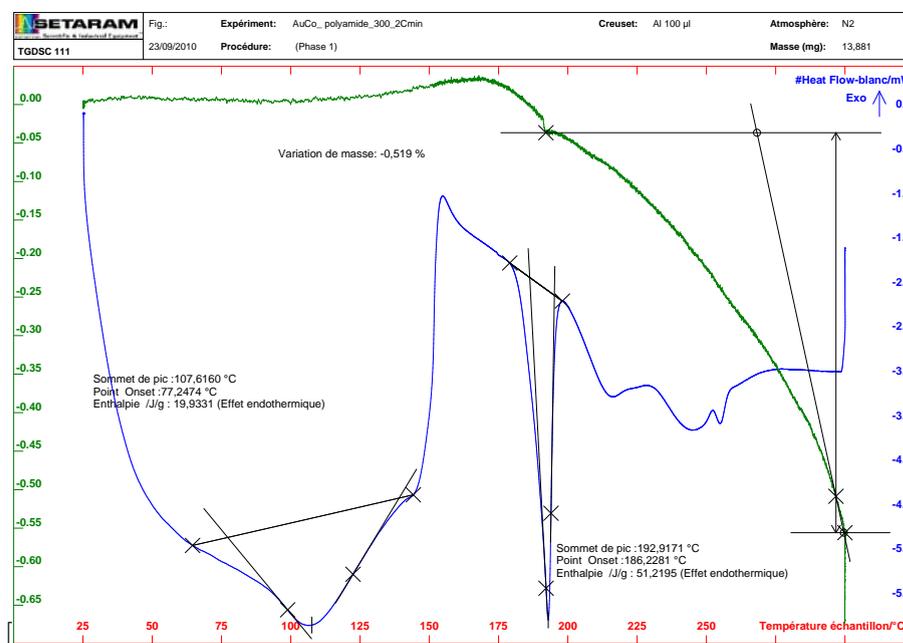


FIGURE II.3 – Analyse thermogravimétrique du PA 11 séché à 2 °C/min

Ce pic ne semble donc pas pouvoir être attribué à des phénomènes classiques d'évaporation ou de fusion et pourrait être du à la transition  $\alpha - \delta$  identifiée dans la littérature (voir partie II.1.2.5.1). Ceci expliquerait sa sensibilité à la vitesse de chauffe et son décalage lors de l'essai avec un cycle à 120 °C avant le cycle classique. Il pourrait aussi corres-

pondre à une organisation de la phase amorphe due au recuit à 80 °C lors du séchage du polymère. En effet, Gaudefroy<sup>[174]</sup> a identifié l'apparition d'endotherme 15 °C au-dessus de la température de recuit. Ils ont effectué des recuits à 80 °C donnant lieu à des endothermes similaires à ceux observés dans cette étude. Le pic correspondrait à la « fusion » de l'organisation d'une partie de la phase amorphe lors du recuit.

Pour confirmer la modification cristalline, des analyses DRX ont été conduites à différentes températures dans la zone d'intérêt. La figure II.4 montre l'évolution du pic principal à différentes températures. Il est notable que le pic s'affine avec la température et une analyse plus fine permet de déterminer qu'il passe en réalité de deux pics à un seul. Cela confirme la transition cristalline dans cette zone de température, expliquant ainsi l'endotherme observé sur la courbe DSC. La transition  $\alpha - \delta$  correspond bien au passage de 2 pics à un seul (tableau II.6). Cependant, les positions observées ne correspondent pas à celles de la littérature. Cela pourrait provenir du manque de définition du double pic dans nos analyses.

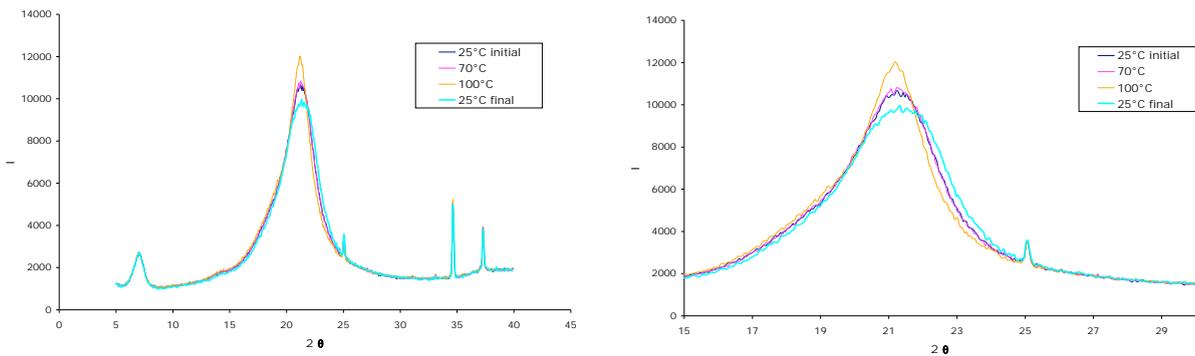


FIGURE II.4 – Superposition des spectres DRX d'échantillons de PA 11 à différentes températures avec zoom sur le pic principal.

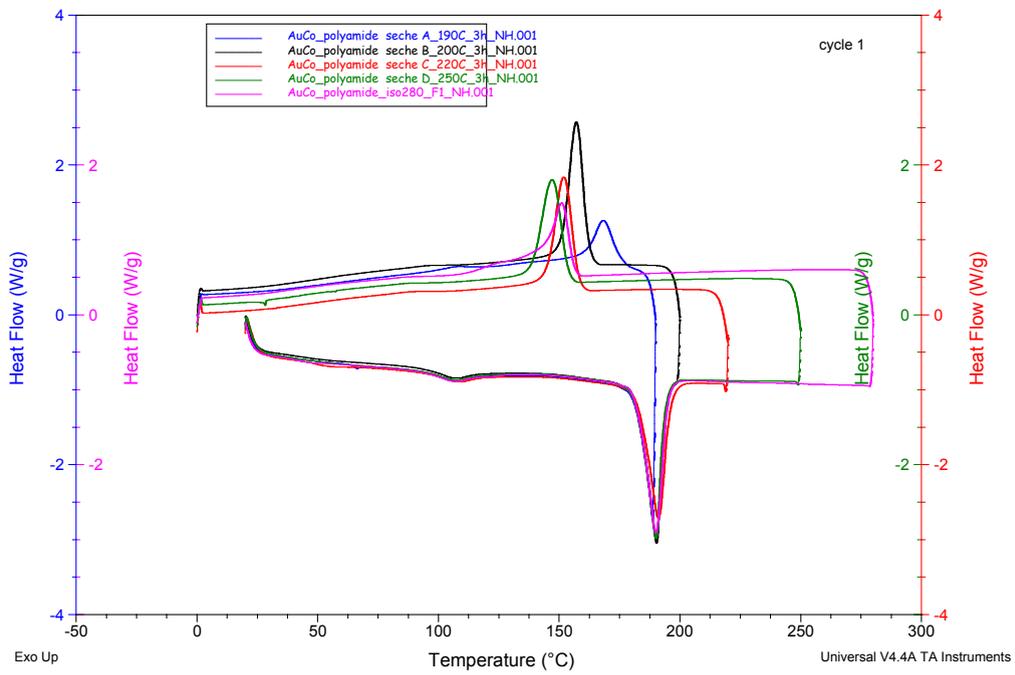
Tableau II.6 – Position des pics principaux du PA 11 à différentes températures

| T ( °C)    | pic 1 (nm) | pic 2 (nm) |
|------------|------------|------------|
| 25 initial | 0,424      | 0,411      |
| 70         | 0,429      | 0,417      |
| 100        | 0,419      | -          |
| 110        | 0,420      | -          |
| 25 final   | 0,424      | 0,404      |

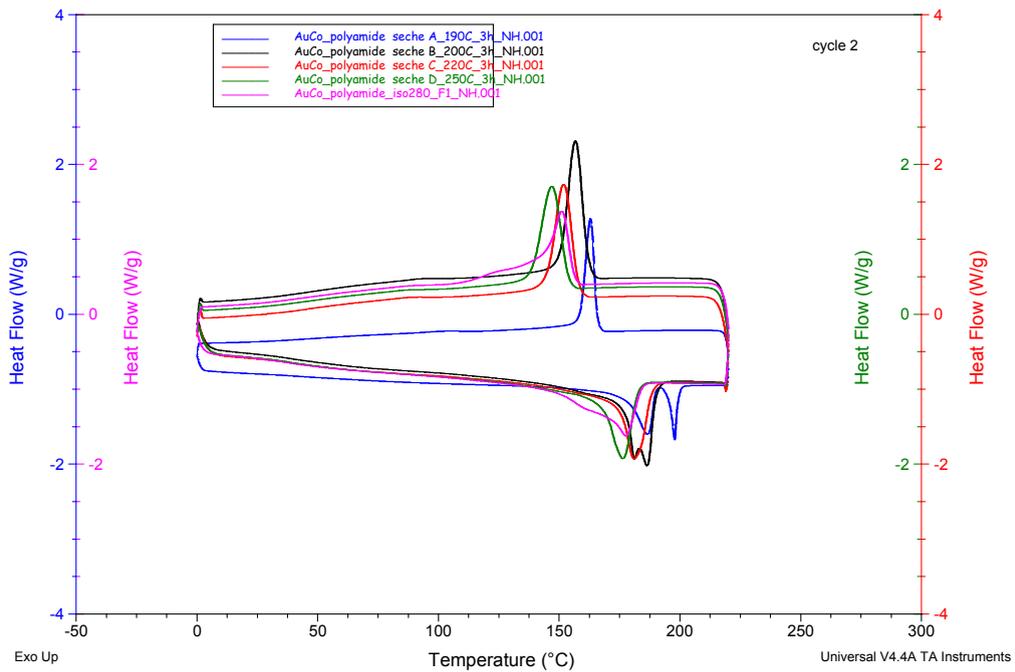
*d ) Influence d'un palier de 3h et du nombre de cycles sur le signal thermique.*

Des échantillons ont été passés en DSC à différentes températures maximales. Les échantillons ont tous subi des montées en température à vitesse identique (20 °C/min) jusqu'à une certaine température de palier. L'échantillon reste ensuite 3 h à cette température afin d'observer d'éventuels phénomènes de post-condensation ou d'autres réactions dans le temps. L'échantillon est ensuite refroidi à 20 °C/min puis subit à nouveau un cycle de chauffe/refroidissement jusqu'à 220 °C.

La première observation est qu'aucun phénomène thermique n'est observé sur les paliers de température (annexe A, p 216). Cependant, le passé thermique modifie tout de même les propriétés du matériau puisque les températures de recristallisation ainsi que de fusion au



(a) cycle 1



(b) cycle 2

FIGURE II.5 – Thermogrammes du polyamide 11 en fonction de la température de palier

deuxième passage sont modifiées (figure II.5). Cependant, si cet essai est suivi d'un 3ème et 4ème cycle, aucune modification notable des pics n'apparaît (voir annexe A, p 214).

On constate qu'avec un palier à 190 °C, le polymère n'est pas complètement fondu. Cela va créer un pic de recristallisation de la partie fondue plus petit que sur le cycle DSC classique et l'apparition de deux pics lors de la fusion du 2ème cycle, un correspondant à la partie non fondue précédemment et l'autre à la partie fondue. Il persiste un léger double pic à 200 °C. Aux températures supérieures, le polymère est complètement fondu. Plus la température de palier est haute, plus les pics de fusion et recristallisation sont décalés vers les températures basses. Seules les courbes des paliers à 280 °C ne respectent pas cet ordre : un autre phénomène entre peut-être en jeu à haute température, de la dégradation par exemple.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène :

- influence d'eau résiduelle enfermée dans le réseau cristallin (polymérisation - dépolymérisation),
- influence du type de cristallisation, passé thermique.

Une diminution de la température de fusion peut être causée par une modification de la masse molaire moyenne. Nous avons vu précédemment que la présence d'eau semble peu influencer sur les thermogrammes. Cependant, un long séjour à haute température peut potentiellement induire une dégradation ou une dépolymérisation en présence d'eau résiduelle. Néanmoins, de telles réactions devraient être observables sur le signal DSC.

L'autre hypothèse est la modification due à des structures cristallines du polymère, selon la température à laquelle il est monté. En effet, il existe de nombreuses liaisons hydrogènes entre les chaînes de polyamides qui peuvent maintenir une certaine structure à l'intérieur du polymère, même à l'état fondu. Cette structure serait plus ou moins détruite selon la température de palier, ce qui pourrait modifier la façon dont le polymère recristallise ensuite. Plusieurs formes cristallines ont été identifiées pour les polyamides 11 selon le passé thermique de l'échantillon (voir partie II.1.2.5.1). Le ratio de forme  $\delta$  et  $\delta'$  peut ainsi varier et modifier la température de cristallisation et de fusion. Cette hypothèse nécessiterait des analyses en DRX plus poussées pour être étudiée.

Par ailleurs, afin de repérer d'éventuels phénomènes cachés par la fusion, comme une évaporation ou une recristallisation, nous avons mené une étude en DSC modulée afin de décorrélérer certains phénomènes.

**DSC modulée** La DSC modulée donne deux signaux en plus du flux de chaleur total : le signal *reversing* et le signal non *reversing*. Le signal *reversing* détecte, par l'intermédiaire du changement de  $C_p$ , les phénomènes liés au changement de température telles que la fusion et la  $T_g$ . Le signal non *reversing* détecte les phénomènes liés à la cinétique de chauffe, telles que la recristallisation, les relaxations ou une partie de la fusion liée à l'enthalpie de changement d'état. La DSC modulée permet par l'intermédiaire du signal *reversing* une mesure du  $C_p$  à différentes températures (tableau II.7).

Tableau II.7 – Résultats de mesure de  $C_p$  avec la DSC modulée du PA 11

| $C_p$ à 150 °C (J/g) | $C_p$ à 230 °C (J/g) |
|----------------------|----------------------|
| 2,2                  | 2,4                  |

La figure II.6 présente les signaux obtenus sur 2 cycles de chauffe. La  $T_g$  est beaucoup plus visible sur le signal *reversing* que sur le flux total et elle est également plus visible sur le cycle 2. L'endotherme vers 100 °C est présent sur le signal non *reversing* et pas sur le signal *reversing*. Cela confirme un phénomène lié à la structure cristalline. Par ailleurs,

à l'approche de la fusion, le signal non *reversing* présente un exotherme qui pourrait correspondre à la cristallisation d'une partie de la phase amorphe. Le refroidissement rapide subi entre les deux cycles de chauffe semble avoir augmenté la quantité d'amorphe formé. En effet, la  $T_g$  est plus marquée et l'exotherme attribué à la cristallisation de l'amorphe est plus important également.

*e ) Conclusion sur l'étude thermogravimétrique-cristallographique*

Les différentes analyses thermiques, gravimétriques et de DRX semblent conclure à une modification de la forme cristalline du PA 11 selon les différents traitements thermiques. Ceci semble expliquer les variations de signal DSC en fonction de ces traitements thermiques. Cependant, aucune observation n'a permis de conclure à la présence de réaction de post-condensation ou à une dépolymérisation dans les conditions du signal DSC.

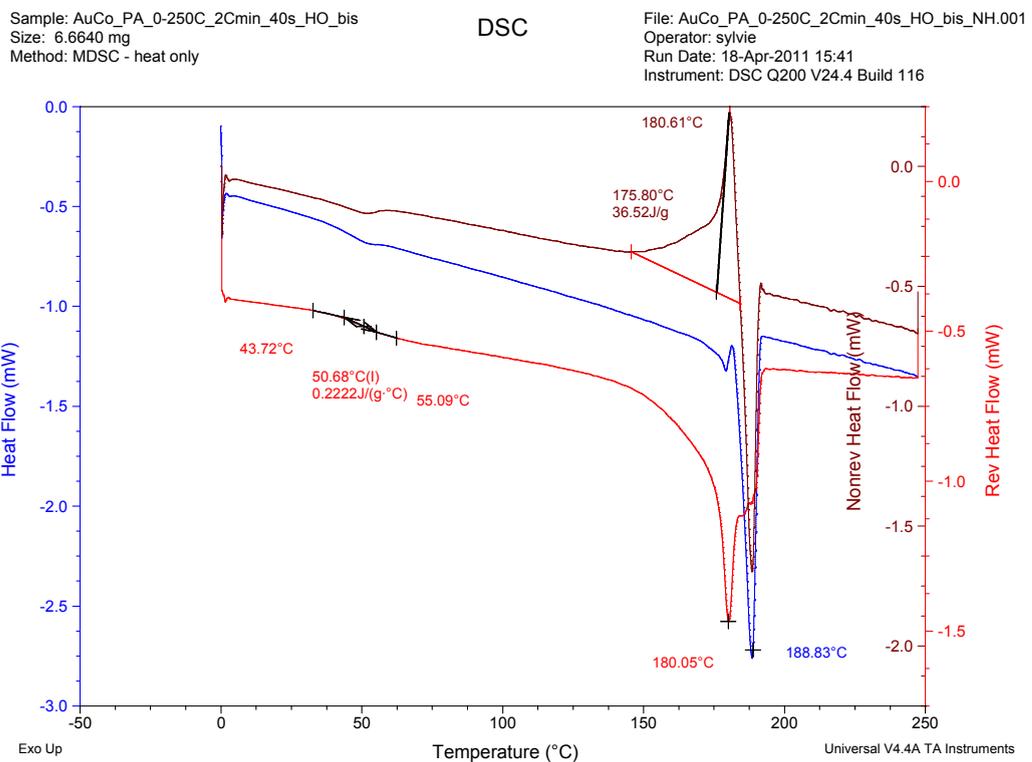
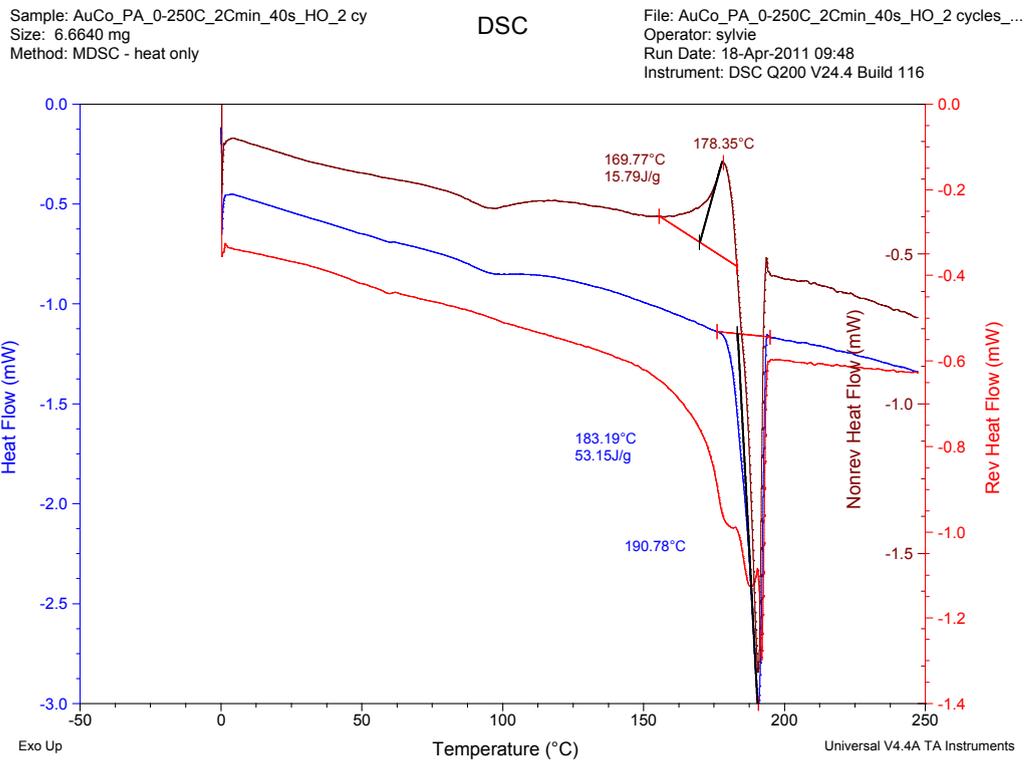


FIGURE II.6 – Thermogrammes du polyamide 11 en DSC modulée

### II.1.3 Etude rhéologique

Pour appréhender l'écoulement dans l'extrudeuse, une valeur ou un ordre de grandeur de la viscosité dans les conditions expérimentales est nécessaire. Le comportement sous CO<sub>2</sub> sc et eau supercritique, aux faibles cisaillements a été abordé dans une autre thèse du projet<sup>[175]</sup>. Ce travail permet de connaître les valeurs de viscosité sur le premier plateau newtonien (c'est à dire à faible cisaillement). Cela permet de caractériser le comportement du polymère dans l'extrudeuse (hors filière).

Par contre, les cisaillements dans les filières sont bien plus importants, comme cela est visible dans le tableau II.8. Les cisaillements dans les filières ont été calculés à partir de mesure de débit et de la formule I.33, p 41 et ceux dans l'extrudeuse par la formule I.73, p 62. Or, le polymère devenant rhéofluidifiant à ces cisaillements, il est important de connaître son comportement rhéologique dans cette gamme de cisaillements.

Tableau II.8 – Comparaison des différents cisaillements rencontrés dans l'extrudeuse

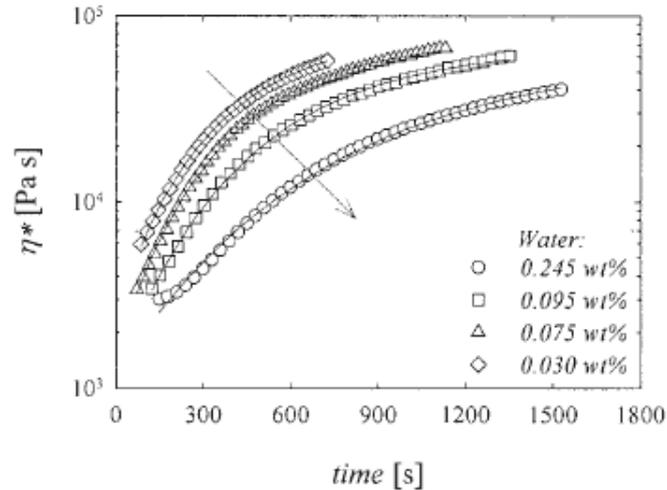
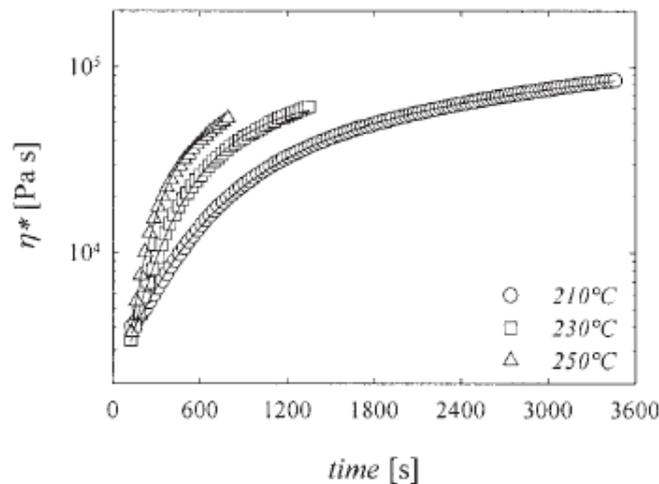
| Vitesse vis<br>(tr/min) | cisaillement moyen extrudeuse<br>(s <sup>-1</sup> ) | cisaillement filière D1<br>(s <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|---|---|
| 20                      | 19  | -   |
| 30                      | 28  | 3062  |
| 40                      | 38  | 4787  |
| 50                      | 47  | 6134  |
| 60                      | 57  | 7661  |
| 70                      | 66  | 12279   |
| 80                      | 75  | 14231   |

#### II.1.3.1 Etude bibliographique : Influence de l'eau sur la rhéologie du PA 11

L'eau est connue pour être un plastifiant. De plus, la présence d'eau peut modifier les liaisons hydrogènes entre les chaînes de polymères et ainsi modifier la rhéologie de celui-ci. Par ailleurs, le polyamide est particulièrement sensible à l'eau de par sa nature chimique et de par son aptitude à subir une post-condensation ou une hydrolyse (cf. eq. II.1, p 96). Une étude de l'influence de l'eau, ainsi que du temps de mesure sur la rhéologie du PA 11, a été menée par Acierno et van Puyvelde<sup>[173]</sup>. Les mesures ont été effectuées avec un rhéomètre rotatif. Cependant, le grade du polymère n'est pas précisé. La figure II.7 montre l'évolution en fonction du temps à différents pourcentages en masse d'eau dans le polymère. Ils en concluent que le polymère à l'état fondu est très sensible à la post-condensation et donc que la viscosité du polymère évolue dans le temps et selon le taux d'humidité. Il est visible que la viscosité augmente dans le temps et est plus élevée quand le taux d'humidité est faible. Cela va dans le sens d'une post-condensation, les chaînes étant plus longues, la viscosité augmente. Par ailleurs, lorsque la température augmente, cela accélère la réaction de post-condensation (figure II.8). Ainsi, aux temps courts, le polymère est moins visqueux à plus haute température, ce qui est un comportement classique pour un thermoplastique. Cependant, aux temps longs, le comportement en température diffère puisque le polymère est alors plus visqueux aux hautes températures, suite à l'accélération de la réaction de post-condensation.

#### II.1.3.2 Etude au rhéomètre rotatif

Dans un premier temps, une étude au rhéomètre rotatif (HAAKE MARS Rheometer, Thermo Scientific) a été menée afin de connaître le comportement rhéologique du polymère

FIGURE II.7 – Evolution de la viscosité à 230 °C à différents taux d'humidité<sup>[173]</sup>FIGURE II.8 – Evolution de la viscosité à 0,095% d'humidité à différentes températures<sup>[173]</sup>

sur une large gamme de cisaillements. Les mesures ont été faites en géométrie plan-plan 35 mm en mode oscillatoire (cf. I.1.3.3.2, p 36). Le rhéomètre avait préalablement été inerté à l'argon et les échantillons séchés à 80 °C sous vide pendant 16 h.

Une étude à fréquence fixe a d'abord été réalisée, afin de connaître le domaine en déformation de viscoélasticité linéaire du polymère, c'est-à-dire la zone où la contrainte dépend linéairement de la déformation. La zone entre 0 et 1 % de déformation à 1 et 10 Hz a été identifiée comme faisant partie du domaine linéaire à 200 °C (figure II.9).

Des essais à amplitude de déformation fixe (0,5 %) ont alors été effectués, à différentes températures (195, 200 et 205 °C), où la variation de la contrainte avec la fréquence est observée. La viscosité complexe est ensuite calculée. Les résultats sont présentés sur la figure II.10. Il est vite apparu que le polymère évoluait dans le temps : les expériences n'étaient pas reproductibles et la viscosité augmentait dans le temps, quelle que soit la variation de température. On constate en effet, qu'au fur et à mesure des passages, la viscosité augmente. Cela pourrait s'expliquer par une perturbation de l'équilibre de la quantité d'eau par le balayage d'argon (séchage ultérieur) qui induirait une réaction de post-condensation à chaud. Une étude DSC a donc été envisagée afin de permettre de

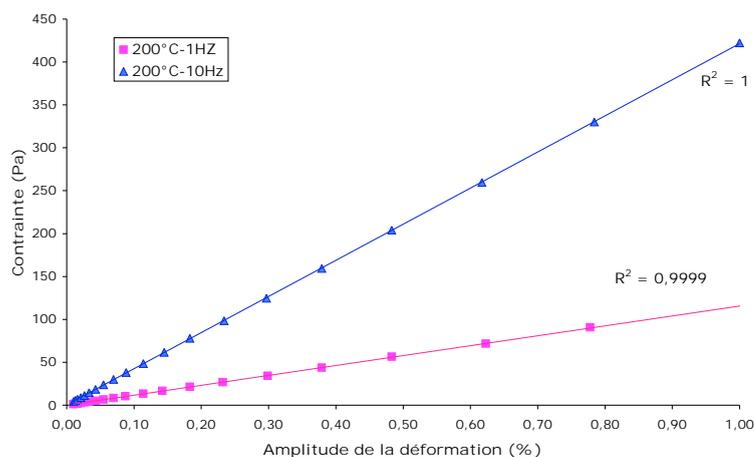


FIGURE II.9 – Evolution linéaire de la contrainte avec la déformation du BMFO à 200 °C.

comprendre le phénomène et de savoir à quelle échelle de temps et quelle température il se produit. Cependant, l'étude DSC présentée précédemment n'a pas permis de conclure sur un éventuel phénomène de post-condensation dans le rhéomètre. L'étude bibliographique présentée précédemment semble néanmoins conforter cette explication. La seule différence entre les analyses thermiques et rhéologiques est l'énergie mécanique apportée au polymère par le rhéomètre, qui pourrait faciliter la réaction chimique.

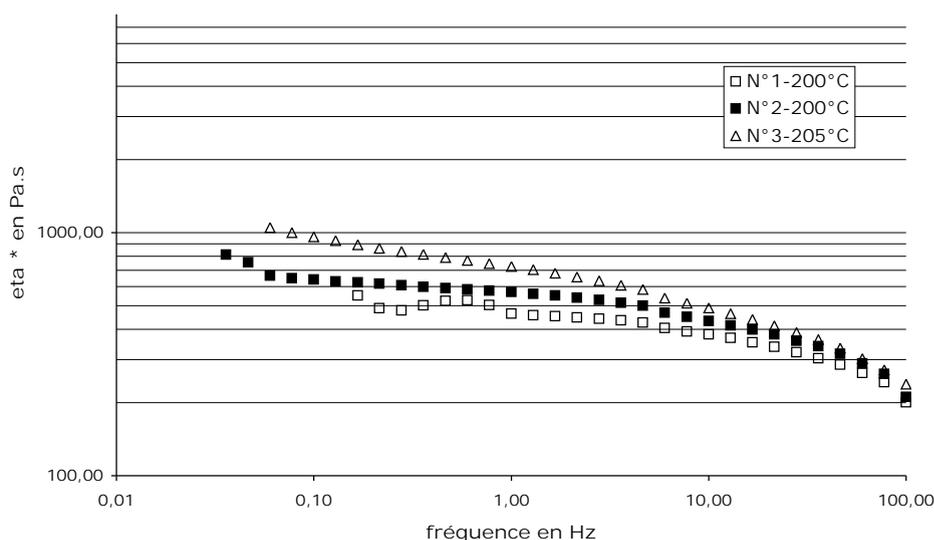


FIGURE II.10 – Evolution de la viscosité du BMFO en fonction de la fréquence à 3 temps consécutifs sur le même échantillon et à 2 températures fixées.

Il a donc été décidé de mettre au point une méthode de rhéologie capillaire en ligne sur l'extrudeuse afin de pouvoir mesurer la viscosité dans les conditions du procédé, pour lequel les temps de séjour sont courts.

### II.1.3.3 Rhéologie capillaire : mise en oeuvre sur l'extrudeuse sans CO<sub>2</sub> et validation de la méthode

La rhéologie capillaire permet d'étudier la rhéologie d'un polymère dans les conditions de cisaillement induit par un écoulement dans un capillaire (similaire à celui d'une filière), donc dans un large domaine de taux de cisaillement. Cette méthode peut être utilisée pour réaliser des mesures directement sur l'extrudeuse, donc dans des conditions très proches

de celles du procédé, notamment en terme de temps de séjour. La vis remplace alors le piston pour pousser la matière à travers la filière et une mesure de débit de sortie et de la pression avant filière permet alors, via les corrections appropriées, de remonter à la valeur de viscosité à différents cisaillements (vitesses de vis). La description complète de l'extrudeuse et des filières se trouve à la section III.1, p 140 et la théorie de la rhéologie capillaire a été présentée dans le paragraphe I.1.3.4.2, p 39.

Le polymère est introduit sous forme de granulés dans l'extrudeuse, réglée à la température de mesure souhaitée (200 ou 220 °C). Des essais sur du BMFO et BMNO ont été réalisés. Sauf indication contraire, le polymère n'est pas séché préalablement à l'expérience étant donné les quantités de polymère nécessaires pour les expériences et par conséquent les difficultés de séchage engendrées. Par ailleurs, l'eau diminuant la viscosité, le polymère non sec est *a priori* favorable au procédé de production de particules. Le débit matière en sortie de l'extrudeuse et la pression en entrée de filière permettent de remonter respectivement au cisaillement et à la contrainte. Nous avons vu précédemment que des corrections étaient nécessaires afin de prendre en compte les effets de bords et le caractère rhéofluidifiant du fluide. La correction de Rabinowitch est toujours appliquée dans les résultats présentés. La correction des effets de bords est traitée dans la partie ci-dessous.

#### II.1.3.3.1 RÉSULTATS ET COMPARAISON DE LA MÉTHODE À 220°C SUR LE BMFO AVEC UN RHÉOMÈTRE CAPILLAIRE COMMERCIAL

##### a ) Résultats et mise en oeuvre de la correction de Bagley

La correction des effets de bords est délicate expérimentalement. En effet, la correction par capillaire orifice est peu précise car les pressions engendrées sont alors faibles et soumises à de larges erreurs expérimentales et les conditions s'éloignent des conditions réelles de pression, qui peuvent modifier les effets d'extrémités. De plus, si le matériau colle aux parois à la sortie de l'orifice, la correction est surestimée<sup>[176]</sup>. Par ailleurs, la correction de Bagley est assez lourde expérimentalement car elle nécessite plusieurs filières de longueurs différentes. C'est pourquoi plusieurs auteurs travaillent avec des filières très longues afin de rendre les effets d'extrémités négligeables. Cependant, à haute pression, l'effet de la pression statique sur la viscosité peut fausser les résultats. La méthode de Bagley avec des filières de moyennes longueurs est donc une bonne alternative mais nécessite un nombre important d'expériences. Nous avons choisi de réaliser la correction de Bagley (au moins pour certaines conditions) afin d'évaluer son impact. La longueur maximale de filière utilisable dans nos conditions expérimentales est une filière de 22 mm car, au-delà, la pression engendrée est trop importante. C'est pourquoi des mesures ont été effectuées avec une série de filières de 1 mm de diamètre et de longueurs différentes (7, 17 et 22 mm nommées respectivement L7, L17 et L22).

Afin de mettre en place cette correction, l'évolution de la pression en fonction du cisaillement pour chaque filière a été tracée sur la figure II.11. L'interpolation des valeurs par une droite ou un polynôme du second degré permet de calculer les pressions engendrées par chaque filière à des cisaillements identiques. Ces valeurs sont alors reportées sur le graphique II.12 afin de tracer les droites de Bagley. Il s'est avéré que les courbes dites "droites" de Bagley n'étaient pas linéaires. De telles divergences ont été reportées dans la littérature. Trois causes principales ont été identifiées pour la courbure des graphiques de Bagley sur des polymères fondus :

- Si la viscosité du polymère dépend fortement de la pression, les lignes s'incurvent vers le haut. Dans ce cas, un polynôme du deuxième degré a été utilisé pour représenter les courbes<sup>[177,178]</sup>.

- Si l'échauffement par dissipation visqueuse est trop important, les courbes deviennent concaves [177].
- Aux fortes contraintes, un glissement à la paroi peut se développer. Si celui-ci dépend de la pression, les courbes deviennent convexes [179].

À fortes contraintes, les trois effets peuvent se superposer.

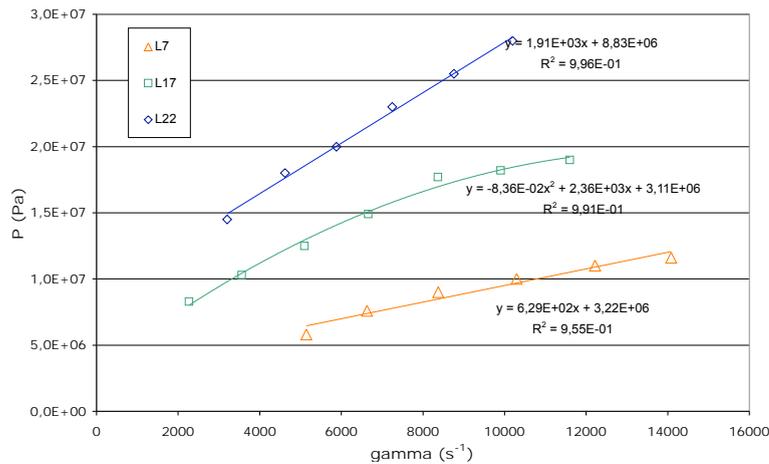


FIGURE II.11 – Pression en fonction du cisaillement à 220 °C avec les 3 filières sur du BMFO.

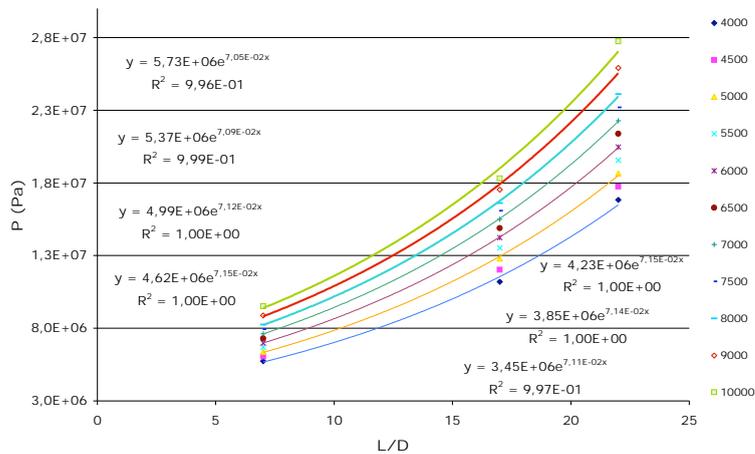


FIGURE II.12 – Courbes de Bagley à différents cisaillement à 220 °C avec les 3 filières sur du BMFO.

Dans notre cas, des exponentielles ont été utilisées pour extrapoler la valeur P<sub>0</sub> due aux effets de bords.

À partir de ces valeurs, la contrainte réelle est calculée pour chaque cisaillement puis la correction de Rabinowitch est appliquée grâce à la pente de la droite de la figure II.13. Ceci permet d'accéder à la viscosité corrigée. Celle-ci est comparée à 3 expériences réalisées avec la filière de longueur L22 sur la figure II.14. Les mesures sont reproductibles avec un écart-type de 4 Pa.s et la viscosité estimée sans correction de Bagley avec la filière la plus longue dont nous disposons (L22) est surestimée. La correction de Bagley ne pouvant être effectuée pour toutes les conditions expérimentales (consommation de polymère et de temps), la plupart des expériences suivantes ont été effectuées avec la filière L22 pour laquelle la correction a le moins d'impact.

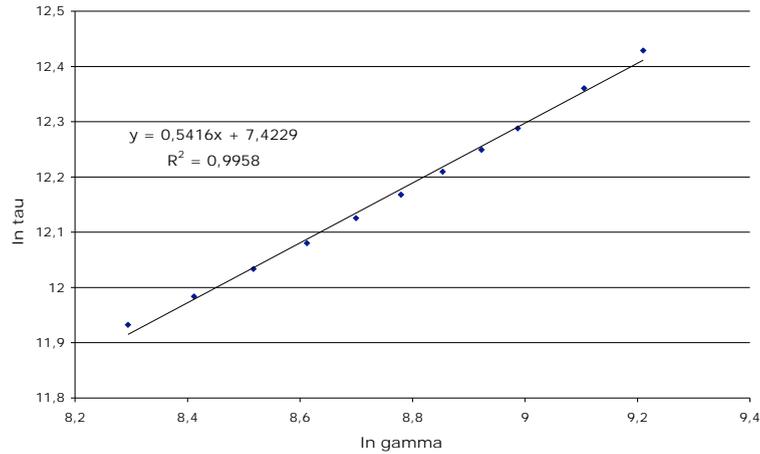


FIGURE II.13 – Tracé logarithmique de la contrainte en fonction du cisaillement pour la correction de Rabinowitch sur le BMFO à 220 °C.

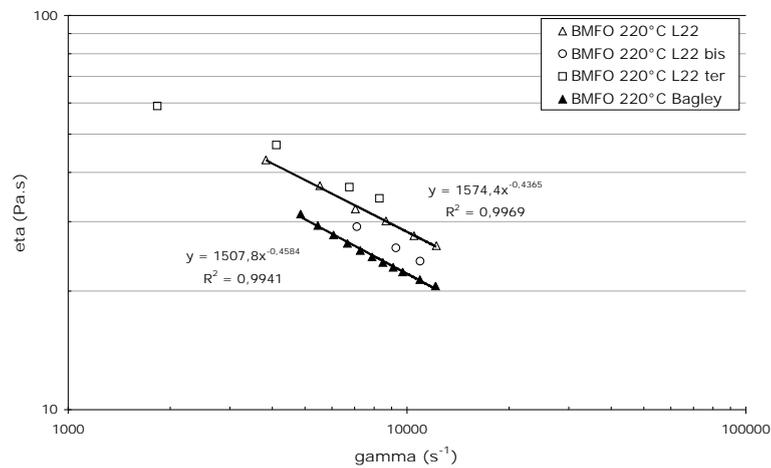


FIGURE II.14 – Comparaison de la viscosité du BMFO à 220 °C avec et sans la correction de Bagley.

*b ) Comparaison de la méthode à 220 °C sur du BMFO non sec avec un rhéomètre capillaire commercial*

Pour évaluer ces résultats, des mesures ont été faites sur un rhéomètre capillaire, Instron 3211, au Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux (LMPB, ISTIL-EPUL). Ce rhéomètre est équipé d'un piston de  $0,9525 \text{ cm}^2$  et d'un capteur de force de 2000 kg d'une précision de 0,2 %. Cette expérience ayant été réalisée avec une filière ayant un rapport  $L/D_c$  élevé (70 mm de long et 0,5 mm de diamètre, soit  $L/D_c=140$ ), la correction de Bagley a été négligée.

Nous avons vu précédemment l'influence de l'humidité sur la rhéologie du polymère. Or, les manipulations à l'extrudeuse rendent des expériences à sec difficiles car la trémie est ouverte et la reprise en eau du polymère relativement rapide. Une expérience sur le rhéomètre Instron 3211 a donc été faite en séchant seulement légèrement le polymère. Le résultat comparatif avec les résultats de l'extrudeuse sont présentés sur la figure II.15. Une loi de Carreau (eq. I.13, p 33) avec  $\eta_\infty = 0$  a été utilisée pour modéliser les valeurs obtenues au LMPB. Les résultats mesurés avec l'extrudeuse se situent dans la zone où une loi de puissance est suffisante pour décrire les résultats. Les paramètres de ces lois sont disponibles sur la figure II.15.

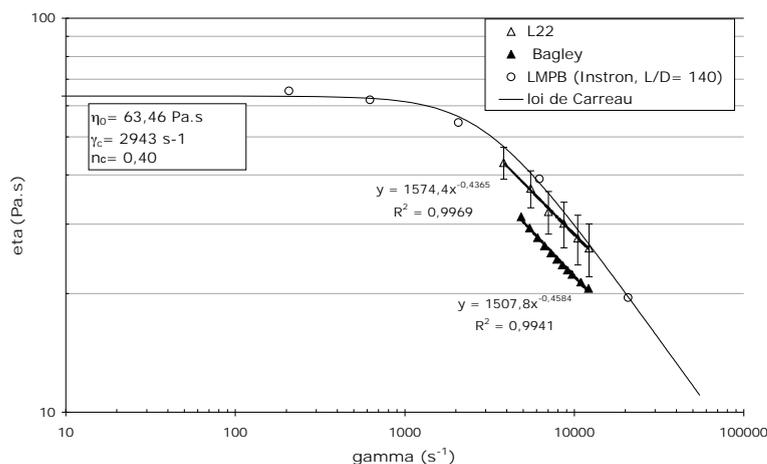


FIGURE II.15 – Comparaison des différents résultats rhéologiques sur du BMFO à 220 °C.

Les résultats avec la L22 non corrigés s'alignent avec les résultats au rhéomètre capillaire mais les résultats traités sont légèrement en-dessous. Trois hypothèses sont possibles pour expliquer ces résultats :

- Le contrôle de la température est différent dans les deux méthodes. En effet, la chauffe dans le rhéomètre capillaire est effectuée en statique pendant une durée assez longue, de l'ordre de l'heure, alors que les temps de séjour dans l'extrudeuse sont de quelques minutes et que la chauffe s'effectue sous cisaillement.
- Les résultats du rhéomètre capillaire sont légèrement surestimés également, conséquence des hautes pressions engendrées par cette filière très longue. En effet, dans la gamme de cisaillement comparable à l'extrudeuse, le niveau de pression dans le rhéomètre capillaire se situe entre 600 et 2000 bars alors qu'il se situe entre 70 et 250 bars dans l'extrudeuse. La haute pression dans le rhéomètre capillaire pourrait donc augmenter un peu la viscosité.
- Les conditions de stockage et d'humidité peuvent être différentes d'un laboratoire à l'autre, engendrant des variations de viscosité.

Afin d'obtenir une valeur exacte de la viscosité, une étude supplémentaire serait nécessaire afin de mettre en place la correction de Bagley pour chaque condition expérimentale. Une étude plus approfondie permettrait également de déterminer l'origine de la non-linéarité des courbes de Bagley et de la corriger. Par ailleurs, une filière orifice permettrait, dans notre cas, une meilleure extrapolation des courbes et donc une correction plus précise. Enfin, une validation avec un polymère moins sensible à l'humidité et une évaluation de l'impact de la pression dans le rhéomètre capillaire permettrait une meilleure validation de la méthode.

Cependant, la méthode de rhéologie capillaire mise en oeuvre sur l'extrudeuse semble donner des ordres de grandeurs corrects de la viscosité du polymère dans les conditions du procédé. Les résultats avec la L22 seule permettent donc de comparer qualitativement des expériences et donnent un ordre de grandeur de la valeur de la viscosité. Des expériences complémentaires ont donc été réalisées avec la L22 afin d'étudier l'influence de la température sur la rhéologie du BMFO, mais aussi de comparer sa viscosité avec celle d'un autre grade de PA 11 utilisé dans les essais sur le procédé, le BMNO.

## II.1.3.3.2 INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES SUR LA RHÉOLOGIE

a ) *Influence de l'humidité*

Les résultats précédents ont été obtenus sur du polymère non sec. Afin de connaître l'influence de l'humidité sur la rhéologie du polymère, une expérience a été faite sur l'Instron 3211 avec du polymère séché (16 h à 80 °C sous vide) avec une filière de 50 mm de long et 1 mm de diamètre (soit  $L/D_c=50$ ). L'écart de valeurs entre le polymère sec et non sec sur les mesures au rhéomètre capillaire met encore une fois en évidence l'influence de l'humidité sur la rhéologie du PA 11 (figure II.16).

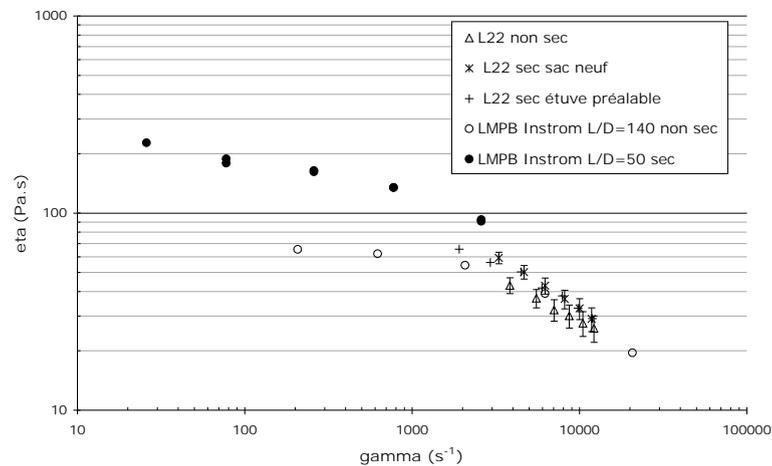


FIGURE II.16 – Comparaison des différents résultats rhéologiques du BMFO sec et non sec à 220 °C

Par ailleurs, des mesures ont été faites à l'extrudeuse sur du polymère sec, soit en utilisant un sac ouvert juste au début de l'expérience, soit en séchant à l'étuve le polymère précédemment à l'expérience (figure II.16). Cependant, la reprise en eau du polymère est plus rapide (cf Annexe B, p 217) que les temps de manipulation à l'extrudeuse (environ 1h30). Ceci peut expliquer que les résultats se situent entre les expériences "sèches" et "non séchées" réalisées au rhéomètre capillaire.

Ces expériences ont mis en évidence l'influence de la teneur en eau sur la rhéologie de ce polymère, comme cela a déjà été décrit dans la littérature et au paragraphe II.1.3.1. Par ailleurs, ces résultats montrent aussi les limites de la rhéologie capillaire sur l'extrudeuse, qui est difficile à réaliser en conditions sèches, l'extrudeuse ne possédant pas de réservoir protégeant le polymère de l'humidité ambiante. Cependant, les expériences sur le procédé étant réalisées en conditions non sèches, cela permet bien une estimation de la viscosité du polymère dans les conditions du procédé.

b ) *Influence de la température sur la rhéologie du BMFO*

Les mêmes expériences ont été réalisées à 200 °C sur l'extrudeuse et au LMPB (rhéomètre Instron, filière  $L/D_c=140$ ) sans séchage préalable. La température étant plus basse et par conséquent le polymère plus visqueux, la force exercée par le piston de l'Instron était trop importante, ce qui a limité le nombre de points dans ces conditions.

Les différents résultats sont présentés sur la figure II.17. La viscosité diminue avec la température d'un facteur environ 1,5 entre 200 et 220 °C.

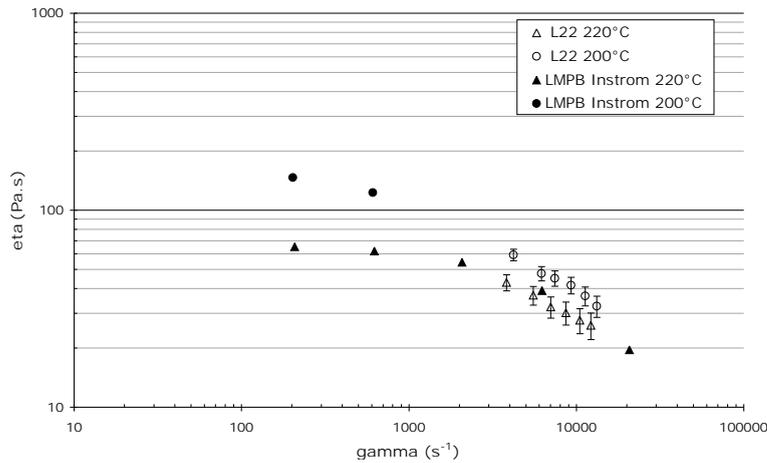


FIGURE II.17 – Comparaison des différents résultats rhéologiques du BMFO à 200 °C à 220 °C

c ) Influence du grade de PA 11 sur la rhéologie

Des essais ont été réalisés avec le BMNO afin de le situer par rapport au BMFO pour les essais de mise au point du procédé sur l’extrudeuse.

Les mesures permettant de réaliser la correction de Bagley ont également été effectuées sur du BMNO dans les mêmes conditions que pour le BMFO (L7, L17, L22). Les résultats ont donc été traités de la même manière que précédemment. La figure II.18 compare les différents résultats à 220 °C obtenus avec l’extrudeuse sur les deux polymères avec ou sans la correction de Bagley.

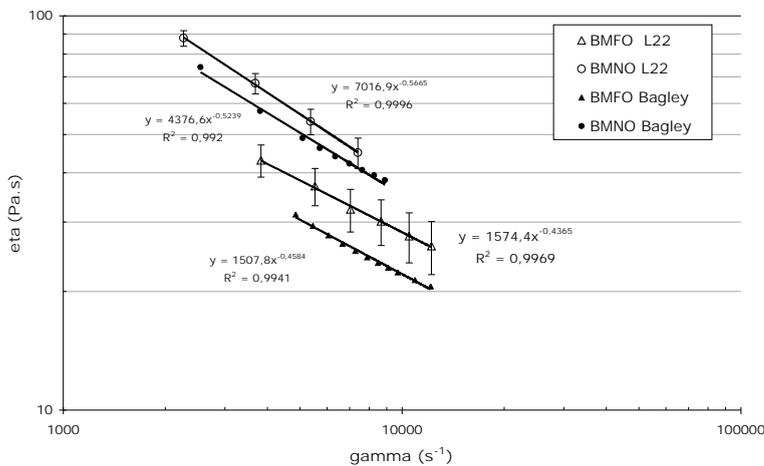


FIGURE II.18 – Comparaison des résultats rhéologiques du BMFO et du BMNO non sec à 220 °C.

Le BMNO est un peu plus visqueux que le BMFO, ce qui est cohérent avec les données du fournisseur.

II.1.3.3.3 CONCLUSION SUR LA RHÉOLOGIE CAPILLAIRE SUR L’EXTRUDEUSE

Cette étude a donc permis de mettre en place une méthode d’évaluation de la viscosité dans les conditions du procédé. Nous avons estimé que, dans le cadre de cette étude, la

correction des effets de bords pouvait être négligée pour obtenir un ordre de grandeur de la viscosité et faire des comparaisons qualitatives de l'influence de certains paramètres. Nous avons ainsi pu estimer l'importance de l'humidité sur la rhéologie, mais aussi l'influence de la température et du changement de grade de polymère. Cette technique sera également utilisée pour étudier l'influence du CO<sub>2</sub> sur la rhéologie par la suite (cf. II.2.1).

## II.2 Caractérisation du binaire PA-CO<sub>2</sub>

### II.2.1 Etude de l'évolution de la rhéologie du PA 11 en présence de CO<sub>2</sub> sc par rhéologie capillaire

La méthode de rhéologie capillaire sur l'extrudeuse, décrite précédemment, a été utilisée pour évaluer la baisse de viscosité engendrée par l'ajout de CO<sub>2</sub>. Pour les raisons évoquées précédemment, les expériences ont été réalisées avec la filière L22. L'avantage de ce type de rhéomètre, comme décrit précédemment, est la mesure de viscosité dans les conditions expérimentales du procédé (temps de séjour, température et pression). Dans le cas d'une mesure de viscosité d'un binaire polymère-CO<sub>2</sub>, l'inconvénient est le gradient de pression dans la filière et la nécessité de garder un mélange monophasique. Ce point a été étudié et sera traité par la suite.

Des expériences ont été réalisées à 220 °C à 0,1, 0,25, 0,5 et 0,75 ml/min de CO<sub>2</sub> pour 4 vitesses de vis différentes (20, 40, 60 et 80 tr/min). Le CO<sub>2</sub> est pompé à 5 °C à l'aide d'une pompe ISCO et injecté dans l'extrudeuse à la pression de l'extrudeuse (description du montage dans le chap III, sur la figure III.2, p 140 et de la procédure d'injection au III.1.2, p 143). Les différents résultats ont été regroupés par taux de CO<sub>2</sub> similaires et sont ensuite traités avec la correction de Rabinowitch. Ces résultats sont présentés sur la figure II.19. Il est visible que la viscosité diminue avec l'ajout de CO<sub>2</sub>.

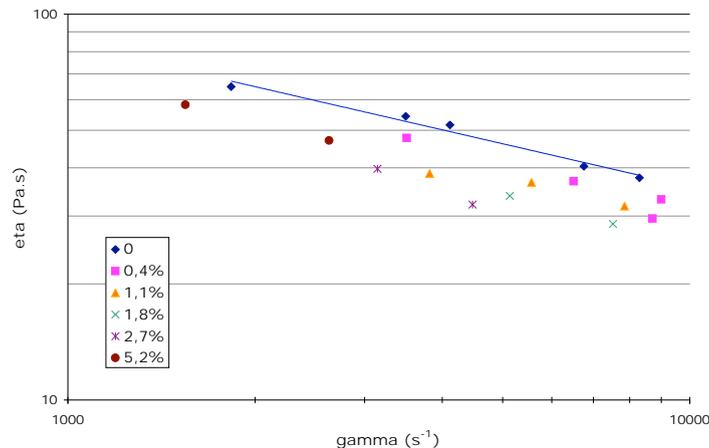


FIGURE II.19 – Evolution de la viscosité en fonction du cisaillement à taux de CO<sub>2</sub> constant.

Les valeurs sont alors regroupées par cisaillements comparables (figure II.20). L'évolution de la viscosité a été tracée en fonction du ratio taux de CO<sub>2</sub> sur la solubilité de celui-ci dans le polymère aux pressions correspondantes. Les valeurs de solubilité utilisées proviennent des résultats détaillés par la suite (cf. section II.2.3, p 131).

Une baisse rapide de la viscosité est observée dès l'ajout de faible quantité de CO<sub>2</sub> puis un palier se dessine. Or, la décroissance de la viscosité avec l'augmentation du pourcentage de CO<sub>2</sub> suit classiquement une loi de puissance<sup>[86]</sup>. Ce palier semble atteint plus rapidement

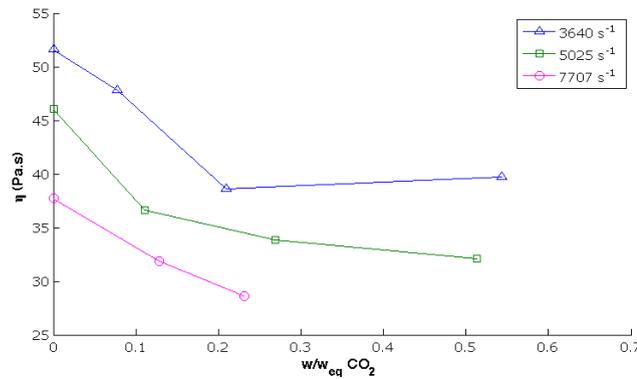


FIGURE II.20 – Evolution de la viscosité en fonction du taux de CO<sub>2</sub> à cisaillement constant.

aux faibles cisaillements. Il pourrait correspondre à l'apparition trop précoce du mélange bi-phasique. En effet, les lois qui permettent de remonter à la viscosité suppose un mélange monophasique. Ce problème peut être contourné par l'utilisation de plusieurs capteurs de pression le long d'une filière afin de mesurer la différence de pression dans une zone monophasique<sup>[89]</sup>. Cependant, notre équipement comportant uniquement un capteur à l'entrée de la filière, une évaluation de l'importance de la zone bi-phasique et de son impact sur la mesure a été faite.

Des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans le PA 11 et le modèle développé par la suite (II.2.3.2, p 132) ont été utilisés pour évaluer le point de désorption. Le profil de pression le long de la filière a été évalué à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics® (logiciel de résolution par éléments finis). Une loi de Carreau a été utilisé pour modéliser la viscosité. Cette étude a confirmé l'hypothèse de dépressurisation linéaire ainsi que l'avait constaté Han *et al.*<sup>[105]</sup>. Un exemple de ces profils de pression est présenté sur la figure II.21.

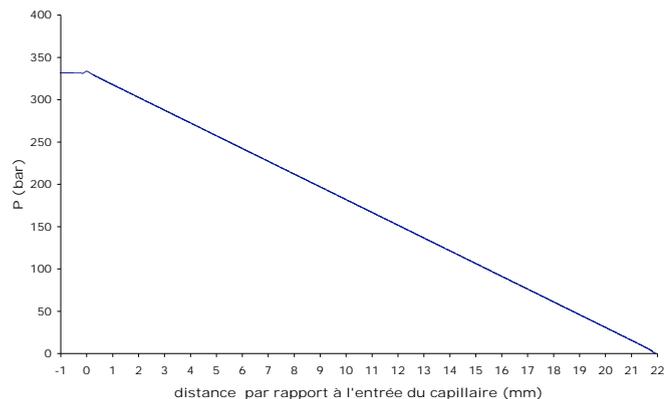
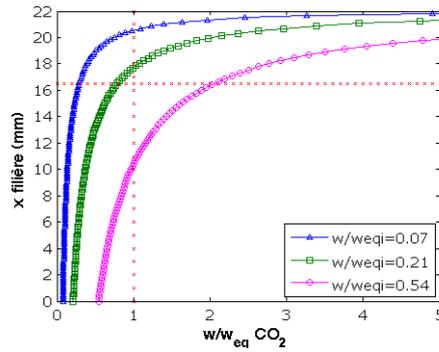
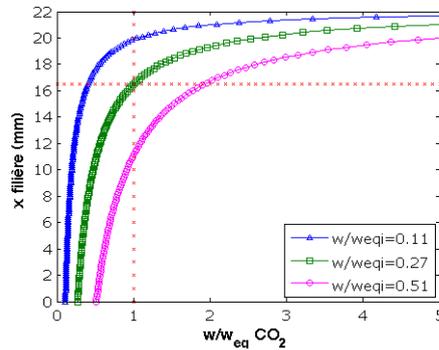
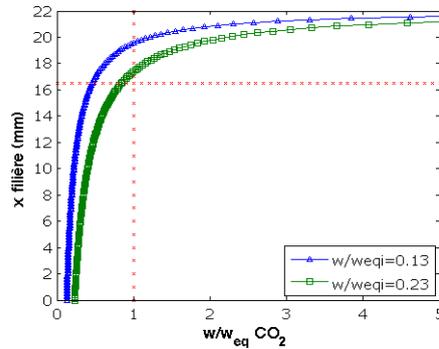


FIGURE II.21 – Profil de pression le long de la filière L22

Les figures II.22, II.23 et II.24 représentent le ratio de la fraction massique de CO<sub>2</sub> par rapport à la solubilité pour différentes positions dans la filière. Elles mettent en évidence la localisation du point de désorption ( $w/w_{eq} = 1$ ) pour les 3 cisaillements étudiés. Lorsque le ratio de CO<sub>2</sub> augmente, la désorption a lieu plus tôt dans la filière. Quand elle a lieu avant les 3/4 de la longueur de la filière, soit avant 16,5 mm, les mesures de viscosité commencent à s'éloigner de la loi de puissance, comme illustré par le tracé logarithmique sur la figure II.25.

Les résultats peuvent donc être considérés comme exact tant que le taux de CO<sub>2</sub> n'est pas trop haut et que la désorption n'a donc pas lieu prématurément. Une baisse de vis-

FIGURE II.22 – Point de désorption à 3640 s<sup>-1</sup> pour 3 taux de CO<sub>2</sub> initiaux.FIGURE II.23 – Point de désorption à 5025 s<sup>-1</sup> pour 3 taux de CO<sub>2</sub> initiaux.FIGURE II.24 – Point de désorption à 7707 s<sup>-1</sup> pour 2 taux de CO<sub>2</sub> initiaux.

cosité globale d'environ 25 % est observé dans la zone majoritairement monophasique ( $w/w_{eqi} < 0,27$ , soit jusqu'à 2 % de CO<sub>2</sub>). Par comparaison, Martinache *et al.* [17] ont effectué des mesures en rhéométrie capillaire en présence de CO<sub>2</sub> avec la méthode décrite au paragraphe I.3.4.2, p 58 sur un grade d'extrusion du PA 11, le BESNO TL (figure II.26). Ils ont observé une baisse de viscosité de 12,5 et 25 %, respectivement pour 2 et 3 % de CO<sub>2</sub>.

L'apparition du plateau pour les taux supérieurs de CO<sub>2</sub> est donc dû à la prédominance de la zone bi-phasique. La viscosité mesurée est alors une viscosité apparente du mélange dans les conditions du procédé. Cette viscosité apparente reflète l'écoulement. Cela peut être utilisé pour comprendre les comportements phénoménologiques de l'écoulement du mélange dans le procédé.

La rhéométrie capillaire est donc une méthode efficace de mesure de la viscosité à haut taux de cisaillement. Nous avons mis en place cette technique directement sur l'extrudeuse afin d'obtenir des mesures en ligne dans les conditions de procédé. La validité des mesures

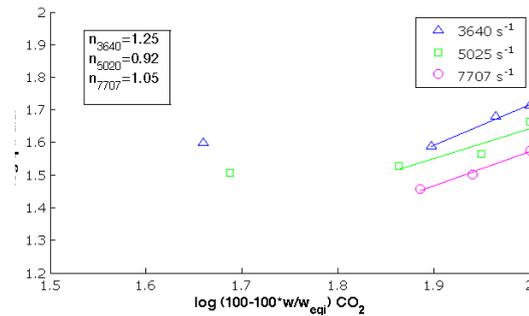


FIGURE II.25 – Tracé logarithmique de l'évolution de la viscosité en fonction du taux de CO<sub>2</sub> à différents taux de cisaillements.

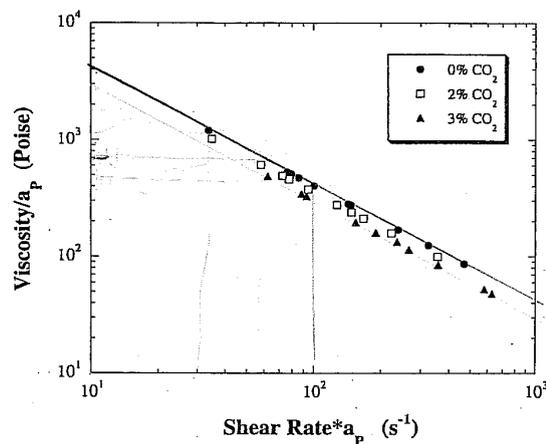


FIGURE II.26 – Mesures de viscosité d'un grade d'extrusion (BESNO TL) du PA 11 à 225 °C à différentes concentrations de CO<sub>2</sub> corrigées à pression atmosphérique<sup>[17]</sup>.

sur le polymère seul a été établi précédemment. Les mesures concernant le système binaire nécessite de s'assurer de la prédominance de la zone monophasique. Ceci a été effectué à l'aide d'un modèle et la zone de validité des mesures a ainsi pu être établie. Notre système permet donc des mesures de la viscosité réelle du mélange à faibles taux de CO<sub>2</sub>. Cependant, au-dessus d'un certain taux de CO<sub>2</sub>, dépendant de la solubilité, de la pression et de la longueur de la filière, la désorption a lieu trop tôt et permet alors la mesure d'une viscosité apparente. Des mesures de viscosité réelle, à taux plus élevés, nécessiteraient une amélioration avec une filière équipée de plusieurs capteurs de pression.

## II.2.2 Mise au point de la méthode de mesure du gonflement

### II.2.2.1 Principe de la mesure

Le gonflement (Sw), augmentation du volume de polymère sous pression de CO<sub>2</sub>, est exprimé en pourcentage  $(V_{final} - V_0)/V_0 * 100$ . La technique la plus simple et la plus courante pour mesurer le gonflement d'un polymère consiste à enregistrer avec une caméra numérique le gonflement à travers des fenêtres en saphir d'une cellule haute pression. L'échantillon est souvent contenu dans un récipient transparent de façon à contenir le gonflement dans une seule dimension et pouvoir ainsi étudier la diffusion du CO<sub>2</sub> à travers le polymère. Royer *et al.*<sup>[78]</sup> ont appliqué cette technique au gonflement du PDMS. Ce polymère est liquide à température ambiante et présente un gonflement important en présence de CO<sub>2</sub> : le volume de l'échantillon double à 200 bars. Pasquali *et al.*<sup>[180]</sup> ont fait des mesures sur du PEG 1500 et constaté un gonflement de 34 % à 100 bars, puis

pas de gonflement supplémentaire aux pressions plus élevées. Cette méthode a été utilisée par Martinache *et al.*<sup>[17]</sup> pour étudier le comportement du polyamide 11 (PA 11) avec du CO<sub>2</sub> sc. Nous avons également appliqué cette méthode à la mesure du gonflement du PA 11, d'un grade différent, sous CO<sub>2</sub>. Cette mesure est notamment utile pour corriger les mesures gravimétriques de solubilité et les cinétiques obtenues peuvent permettre d'obtenir le coefficient de diffusion, comme nous le verrons plus tard.

### II.2.2.2 Descriptif expérimental

Le montage est représenté sur la figure II.27. Le polymère sous forme de granules est introduit dans une éprouvette en verre, ce qui permet de limiter le gonflement à une seule dimension. L'éprouvette présente un diamètre intérieur de 6 mm et est graduée, ce qui servira de repère et d'étalonnage lors de l'analyse d'image. Elle est introduite dans la cellule haute pression (Sitec, Suisse). Une double enveloppe alimentée par un bain thermostaté assure le chauffage de la cellule. Celle-ci est prévue pour fonctionner jusqu'à 200 °C et 500 bars. Un thermocouple et un capteur de pression permettent de mesurer la pression et la température. L'introduction de CO<sub>2</sub>, d'azote et la purge sont effectuées grâce à différentes vannes. L'intérieur de la cellule et donc le gonflement sont observés à travers des fenêtres en saphir .

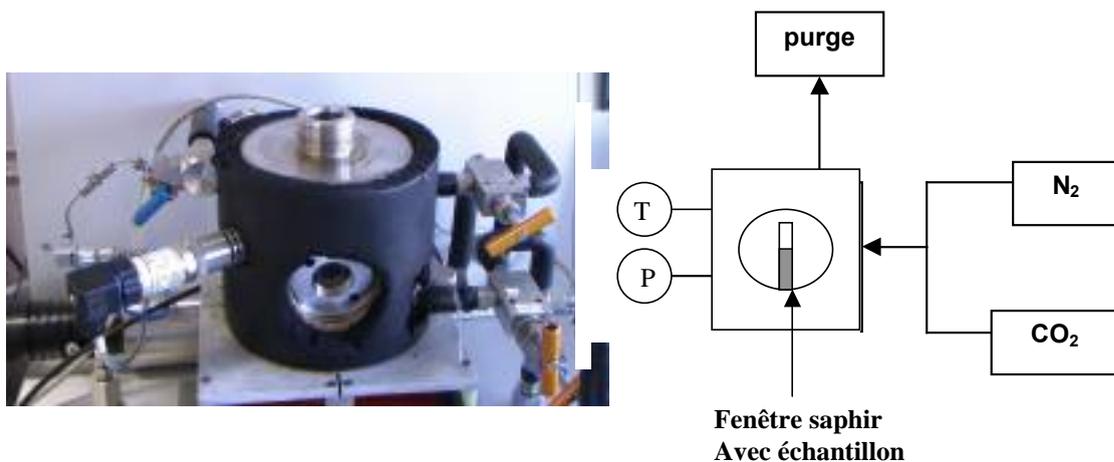


FIGURE II.27 – Photo et schéma de l'appareillage de mesure de gonflement SITEC.

Le polyamide étant sensible à l'oxydation, toute mesure nécessite donc un inertage préalable de la cellule. Par ailleurs, la présence d'eau peut modifier le polymère et modifier la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le polymère. C'est pourquoi le protocole inclut une mise sous vide de l'appareil pour éliminer l'humidité, suivie d'un balayage à l'azote sec pour éliminer les traces d'oxygène. L'appareil est alors mis en chauffe jusqu'à la température de mesure choisie (au-dessus du point de fusion) puis, lorsque la température est stabilisée, la hauteur initiale est enregistrée. Le CO<sub>2</sub> est alors introduit à la pression de mesure voulue puis l'évolution de la hauteur est enregistrée au cours du temps à pression constante. L'équilibre est considéré comme atteint lorsque le gonflement atteint un palier et est constant à 0,5 % près.

### II.2.2.3 Validation de la méthode à partir de mesures sur du PEG 400

Afin de valider le protocole expérimentale, des mesures ont été effectuées avec un polymère de manipulation plus aisé (liquide à température ambiante) et dont des valeurs de gonflement sous CO<sub>2</sub> sont disponibles dans la littérature. C'est le PEG 400 (Sigma-Aldrich)

qui a été utilisé. Le protocole employé pour le PEG est similaire à celui du polyamide sauf qu'il n'est pas nécessaire d'inerté la cellule au préalable. La phase de séchage du polymère et de la cellule est par contre très importante.

### II.2.2.3.1 RÉSULTATS DE GONFLEMENT DU PEG 400 ET COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE

Les résultats obtenus dans cette thèse ont été comparés à ceux de la littérature sur la figure II.28. L'ensemble des valeurs présente un écart inférieur à 10 %, ce qui a été jugé acceptable étant données les différentes incertitudes (grade du polymère, capteur de pression, température, incertitude de la méthode de mesure, ...).

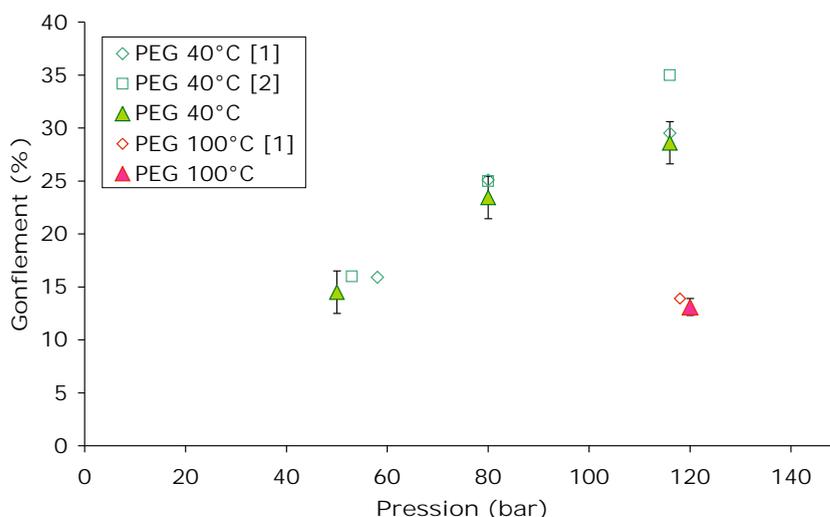


FIGURE II.28 – Comparaison du gonflement du PEG soumis à différentes pressions de CO<sub>2</sub> à 40 °C, 100 °C de ce travail avec la littérature [1] Vitoux<sup>[79]</sup> [2] Guadagno et Kazarian<sup>[25]</sup>

### II.2.2.3.2 ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION AVEC DU PEG 400

Les cinétiques de gonflement peuvent être utilisées pour calculer un coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le polymère.

#### a ) *Modèle utilisant un mélange idéal*

Le modèle le plus simple pouvant être utilisé pour estimer le coefficient de diffusion à partir des cinétiques de gonflement est celui du mélange idéal. L'hypothèse est faite que le volume d'excès du mélange est nul. Ce modèle a été détaillé au paragraphe I.3.3.1.2, p 57. L'équation I.66 peut être utilisée sur la première partie de la courbe pour obtenir le coefficient de diffusion. Un exemple de droite est présenté sur la figure II.29 à 120 bars et 100 °C.

Le tableau II.9 permet d'évaluer la pertinence du modèle de mélange idéal. Il semble que l'écart à l'idéalité, en terme de masse volumique, pour le mélange CO<sub>2</sub>/PEG dans ces conditions de température et de pression soit relativement important, sans pour autant que cela impacte d'autant l'évaluation du coefficient de diffusion par ce modèle. De plus, il semble que l'écart à l'idéalité diminue avec l'augmentation de la pression et la diminution de la température. Cela correspond à l'augmentation de la densité du CO<sub>2</sub> qui devient

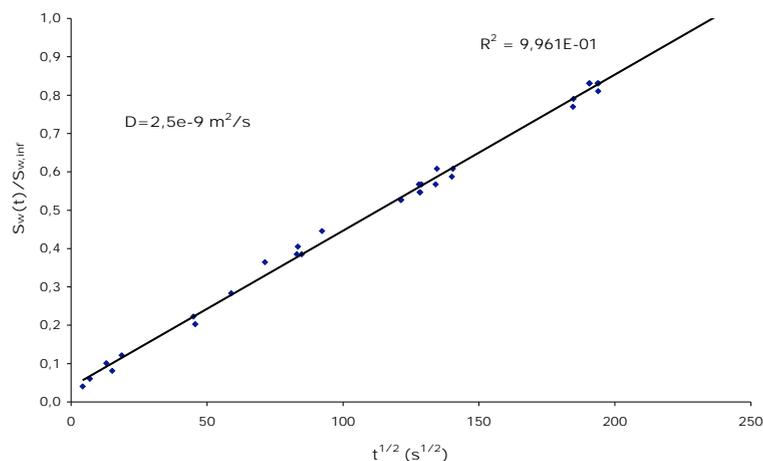


FIGURE II.29 – Évaluation du coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le PEG 400 à 120 bars, 100 °C grâce au modèle du mélange idéal.

alors plus proche de celle du PEG. Par ailleurs, un autre moyen d'évaluer l'idéalité ou non du mélange est de s'intéresser au volume d'excès ( $\Delta V_{mix}$ ) (figure II.30). Le mélange devient fortement non-idéal aux faibles taux de CO<sub>2</sub>, puis l'écart à l'idéalité diminue avec l'augmentation du pourcentage de CO<sub>2</sub>.

Tableau II.9 – Évaluation du modèle de mélange idéal sur le binaire CO<sub>2</sub>/PEG 400.

| T<br>°C | P<br>bar | Sw<br>% | $\rho_{polym\ seul}$<br>kg/m <sup>3</sup> | $\rho_{CO_2}$<br>kg/m <sup>3</sup> | $\rho_{mélange\ eq}$<br>kg/m <sup>3</sup> | $\rho_{ideal}$<br>kg/m <sup>3</sup> | écart $\rho$<br>% | $\omega_{théo}$<br>% mass | $\omega_{mesuré}^{[79]}$<br>% masse | écart $\omega$<br>% |
|---------|----------|---------|---|------------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| 40      | 50       | 14,5    | 1114,9                                    | 113,1                              | 1111,4                                    | 526,7                               | 52,6              | 12,01                     | 12,6                                | 4,7                 |
| 40      | 80       | 23,4    | 1114,9                                    | 277,9                              | 1094,8                                    | 713,2                               | 34,9              | 17,50                     | 18,7                                | 6,4                 |
| 40      | 116      | 28,6    | 1114,9                                    | 717,8                              | 1109,2                                    | 992,4                               | 10,5              | 21,84                     | 22,3                                | 2,1                 |
| 100     | 118      | 12,6    | 1068,6                                    | 236,4                              | 1034,7                                    | 770,4                               | 25,5              | 8,30                      | 11,0                                | 24,6                |

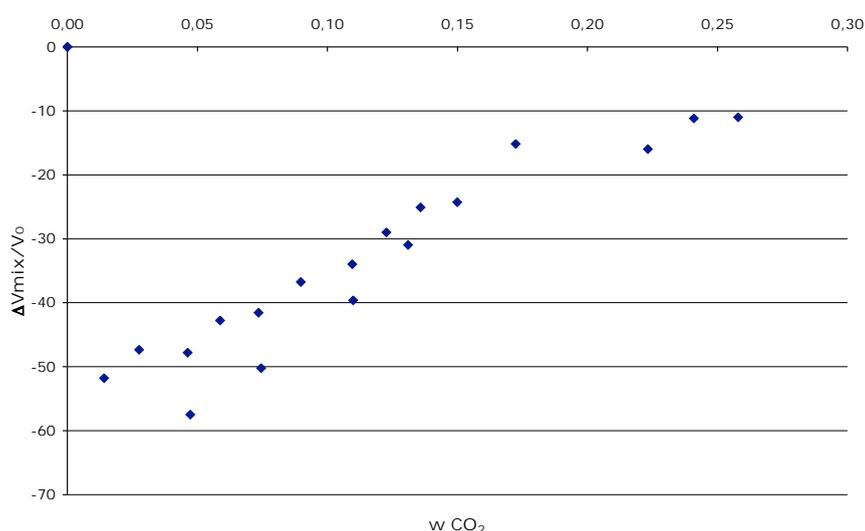


FIGURE II.30 – Evolution du volume d'excès du mélange PEG/CO<sub>2</sub> en fonction de la teneur en CO<sub>2</sub>

b ) *Modèle de la loi de Fick sur un cylindre semi-infini*

Un modèle plus sophistiqué consiste à résoudre l'équation de Fick dans une géométrie unidimensionnelle. La solution unidimensionnelle de la loi de Fick présentée dans l'équation I.61, p 56, peut être réécrite en terme de hauteur de polymère. En effet, Vitoux<sup>[79]</sup> a trouvé une relation linéaire entre le gonflement et la solubilité sur le PEG 400 et le PBHT.

$$\frac{S_w(t)}{S_{w,\infty}} = \frac{h_0 - h(t)}{h_0 - h_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4h_\infty^2} \right] \quad (\text{II.2})$$

avec  $h_0$ ,  $h_\infty$  et  $h(t)$  la hauteur initiale, la hauteur finale et la hauteur à l'instant  $t$ . Cette méthode nécessite de faire l'hypothèse d'une épaisseur constante,  $h_\infty$ . Une valeur de diffusivité est alors imputée pour chaque couple expérimental pression-température. Chacune de ces valeurs calculées de diffusivité est utilisée pour générer une courbe séparée de hauteur en fonction du temps. Le coefficient de diffusion donnant la plus faible déviation avec les données expérimentales est sélectionné comme la meilleure valeur. La précision obtenue est supérieure à 15 %. Un exemple de cinétique est présenté sur la figure II.31 à 120 bars et 100 °C.

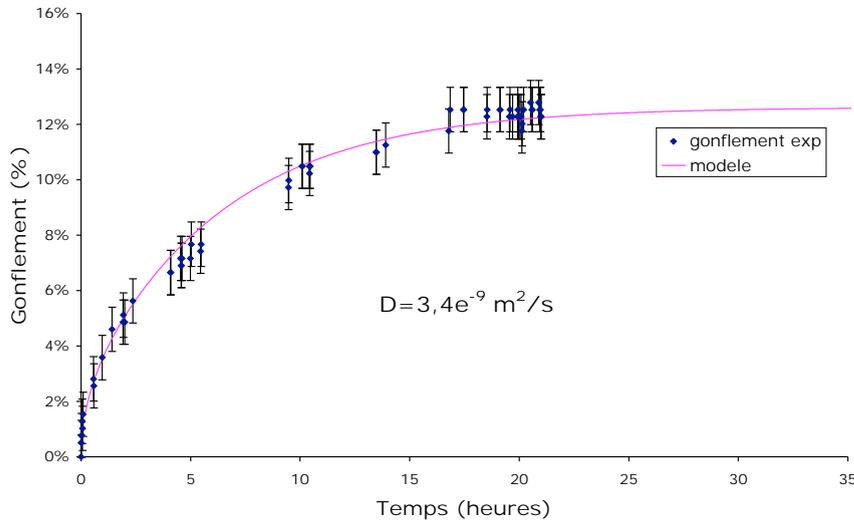


FIGURE II.31 – Évaluation du coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le PEG 400 à 120 bars et 100 °C grâce au modèle de la loi de Fick.

c ) *Simulation à partir de Comsol Multiphysics<sup>®</sup>*

L'hypothèse de la hauteur constante étant assez limitante pour certains polymères, une résolution à partir d'un logiciel de calcul permettant de simuler cette variation de hauteur a été mise au point. C'est le logiciel Comsol Multiphysics<sup>®</sup> qui a été utilisé qui est un logiciel de résolution par éléments finis. La géométrie est identique, à savoir un cylindre vertical. La position le long de l'axe vertical ascendant est symbolisée par  $z$  et  $h(t)$  est la hauteur de mélange à l'instant  $t$ .

**Hypothèses du modèle** Les hypothèses utilisées pour cette modélisation sont les suivantes :

- Le polymère est considéré comme un corps pur et la distribution de masse molaire en fonction de la longueur de chaîne est négligée.

- La phase CO<sub>2</sub> supercritique est supposée pure et le polymère ne peut changer de phase (la tension de vapeur des polymères est très faible et leur solubilité dans le CO<sub>2</sub> sc aussi).
- P et T sont supposées constantes durant l'expérience et sont identiques initialement dans les deux phases. De plus, toute variation d'énergie et donc de température due à la dissolution du CO<sub>2</sub> dans le polymère est négligée. L'enthalpie de mélange est donc supposée nulle et P et T sont constantes dans tout le système à tout instant.
- L'interface polymère-CO<sub>2</sub> est supposée plane. Tout effet de bord ou de tension interfaciale sont négligés.
- Le système est supposé infini dans le plan horizontal. Le problème peut donc être traité en 1 dimension.

De plus, la modélisation nécessite une loi de comportement du mélange. Dans une première approche et si on ne dispose pas de mesure de la masse volumique du mélange en fonction de la solubilité, une hypothèse de mélange idéal avec volume d'excès nul peut être faite. Cependant, cette hypothèse induit une erreur importante dans le cas d'un système fortement non-idéal tel que le PEG-CO<sub>2</sub>. Des mesures expérimentales<sup>[79,181]</sup> ont donc été utilisées pour obtenir une loi de comportement du mélange. Celle-ci doit permettre la bonne représentations des mesures tout en permettant la simplification mathématique des équations du problème. La loi suivante a ainsi été utilisée :

$$\frac{1}{\rho_{eq}(T, P, w_{eq}(T, P))} = A(T) * w_{eq}(T, P) + B(T) \tag{II.3}$$

avec A et B les coefficients des droites qui dépendent de la température (voir figure II.32).

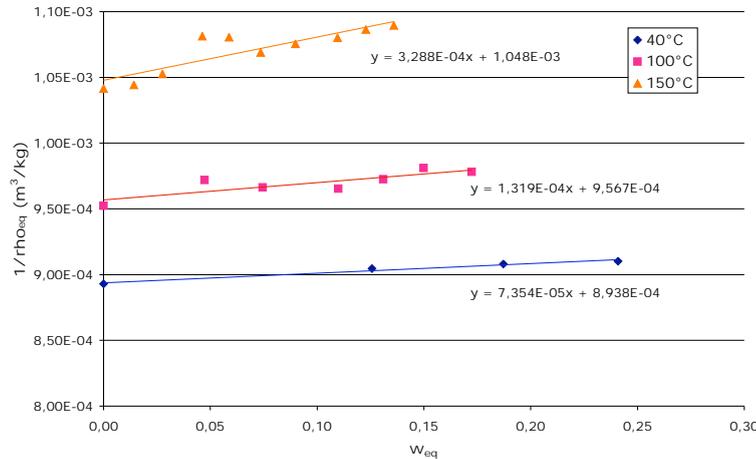


FIGURE II.32 – Évolution de la masse volumique du mélange PEG/CO<sub>2</sub> à l'équilibre en fonction de la solubilité.

*A priori*, la masse volumique du mélange va dépendre de la pression, de la température et de la composition du binaire dans le cas d'un mélange insaturé, donc hors équilibre. À température et composition constantes, le mélange est supposé incompressible, soit :

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T,w} = 0 \tag{II.4}$$

Soit (T,P,w) l'état du mélange considéré et soit  $P_{eq}$  la pression d'équilibre sur l'isotherme  $T$  correspondant à une fraction massique à saturation égale à  $w_{eq}$ . Cette pression est solution de :

$$w_{eq}(T, P_{eq}) = w \tag{II.5}$$

Alors l'hypothèse précédente conduit à :

$$\rho(T, P, w) = \rho_{eq}(T, w) \quad (\text{II.6})$$

Finalement, la loi de comportement du mélange est la suivante :

$$\frac{1}{\rho(T, P, w(T, P))} = A(T) * w(T, P) + B(T) \quad (\text{II.7})$$

**Bilans de matière** La mise en place du modèle nécessite maintenant l'écriture des bilans de matière. Dans le cas d'un mélange de plusieurs constituants, il faut écrire le bilan de matière partiel sur chaque constituant. Le bilan de matière global, somme de tous les bilans de matière partiels, peut être substitué à l'un d'entre eux. Ici, on est en présence d'un binaire et on choisit d'écrire le bilan global et le bilan partiel sur le CO<sub>2</sub>. Ces deux bilans conduisent aux équations aux dérivés partielles (EDP) suivantes (démonstration complète en annexe C, p 218) :

$$\text{sur le mélange} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial \rho v}{\partial z} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{sur le CO}_2 \quad \rho \frac{\partial w}{\partial t} = -\rho v \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D \frac{\partial w}{\partial z} \right) \quad (\text{II.9})$$

D est supposé indépendant de la composition. On dispose donc de 2 EDP pour 3 variables dépendantes :  $\rho(t, z)$ ,  $w(t, z)$  et  $v(t, z)$  et d'une loi de comportement  $\rho(w)$ . Le problème peut donc se résoudre en l'état et seules les conditions limites et conditions initiales sont encore à écrire.

**Conditions aux limites** Les conditions aux limites sont les suivantes :

– La fraction massique est supposée constante à la surface ( $z=h(t)$ ) et égale à la solubilité :

$$w(t, h(t)) = w_{eq} \quad (\text{II.10})$$

– Le fond, en  $z=0$ , est supposé étanche. Le flux total et la vitesse sont donc nuls :

$$\frac{\partial w}{\partial z}(t, 0) = 0 \quad (\text{II.11})$$

$$v(t, 0) = 0 \quad (\text{II.12})$$

– La dernière condition limite manquante est celle sur la vitesse à la surface. C'est elle qui permet de prendre en compte l'évolution de la hauteur dans ce modèle. L'équation suivante est obtenue à partir de la conservation de la masse de polymère dans le temps. La démonstration complète se trouve en annexe C, p 218.

$$h'(t) = v(t, h) - \frac{D}{1 - w_{eq}} \frac{\partial w(t, h)}{\partial z} \quad (\text{II.13})$$

**Conditions initiales**

$$w(0, z) = 0 \quad (\text{II.14})$$

$$v(0, z) = 0 \quad (\text{II.15})$$

$$h(0) = h_0 \quad (\text{II.16})$$

**Problème final** Afin de faciliter la résolution et l'écriture dans Comsol, les équations ont été découplées, homogénéisées et adimensionnalisées.

On pose :

$$\tilde{t} = \frac{t}{\tau_D} \quad (\text{II.17})$$

$$\tau_D = \frac{h_0^2}{D} \quad (\text{II.18})$$

$$\tilde{z} = \frac{z}{h_0} \quad (\text{II.19})$$

$$\rho_{adim} = \frac{\rho - \rho_{eq}}{\rho_p - \rho_{eq}} \quad (\text{II.20})$$

$$h_{adim}(\tilde{t}) = \frac{h(\tilde{t})}{h_0} \quad (\text{II.21})$$

$$\tilde{K} = \frac{(\rho_p - \rho_{eq})}{\rho_{eq}} \left[ -1 + \frac{(Aw_{eq} + B)}{(1 - w_{eq})A} \right] \quad (\text{II.22})$$

Le système d'équations final est le suivant :

| Géométrie          | Régime             | Variable dépendante  |                                   |         |
|--------------------|--------------------|--|-----------------------------------|---------|
| 1D variable        | transitoire        | $\rho_{adim}(\tilde{t}, \tilde{z})$  |                                   |         |
| $\tilde{z} \geq 0$ | $\tilde{t} \geq 0$ | $0 \leq \rho_{adim} \leq 1$  |                                   |         |
|                    |                    | $\frac{\partial \rho_{adim}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 \rho_{adim}}{\partial \tilde{z}^2}$                                    | EDP 1                             | (II.23) |
|                    |                    | $\frac{\partial h_{adim}}{\partial \tilde{t}} = \tilde{K} \frac{\partial \rho_{adim}}{\partial \tilde{z}}(\tilde{t}, h_{adim}(\tilde{t}))$ | EDO donnant $h_{adim}(\tilde{t})$ | (II.24) |
|                    |                    | $\frac{\partial \rho_{adim}}{\partial \tilde{z}}(\tilde{t}, 0) = 0 \quad \forall \tilde{t} \geq 0$   | cond. lim.                        | (II.25) |
|                    |                    | $\rho_{adim}(\tilde{t}, h_{adim}(\tilde{t})) = 0 \quad \forall \tilde{t} \geq 0$   | cond. lim.                        | (II.26) |
|                    |                    | $v(\tilde{t}, 0) = 0$  | cond. lim.                        | (II.27) |
|                    |                    | $\rho_{adim}(0, \tilde{z}) = 1 \quad \forall \tilde{z} \in [0, 1[$   | cond. init.                       | (II.28) |
|                    |                    | $h_{adim}(0) = 1$  | cond. init.                       | (II.29) |
|                    |                    | $v(0, \tilde{z}) = 0$  | cond. init.                       | (II.30) |

Ce problème n'a pas de solution analytique car  $h$  varie dans le temps. La résolution est donc numérique via Comsol avec l'utilisation d'un maillage mobile. À partir des coefficients  $A$  et  $B$  pour la température de travail et de la masse volumique du polymère pur, la simulation permet d'évaluer le gonflement au cours du temps. Un fitting de la courbe obtenue par rapport aux données expérimentales est ensuite effectué, avec le coefficient de diffusion comme paramètre ajustable. Un exemple de ces courbes est présenté sur la figure II.33.

#### d) Synthèse des résultats sur le PEG

Peu de valeurs sont disponibles dans la littérature sur les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le PEG. À titre comparatif, Taki *et al.* [182] ont trouvé une valeur de  $3,36 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pour un PEG de haute masse molaire ( $\overline{M}_w = 4 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ ) à 110 °C. Le tableau II.10 compare les valeurs de coefficient de diffusion et de gonflement obtenus avec les différents

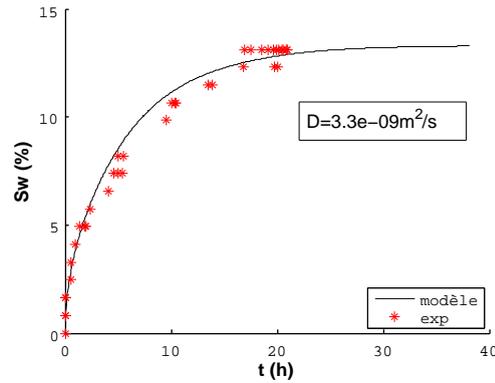


FIGURE II.33 – Comparaison de l'évolution du gonflement en fonction du temps de mélange PEG/CO<sub>2</sub> expérimental et avec le modèle Comsol à 100 °C et 120 bars.

modèles (Fick, eq. II.2, idéal, eq. I.66). La modélisation par Comsol donne une estimation très fiable du gonflement à partir du moment où on possède une bonne représentation de l'évolution de la masse volumique en fonction de la solubilité. L'évaluation du coefficient de diffusion est du même ordre de grandeur avec les 3 modèles. Des expériences avec plus de points permettraient d'affiner l'ajustement du coefficient D, notamment avec le modèle Comsol, et donc de mieux évaluer l'impact de la prise en compte de la hauteur variable. Une mesure indépendante du coefficient de diffusion permettrait également de valider ces méthodes. Le coefficient de diffusion augmente de façon significative avec la température. Une légère baisse avec l'augmentation de la pression est également observée. L'écart entre les valeurs obtenues à partir du modèle Comsol et celle à partir de la loi de Fick avec une hauteur constante semble augmenter avec l'augmentation de l'importance du gonflement. Cette tendance serait à confirmer avec plus de points expérimentaux. Par ailleurs, la pertinence du modèle est grandement assujéti à la précision des valeurs expérimentales.

Tableau II.10 – Comparaison des coefficients de diffusion et des expansions du mélange PEG 400-CO<sub>2</sub> selon les différents modèles.

| T<br>°C | P<br>bar | Sw<br>% | Sw <sub>Comsol</sub><br>% | ΔSw<br>% | D <sub>Fick</sub><br>m <sup>2</sup> /s | D <sub>idéal</sub><br>m <sup>2</sup> /s | D <sub>Comsol</sub><br>m <sup>2</sup> /s | ΔD <sub>(Comsol-Fick)</sub><br>% |
|---------|----------|---------|---------------------------|----------|--|---|--|----------------------------------|
| 40      | 50       | 14,5    | 15,0                      | 3,4      | 9,4.10 <sup>-10</sup>                  | 8,4.10 <sup>-10</sup>                   | 1,1.10 <sup>-9</sup>                     | 13                               |
| 40      | 80       | 23,4    | 23,3                      | 0,6      | 8,6.10 <sup>-10</sup>                  | 8,5.10 <sup>-10</sup>                   | 6,3.10 <sup>-10</sup>                    | 35                               |
| 40      | 116      | 28,6    | 29,2                      | 2,1      | 8,0.10 <sup>-10</sup>                  | 7,7.10 <sup>-10</sup>                   | 6,9.10 <sup>-10</sup>                    | 16                               |
| 100     | 118      | 12,6    | 14,4                      | 14,1     | 3,4.10 <sup>-9</sup>                   | 2,5.10 <sup>-9</sup>                    | 3,2.10 <sup>-9</sup>                     | 3                                |

#### II.2.2.4 Gonflement et coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le PA

La technique des mesures de gonflement développée pour le PEG a été utilisée par Martinache *et al.*<sup>[17]</sup> pour étudier le comportement du PA 11 avec du CO<sub>2</sub> sc dans l'optique de réaliser de la mousse. Ces résultats seront comparés à nos données expérimentales présentées dans ces travaux.

La même méthode de mesure a été mise en oeuvre sur le PA 11. Cependant, les limites de l'appareillage ont restreint la gamme de mesure en température. Par ailleurs, il s'est révélé extrêmement difficile d'obtenir un échantillon sans bulle lors de la fonte du polymère dans l'éprouvette. Diverses techniques ont été essayées, mais aucune n'a permis d'obtenir

des échantillons utilisables de façon systématique. C'est pourquoi seuls quelques points de mesures sont présentés ici.

La figure II.34 présente les résultats à 185 et 195 °C comparés à ceux de la littérature à 215 °C<sup>[17]</sup>. L'augmentation du gonflement avec la pression ou la masse volumique du CO<sub>2</sub> semble linéaire et le gonflement augmente avec la température. Sur la figure II.35, on observe à 215 °C un gonflement allant jusqu'à 17 % sous 300 bars de CO<sub>2</sub>. À partir de cette pression, le gonflement cesse d'augmenter.

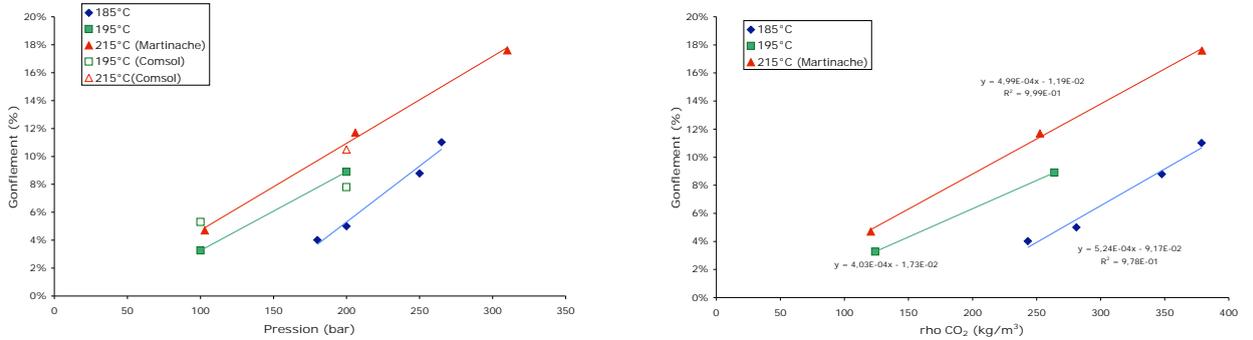


FIGURE II.34 – Mesures du gonflement du PA 11 sous pression de CO<sub>2</sub> à 185 et 195 °C, comparées avec les données de la littérature à 215 °C<sup>[17]</sup>.

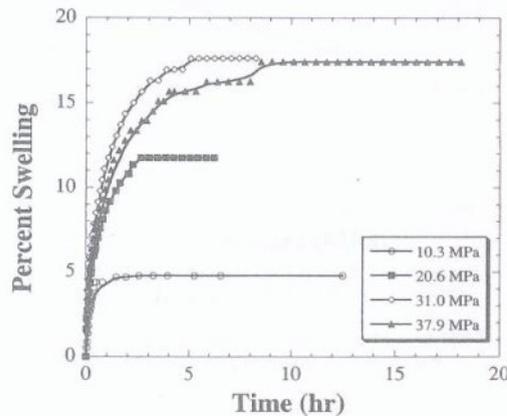


FIGURE II.35 – Cinétique de gonflement du PA 11 à 215 °C sous différentes pressions de CO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>

Par ailleurs, les valeurs de coefficient de diffusion obtenues à partir de l'équation II.2 sont reportées sur la figure II.36. À la précision de la méthode près, les valeurs sont toutes dans la même gamme (en moyenne  $D = 3,2 \cdot 10^{-9} \pm 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Une tendance à la baisse avec l'augmentation de la pression est détectée. L'influence de la température est difficile à mettre en évidence au vu des erreurs expérimentales. Le coefficient de diffusion reste globalement du même ordre de grandeur dans cette gamme de température (185-215 °C) et pression (100-400 bars).

Par ailleurs, la simulation sous Comsol a été utilisée également sur le PA. Il a fallu obtenir une équation de type  $1/\rho = aw + b$  similaire à celle obtenue pour le PEG (eq. II.7). L'équation d'état de Sanchez-Lacombe, détaillée dans la section suivante, a été utilisée pour modéliser l'évolution de la masse volumique en fonction de la solubilité. Une zone de pression et température où celle-ci suit une loi de la forme voulue a été identifiée (figure II.37).

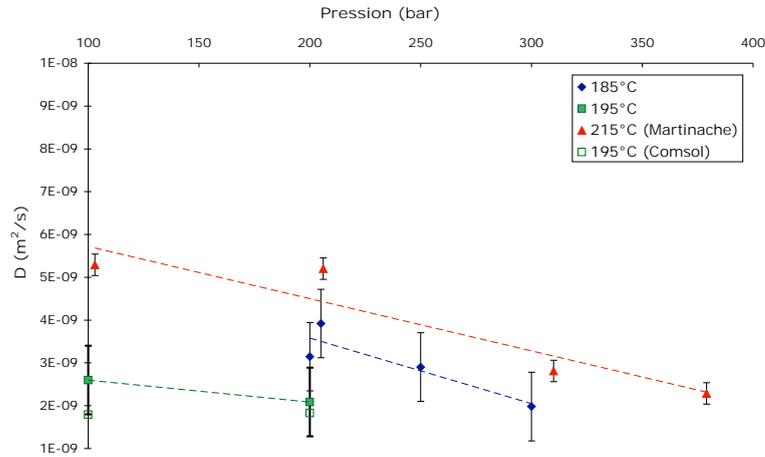


FIGURE II.36 – Coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le PA 11 à 185 et 195 °C, comparée avec les données de la littérature à 215 °C<sup>[17]</sup> et avec la modélisation Comsol.

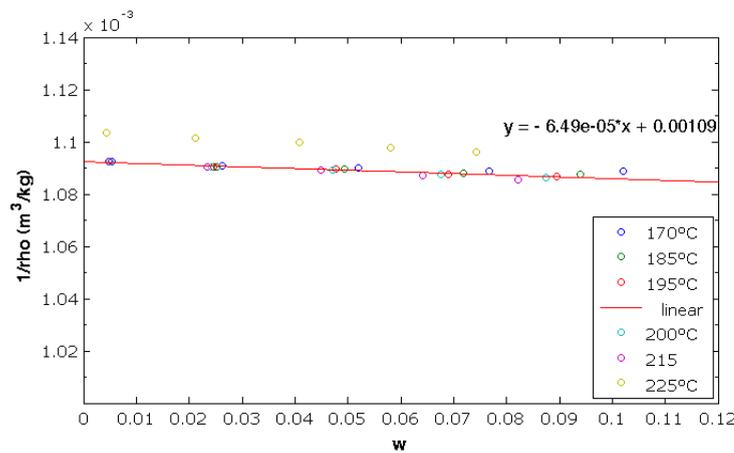


FIGURE II.37 – Évolution de la masse volumique avec la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le PA simulée à partir de l'EOS de SL.

Ce modèle a été utilisé pour simuler le gonflement en fonction du temps sous Comsol et ajuster les coefficients de diffusion correspondants avec les points expérimentaux. Le résultat à 195 °C et 200 bars est présenté sur la figure II.38. Les coefficients de diffusion obtenus sont comparés avec les précédents sur la figure II.36. Les valeurs à 185 °C ne sont pas présentées. En effet, l'état physique de polymère est différent car trop proche et légèrement en dessous du point de fusion. Les contraintes liées à cet état ne sont pas pris en compte dans le modèle et faussent les résultats.

Les différents modèles de diffusion utilisés ont donc permis d'obtenir des ordres de grandeur des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le PEG et le PA. Le modèle développé sous Comsol permet de prendre en compte la variation de hauteur et donc d'augmenter la précision de l'évaluation du coefficient de diffusion. Cependant, plus d'expériences dans des conditions plus stables de pression seraient nécessaires pour parvenir à une détermination précise de ces coefficients de diffusion.

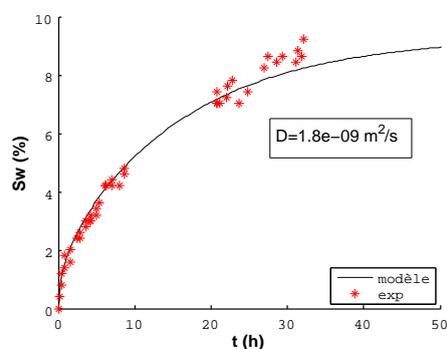


FIGURE II.38 – Comparaison du gonflement expérimental et simulé par Comsol à 195 °C et 200 bars.

## II.2.3 Solubilité du CO<sub>2</sub> dans le PA 11

### II.2.3.1 Mesure de solubilité sur du PA 11 fondu sur une balance à suspension magnétique

Des mesures de solubilité ont été effectuées au laboratoire, Institut für Nichtklassische Chemie e.V, sur une balance à suspension magnétique (MSB) dont le principe de fonctionnement a été décrit au paragraphe I.3.1.2.2, p 52. C'est un équipement fourni par la société Rubotherm qui est schématisé sur la figure II.39. Les mesures ont été effectuées à trois températures (202, 218 et 231 °C) de 50 à 300 bars. Les résultats bruts sont présentés sur la figure II.40. Ces résultats n'ont pas subi de correction prenant en compte le gonflement du polymère.

Une estimation du gonflement dans les conditions de mesures de la solubilité peut être faite en extrapolant les valeurs obtenues précédemment (figure II.34). Ces extrapolations ont été comparées à une estimation par un modèle dans le paragraphe suivant.

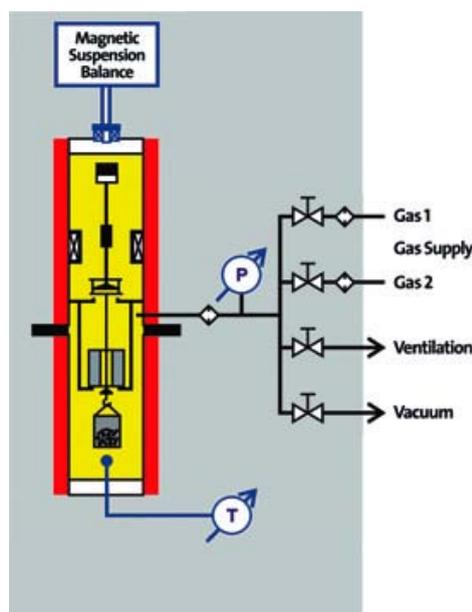


FIGURE II.39 – Schéma de la balance à suspension magnétique RUBOTHERM

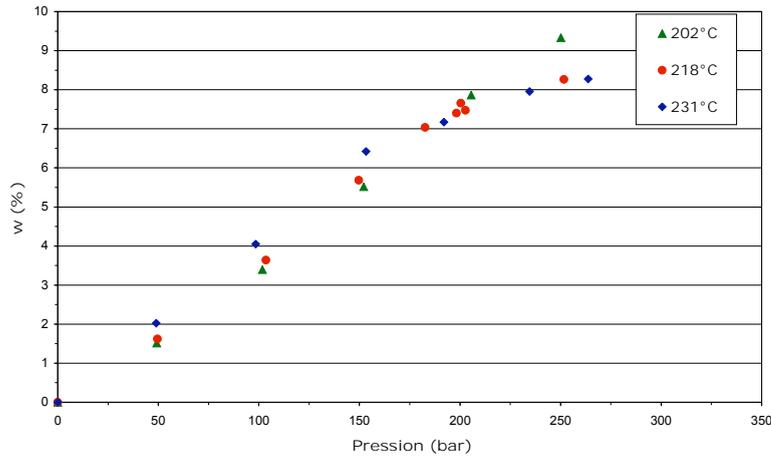


FIGURE II.40 – Valeurs brutes de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le BMFO à différentes températures et pressions.

### II.2.3.2 Modélisation et correction par l'équation de Sanchez-Lacombe

L'équation d'état de Sanchez-Lacombe a été présentée au paragraphe I.3.1.1.2, p 48. Elle permet d'estimer le gonflement et la solubilité du CO<sub>2</sub> dans un polymère. Pour cela la résolution du système d'équations (II.31 et II.32) et le choix de règles de mélanges sont nécessaires. Il faut également évaluer au moins un paramètre binaire d'interaction à partir de données expérimentales.

$$\tilde{P} = -\tilde{\rho}^2 - \tilde{T}[\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}] \quad (\text{II.31})$$

$$\ln \varphi_1 = \ln \varphi_1^{\text{mélange}} + \ln x_1^{\text{mélange}} \quad (\text{II.32})$$

$$\text{en supposant } x_1^{\text{gaz}} = 1 \quad (\text{II.33})$$

Les règles de mélanges choisies ici sont présentées ci-après.

$$r = \sum x_i r_i \quad (\text{II.34})$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{r} \quad (\text{II.35})$$

$$M = \sum_i x_i M_i \quad (\text{II.36})$$

$$v^* = \sum_i \phi_i v_{ii}^* \quad (\text{II.37})$$

$$\text{règle 1 } \epsilon^* = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j \epsilon_{ij}^* \quad (\text{II.38})$$

$$\epsilon_{ij}^* = (1 - k_{ij})(\epsilon_i^* \epsilon_j^*)^{0,5} \quad (\text{II.39})$$

avec  $x_i$  les fractions molaires des composés dans le mélange.

Une autre règle de mélange (règle 2) a été testée, remplaçant les équations II.38 et II.39, par les équations suivantes :

$$\text{r\`egle 2} \quad \frac{\epsilon^*}{v^*} = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j \left( \frac{\epsilon^*}{v^*} \right)_{ij} \quad (\text{II.40})$$

$$\left( \frac{\epsilon^*}{v^*} \right)_{ij} = (1 - k_{ij}) \left( \frac{\epsilon_i^* \epsilon_j^*}{v_i^* v_j^*} \right)^{0,5} \quad (\text{II.41})$$

Les coefficients de fugacité  $\varphi_i$  nécessaires à l'expression II.32 sont explicités dans l'équation I.55, p 50 et les dérivées nécessaires ont été calculées par Neau<sup>[42]</sup> et sont rappelées aux équations II.42 et II.44, pour les règles de mélanges choisies.

$$\left[ \frac{nr}{v^*} \left( \frac{\partial v^*}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] = \frac{1}{v^*} [r_i (-v^* + v_{ii}^*)] \quad (\text{II.42})$$

$$\text{r\`egle 1} \quad \left[ \frac{nr}{\epsilon^*} \left( \frac{\partial \epsilon^*}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] = \frac{1}{\epsilon^*} [2r_i (-\epsilon^* + \sum_j \phi_j \epsilon_{ij}^*)] \quad (\text{II.43})$$

$$\text{r\`egle 2} \quad \left[ \frac{nr}{\epsilon^*} \left( \frac{\partial \epsilon^*}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] = \left[ \frac{nr}{v^*} \left( \frac{\partial v^*}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] - 2r_i + 2 \frac{v^*}{\epsilon^*} r_i \sum_j \phi_j \left( \frac{\epsilon^*}{v^*} \right)_{ij} \quad (\text{II.44})$$

L'ajustement du paramètre binaire d'interaction  $k_{ij}$  a été fait en minimisant l'écart entre la solubilité corrigée et la solubilité théorique calculée, pour chaque règle de mélange. La solubilité corrigée correspond aux valeurs expérimentales corrigées avec la poussée d'Archimède (grâce à l'équation II.45). Celle-ci fait intervenir le gonflement qui a été estimé via SL. La solubilité théorique est celle calculée directement par la résolution du système d'équations.

$$w_{corr} = w_{exp} + \rho_{CO_2} (v_{mel} - v_p) \quad (\text{II.45})$$

avec  $w_{corr}$  et  $w_{exp}$ , les fractions massiques en CO<sub>2</sub>, respectivement corrigées et expérimentales,  $v_{mel}$  et  $v_p$ , les volumes spécifiques du mélange à l'équilibre et du polymère pur.

Le critère de minimisation choisi minimise les écarts par la méthode des moindres carrés via un algorithme de régression non linéaire (algorithme de région de confiance dogleg suivi de Levenberg-Marquardt , MATLAB 7.9 2009<sup>®</sup>). Le diagramme d'optimisation est présenté sur la figure II.41.

Les données caractéristiques du PA 11 ont été évaluées à partir des données PVT<sup>[170]</sup> entre 205 et 269  C et entre 0 et 500 bars. Celles du CO<sub>2</sub> ont été évaluées à partir des données PVT obtenues sur le site NIST<sup>[183]</sup> sur la base de l'équation d'état de Span et Wagner<sup>[184]</sup> dans la gamme 200   230  C et 100 à 300 bars. Le polymère est supposé monodisperse et la phase gaz est supposée composée uniquement de CO<sub>2</sub>. Les données obtenues sont présentées dans le tableau II.11. Les différents programmes d'optimisation sont disponibles en annexe D, p 227.

La figure II.42 montre la bonne cohérence du modèle, quelque soit la règle de mélange choisie. Les solubilités corrigées et théoriques sont en effet très proches et les déviations standards ( $MSD = \frac{w_{theo} - w_{corr}}{w_{corr}} \frac{100}{n_t}$ ) similaires avec les deux règles de mélange (tableau II.12). Dans les deux cas le coefficient d'interaction binaire est proche de zéro, ce qui prouve que le modèle choisi est bien adapté.

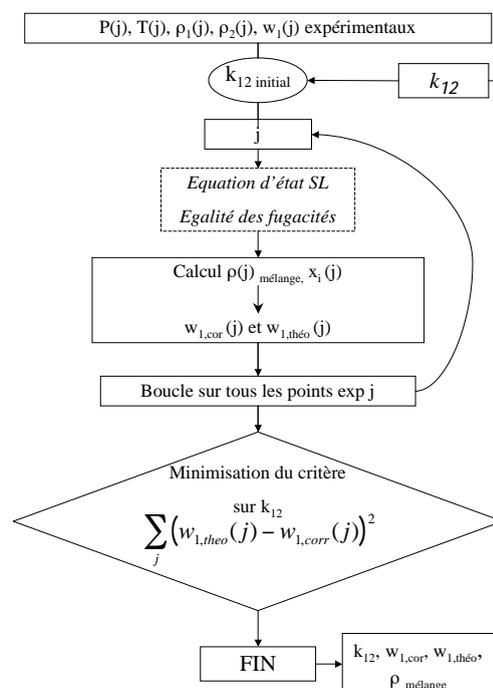


FIGURE II.41 – Diagramme de la procédure d’optimisation du paramètre d’interaction et du calcul de la solubilité via l’équation de SL.

Tableau II.11 – Valeurs pour l’équation de Sanchez-Lacombe

| Composés                | $\rho^*$ (g/cm <sup>3</sup> ) | T* (K) | P* (MPa) |
|-------------------------|-------------------------------|--------|----------|
| PA 11 [170]             | 1,035                         | 765,0  | 465,4    |
| CO <sub>2</sub> [185]   | 1,426                         | 328,1  | 464,2    |
| CO <sub>2</sub> [39]    | 1,2530                        | 369,1  | 341,2    |
| CO <sub>2</sub> (thèse) | 1,2518                        | 354,1  | 329,3    |

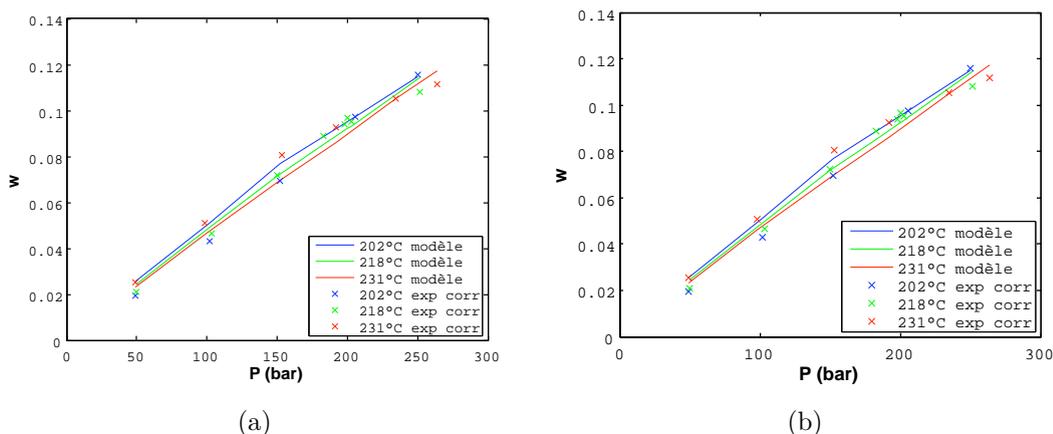


FIGURE II.42 – Comparaison des solubilités expérimentales corrigées et des solubilités théoriques de Sanchez-Lacombe pour les règles de mélange 1 (a) et 2 (b).

L'utilisation d'un coefficient d'interaction binaire par température (tableau II.12) n'améliore pas de façon significative la fidélité du modèle (MSD identique). Les valeurs de  $k_{ij}$  diminuent avec la température, ils suivent une évolution monotone. Néanmoins, l'utilisation d'une loi de type  $k_{ij}=a+bT$  afin de représenter l'évolution du coefficient d'interaction binaire avec la température nécessiterait plus d'isothermes. Un  $k$  unique indépendant de la température, à partir d'un fitting sur l'ensemble des données et la règle de mélange 1 ont été utilisés pour le reste de l'étude et de la thèse.

Tableau II.12 – Évolution des paramètres binaires d'interaction avec la température pour chaque règle de mélange.

| $k_{ij}$          | règle 1  |       | règle 2  |       |
|-------------------|----------|-------|----------|-------|
|                   | valeur   | MSD % | valeur   | MSD % |
| $k_{ij}$ global   | -0,00297 | 2,2   | -0,00961 | 2,2   |
| $k_{ij}$ à 202 °C | 0,00102  |       | -0,00610 |       |
| $k_{ij}$ à 218 °C | -0,00344 | 2,2   | -0,0100  | 2,2   |
| $k_{ij}$ à 231 °C | -0,00594 |       | -0,0124  |       |

Le gonflement calculé par le modèle est comparé aux gonflements expérimentaux extrapolés (figure II.43). Ces gonflements expérimentaux sont obtenus à partir des gonflements à 195 et 215 °C puis extrapolés aux températures et pressions d'intérêt. Les valeurs à 185 °C n'ont pas été considérées car trop en-dessous du point de fusion et donc trop éloignées des conditions de mesures de la solubilité. Les gonflements estimés par le modèle sont du même ordre de grandeur que les gonflements expérimentaux extrapolés. La meilleure représentativité du modèle par rapport aux données expérimentales est à 218 °C. Concernant les valeurs à 231 °C, l'écart se creuse avec l'augmentation de la pression. Cela peut être dû à la perte de précision de l'extrapolation à haute pression, étant donné le manque de valeurs expérimentales, notamment au-delà de 200 bars. Par ailleurs, les valeurs expérimentales à 202 °C sont toutes en-dessous des valeurs du modèle. Cela pourrait s'expliquer par une surestimation du gonflement par le modèle aux températures proches du point de fusion. En effet, à ces températures basses, il est possible que le polymère garde encore des contraintes dues à sa structure cristalline passée, limitant ainsi le gonflement. Ces limitations physiques ne sont pas prises en compte par le modèle. Dans tous les cas de figures, les valeurs restent proches et du même ordre de grandeur (erreur inférieure à 10 % sur les volumes) avec le même comportement en pression et température.

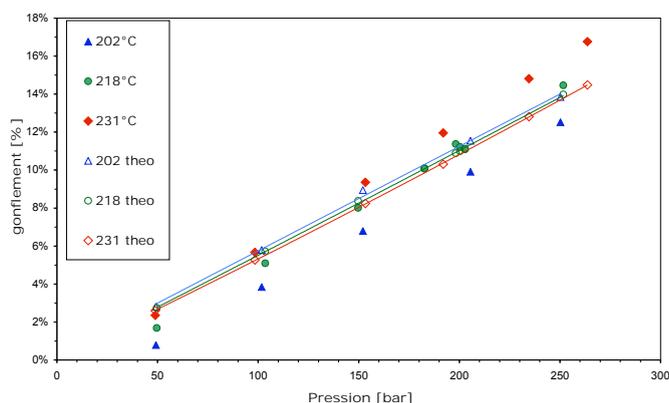


FIGURE II.43 – Comparaison des gonflements expérimentaux et théoriques du PA 11 sous CO<sub>2</sub>.

La figure II.44 montre l'évolution des solubilités corrigées par le gonflement calculé avec l'équation de Sanchez-Lacombe en fonction de la température et de la pression. La solubilité augmente avec la pression, de façon linéaire à basse pression, puis l'augmentation ralentit à plus haute pression. La solubilisation est concurrencée par l'effet de pression hydrostatique. L'effet avec la température est beaucoup moins marqué. Néanmoins, aux pressions inférieures à 200 bars, la solubilité est plus importante aux températures les plus hautes. Ceci se confirme avec le tracé à masse volumique constante (figure II.45). Un comportement similaire a été observé par Skerget *et al.*<sup>[36]</sup> sur des polyesters carboxylés. Cette augmentation inhabituelle pourrait provenir de l'augmentation du volume disponible pour le CO<sub>2</sub>. En effet, à l'état solide, seules les zones amorphes sont accessibles. C'est ce qui provoque une augmentation de la solubilité et du gonflement à la fonte du polymère pour les polymères semi-cristallins. Cela a été illustré par Lei *et al.*<sup>[35]</sup> sur du polypropylène (figure I.19). Or les nombreuses liaisons hydrogènes des polyamides ou des polyesters carboxylés maintiennent un certain niveau d'organisation des chaînes au-delà du point de fusion. Cela pourrait nuire à la solubilité qui augmenterait alors au fur et à mesure de la déstabilisation de cette organisation avec l'augmentation de température.

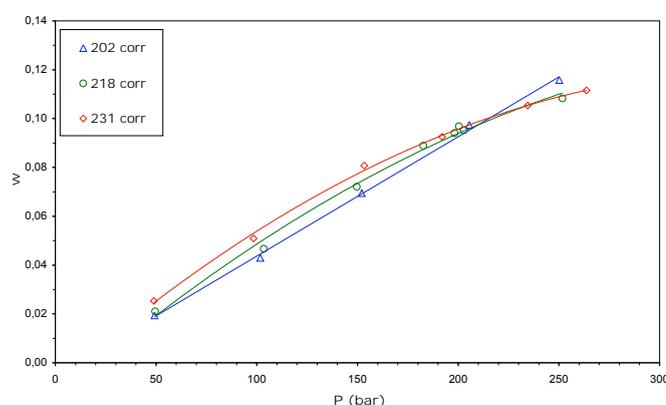


FIGURE II.44 – Evolution de la solubilité du CO<sub>2</sub> corrigée par l' EOS de SL dans le BMFO à différentes température en fonction de la pression.

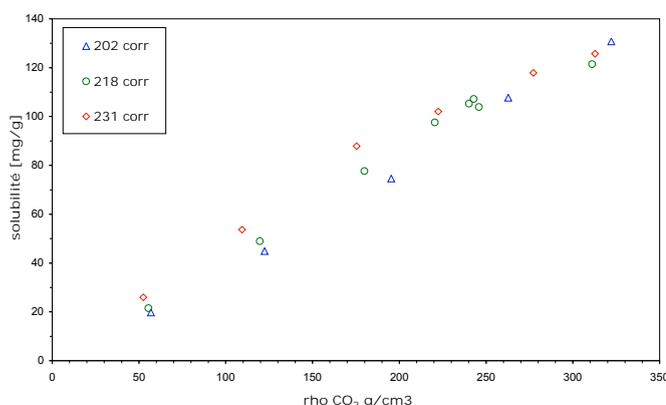


FIGURE II.45 – Evolution de la solubilité du CO<sub>2</sub> corrigée par l'EOS de SL dans le BMFO à différentes température et pression en fonction de la masse volumique du CO<sub>2</sub>.

À plus haute pression, un point de croisement semble apparaître avec le rétablissement d'un comportement plus classique pour un binaire CO<sub>2</sub>/polymère avec la diminution de la solubilité avec la température. Ce phénomène est moins marqué sur le graphique en fonction de la masse volumique, mais un rapprochement des courbes de température est tout de même observé. L'augmentation de la solubilité du CO<sub>2</sub> à haute pression pourrait perturber à partir d'un certain point l'organisation rémanente et rétablir le comportement

classique de ce type de binaire. Ce point de croisement pourrait également être dû au manque de précision de l'estimation du gonflement, notamment aux hautes pressions.

Globalement l'effet de la température est assez faible et dans l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales et dues au modèle et il est difficile de conclure sur un véritable effet dans un sens ou dans un autre.

Par ailleurs, ce modèle permet de calculer le volume d'excès du mélange pour chaque point expérimental. Son évolution en fonction de la solubilité est représentée sur la figure II.46. Il est toujours inférieur à 6 % en valeur absolue, ce qui est cohérent avec Martinache *et al.* [17] qui ont annoncé des valeurs inférieures à 3 %.

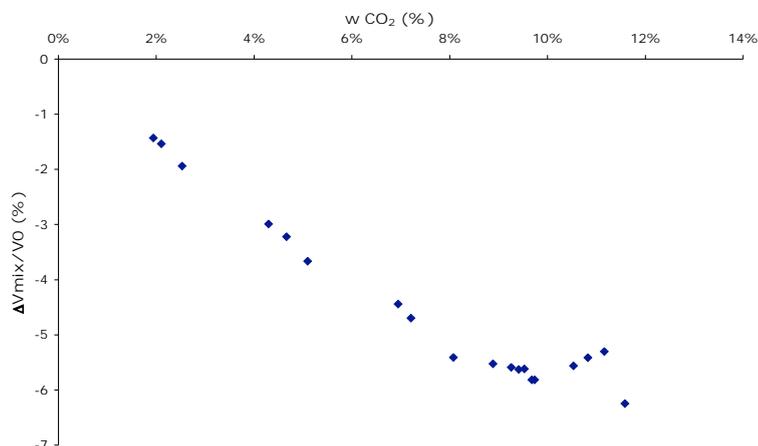


FIGURE II.46 – Evolution du volume d'excès du mélange CO<sub>2</sub>-PA 11 en fonction de la solubilité.

### II.3 Conclusion : une meilleure connaissance du PA 11 seul et en mélange avec le CO<sub>2</sub>

L'ensemble des caractérisations présentées précédemment, que ce soit du polymère ou du mélange binaire CO<sub>2</sub>-PA 11, ont eu pour but de comprendre et d'améliorer le procédé. Dans ce cadre, les données de rhéologie et de solubilité sont particulièrement importantes.

Nous avons ainsi observé le comportement rheofluidifiant du polymère et la baisse de viscosité apportée par le CO<sub>2</sub> d'environ 25 % pour 2 % de CO<sub>2</sub>. Les valeurs à teneur en CO<sub>2</sub> plus élevée n'ont pas pu être mesurées.

La solubilité, quant à elle, s'est révélée peu sensible à la température dans la gamme étudiée (200-230 °C). Ceci est favorable à une baisse supplémentaire de la viscosité du PA 11 en chauffant et en ajoutant du CO<sub>2</sub>. Un modèle a été développé afin d'estimer la solubilité à pression et température donnée dans la gamme expérimentale.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude du procédé d'extrusion seul et en présence de CO<sub>2</sub> sc. Nous nous intéresserons particulièrement à l'étude de l'écoulement et de l'efficacité du mélange CO<sub>2</sub>-PA 11 dans différentes conditions.



## Chapitre III

# Mise en oeuvre du procédé d'extrusion assistée par CO<sub>2</sub> supercritique

*Je n'ai pas échoué. J'ai simplement trouvé 10.000 solutions qui ne fonctionnent pas ...*  
[Thomas Edison]

### III.1 L'extrudeuse SCAMEX utilisée

La partie extrusion de ce travail de thèse a été réalisée sur une extrudeuse monovis (35 L/D<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>=30 mm) sur laquelle un port d'injection de CO<sub>2</sub> a été placé en début de zone de pompage. L'extrudeuse provient de l'entreprise SCAMEX qui a réalisé l'adaptation en vue de l'introduction du CO<sub>2</sub>. L'appareillage a été décrit précédemment et déjà utilisé pour la production de mousses de polymère bio-dégradable, l'Eudragit E100, ainsi que de PS<sup>[186]</sup>.



FIGURE III.1 – Photo de l'extrudeuse

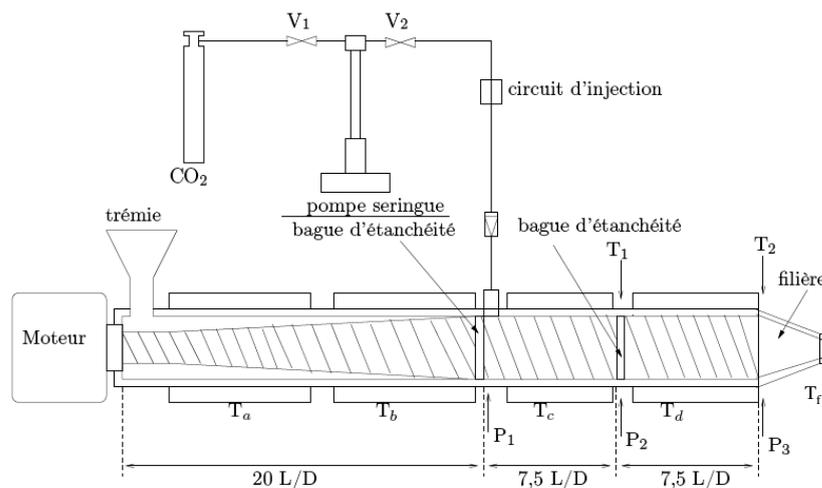


FIGURE III.2 – Schéma de l'extrudeuse

Le CO<sub>2</sub> est délivré à l'aide d'une pompe seringue ISCO qui permet de contrôler de façon précise les faibles débits. Une photo de l'appareillage se trouve sur la figure III.1 et une vue plus schématique sur la figure III.2. La température est régulée sur 4 zones de l'extrudeuse (Ta, Tb, Tc et Td) plus la régulation de la filière, Tf. La trémie est également régulée par un bain thermostaté empêchant le polymère de fondre de façon trop précoce dans la trémie. La température matière est mesurée en 2 points (T1 et T2) et le contrôle du procédé

est complété par 3 capteurs de pression ( $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$ ). Les caractéristiques géométriques de la vis sont données dans le tableau III.1 et la géométrie du système vis-fourreau est décrite sur la figure III.3. La vis est divisée en trois zones. La première, de longueur  $20 L/D_1$ , correspond à la zone d'alimentation et de fusion où le diamètre du corps de la vis augmente, de 21 mm au niveau de la trémie jusqu'à 27 mm en fin de zone. Cette géométrie est adoptée afin de favoriser le convoyage et la fusion de la matière (partie I.4.1.3). Les deux autres zones de longueur  $7,5 L/D_1$  ont un diamètre du corps de la vis constant égal à 27 mm. Entre chaque zone, une bague de restriction a été installée afin d'assurer l'étanchéité dynamique. Cette bague a un diamètre de 28 mm et une largeur de 20 mm.

Tableau III.1 – Caractéristiques géométriques de l'extrudeuse

| L<br>(m)                | $D_1$<br>(mm) | $D_2$<br>(mm) | B<br>(mm) | $e_f$<br>(mm) | H<br>(mm) | $\theta$<br>(°) | W<br>(mm) |
|-------------------------|---------------|---------------|-----------|---------------|-----------|-----------------|-----------|
| 1,05 (soit 35 $L/D_1$ ) | 30            | 21-27         | 30        | 3,5           | 4,5-1,5   | 17,66           | 25,08     |

|          |   |       |                      |
|----------|---|-------|----------------------|
| $D_1$    | diamètre du fourreau  | H     | profondeur du chenal |
| $D_2$    | diamètre du corps de la vis   | W     | largeur du chenal    |
| B        | pas de la vis   | $e_f$ | épaisseur du filet   |
| $\theta$ | angle que fait le filet avec un axe perpendiculaire à l'axe de la vis |       |                      |

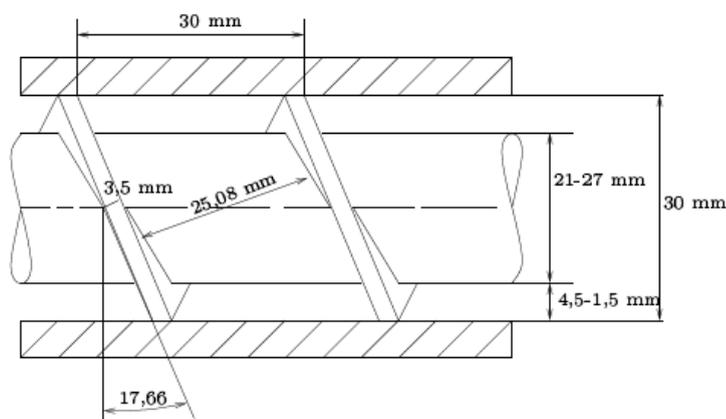


FIGURE III.3 – Schéma de la géométrie de la vis

La forme générale des filières utilisées et leurs dimensions communes sont représentées sur la figure III.4 et le tableau III.2. Différentes filières ont été utilisées au cours de l'étude où seule la partie D a été modifiée selon les utilisations. La diminution du diamètre de sortie va augmenter la pression dans l'extrudeuse. De même, l'augmentation de la longueur de la filière augmentera la pression. Les différentes caractéristiques des filières utilisées ainsi que leur dénomination pour la suite sont résumées dans le tableau III.3.

Tableau III.2 – Dimension générale des filières

|        | partie A | partie B | partie C  |
|--------|----------|----------|-----------|
| l (mm) | 10       | 52,87    | 5,71      |
| d (mm) | 30-10    | 10       | 10- $d_D$ |

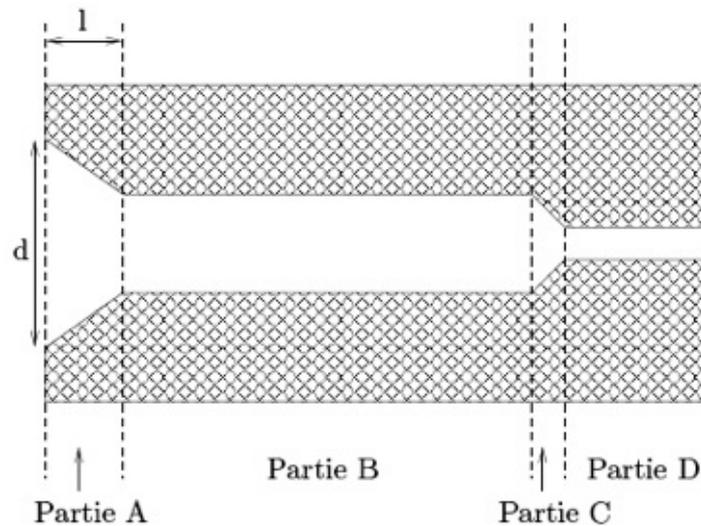


FIGURE III.4 – Schéma général de la géométrie des filières

Tableau III.3 – Dimension du capillaire (partie D) des différentes filières

|                 | D1 | D2 | D3 | L7 | L17 | L22 | D500 |
|-----------------|----|----|----|----|-----|-----|------|
| $l$ (mm)= $L_c$ | 8  | 8  | 8  | 7  | 17  | 22  | 5    |
| $d$ (mm)= $D_c$ | 1  | 2  | 3  | 1  | 1   | 1   | 0,5  |

### III.1.1 Instrumentation de l'extrudeuse

L'extrudeuse est équipée de 5 zones de régulation (Ta à Te). Les régulateurs 2216e (Eurotherm) fonctionnent de 25 °C à 250 °C. Le polymère est introduit par la trémie et est convoyé par la vis pouvant tourner à une vitesse variant de 5 à 100 tr/min. La plage optimale de rotation est 30-80 tr/min. La machine est équipée d'un régulateur de vitesse de la vis et d'une mesure du couple moteur. La mesure du couple permet la mise en place d'une alarme de sécurité : si le couple dépasse 150 N.m, la rotation de la vis est coupée de façon à éviter tout échauffement du moteur.

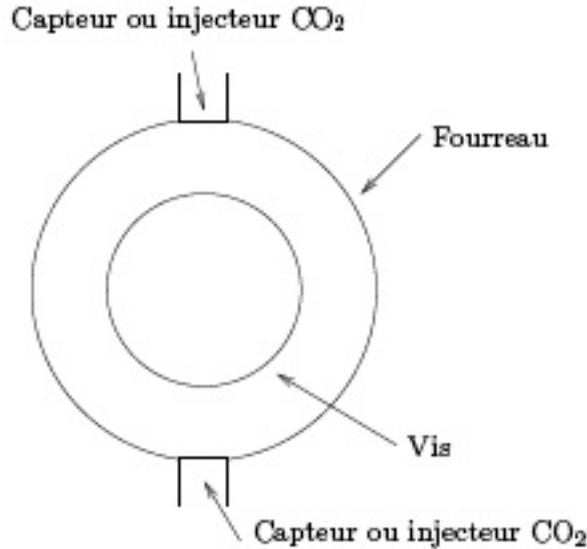
Après chaque bague d'étanchéité et avant la filière, le fourreau a été percé de deux trous, comme indiqué sur la figure III.5. Ces trous peuvent être utilisés aussi bien pour l'injection du CO<sub>2</sub> que pour des mesures de température et de pression. 6 "entrées" ont donc été prévues. Pour obtenir le temps de mélange le plus long possible, l'injecteur de CO<sub>2</sub> a été placé au niveau de la première bague d'étanchéité. Les capteurs ont ensuite été répartis comme indiqué sur la figure III.2 :

- $P_1$  au niveau de la première bague pour connaître la pression d'injection,
- $P_2$  et  $T_1$  au niveau de la deuxième bague pour un contrôle intermédiaire de la matière,
- $P_3$  et  $T_2$  en amont de la filière pour connaître les conditions de pré-détente.

Toutes ces données sont enregistrées au cours du temps.

Des alarmes de pression (40 MPa) et température (250 °C) sont placées sur chaque capteur et aussi sur les régulateurs de température du fourreau, afin d'assurer la sécurité du dispositif expérimental. L'erreur associée aux régulateurs de température est d'environ 0,25 % de la consigne, celle des thermocouples est de  $\pm 3,3$  °C et celle des capteurs de pression de  $\pm 0,4$  MPa. Les capteurs de températures ont été étalonnés régulièrement.

Par ailleurs, ces informations sont complétées par des mesures de débit matière massique, réalisées ainsi : une fois le régime permanent atteint, le débit est mesuré cinq fois par prélèvement d'une durée variant entre 30 s et 1 min, ce qui correspond à des masses

FIGURE III.5 – Modification du fourreau pour injection de CO<sub>2</sub>

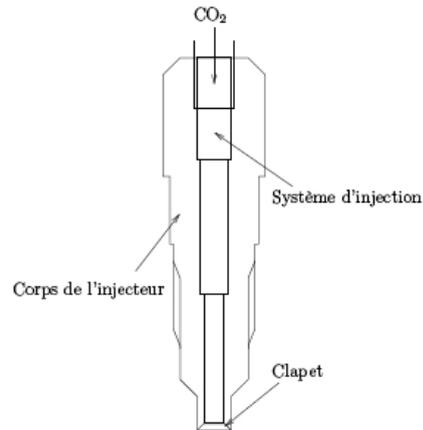
variant entre 15 à 100 grammes, selon les filières et les vitesses de vis. La répétabilité a été testée trois fois sur une expérience réalisée à 220 °C et 40 tr/min. Le débit moyen obtenu est de  $28,7 \pm 0,2$  g/min sur un total de 15 mesures. Au final, l'erreur obtenue est inférieure au pourcent par rapport à la valeur moyenne. La mesure de débit est donc répétable et le débit est stable au cours du temps au sein de l'extrudeuse.

### III.1.2 Injection du CO<sub>2</sub>

Le CO<sub>2</sub> (Air Liquide) est alimenté à partir d'une réserve diphasique sous pression puis refroidi à 5 °C et comprimé au moyen d'une pompe seringue (260D, ISCO). Cette pompe peut fonctionner soit à pression constante, soit à débit constant. La pression maximale est de 50 MPa et les débits varient de  $10^{-4}$  cm<sup>3</sup>/min à 90 cm<sup>3</sup>/min. Le volume maximal de la pompe est de 266,4 cm<sup>3</sup>. L'injecteur utilisé est un injecteur de type clapet (figure III.6). Tant que la pression dans l'extrudeuse est supérieure à celle dans l'injecteur, celui-ci reste fermé. À l'inverse, quand la pression dans l'injecteur est légèrement supérieure à celle à l'intérieur de l'extrudeuse, le CO<sub>2</sub> provenant de la pompe est injecté dans la machine. Ainsi, le CO<sub>2</sub> est comprimé à une pression légèrement supérieure à celle indiquée au niveau du capteur  $P_1$  et la pompe seringue fonctionne à débit constant. Le débit massique de CO<sub>2</sub> dans l'extrudeuse est alors calculé à partir de la masse volumique de celui-ci à 5 °C et à  $P_1$  et du débit volumique contrôlé par la pompe.

### III.1.3 Modification du dispositif en vue de l'amélioration du mélange

Le montage présenté jusqu'à maintenant avait été mis au point dans le cadre de la production de mousse de polymère. L'étude bibliographique (chapitre I, sections I.5 et I.6) et les essais préliminaires de mousses (III.4, p 166) ont révélé la nécessité d'améliorer le mélange du CO<sub>2</sub> dans le polymère et d'en intégrer une quantité en excès afin de parvenir à la production de particules. Dans le cas de l'extrusion supercritique, si le CO<sub>2</sub> est en conditions supercritiques, sa masse volumique est alors beaucoup plus importante qu'un gaz et il semble raisonnable de considérer un mélange distributif. Celui-ci va augmenter l'aire interfaciale d'échange et ainsi favoriser la diffusion du CO<sub>2</sub> dans le polymère. Nous avons donc choisi un embout de mélange de type distributif afin d'améliorer la dispersion

FIGURE III.6 – Schéma de l'injecteur de CO<sub>2</sub>

et la solubilisation du CO<sub>2</sub> dans le polymère. La dernière partie de la vis (7,5 L/D<sub>1</sub>) peut ainsi être remplacée par un embout de mélange type ananas (voir schéma figure III.7).

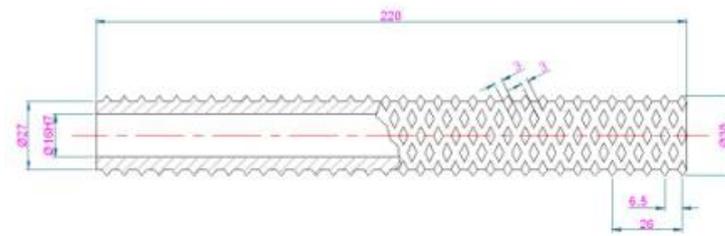


FIGURE III.7 – Schéma de l'embout de mélange

Afin d'améliorer encore le mélange, le dispositif a été complété par l'ajout, en aval de l'extrudeuse et en amont de la filière, d'un mélangeur statique (Sulzer, SMB-H 17/4, figure III.8). Il est composé de 4 éléments de mélange de 17 mm de diamètre. Le schéma détaillé est disponible en annexe E, p 233. Celui-ci a été complété par une régulation de température (Te), une mesure de température matière (T3) et un capteur de pression (P<sub>4</sub>). Le schéma du nouveau dispositif est présenté sur la figure III.9.



FIGURE III.8 – Photo du mélangeur statique

Ces dispositifs sont amovibles et sont utilisés ou non selon les essais.

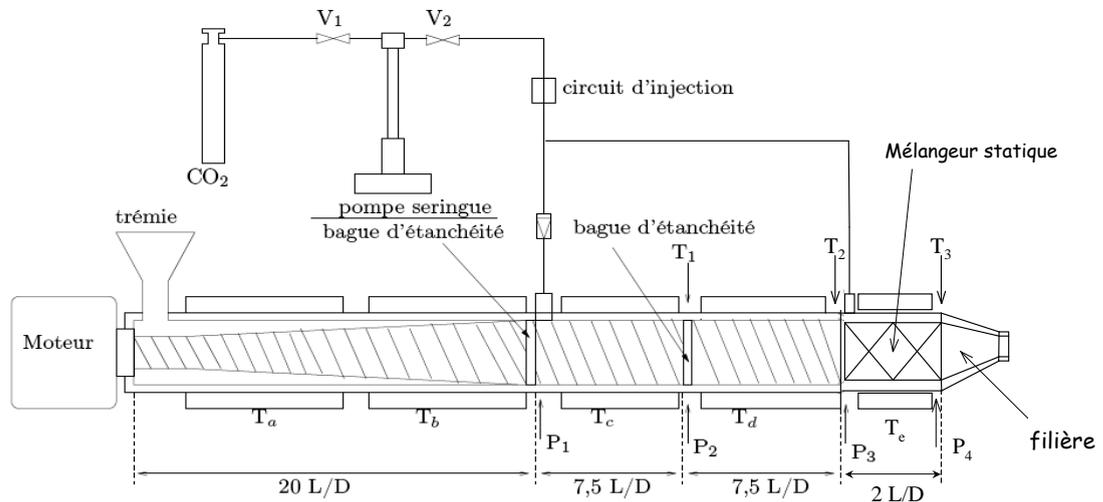


FIGURE III.9 – Schéma du dispositif expérimental incluant le mélangeur statique

### III.1.4 Volume libre de l'extrudeuse

À partir des données géométriques de l'extrudeuse et de la vis, il est possible de calculer le volume libre à l'intérieur de l'extrudeuse, c'est-à-dire le volume dont dispose le polymère pour circuler. Ce volume peut être décomposé en 4 parties :

- Le volume du chenal, lorsque celui-ci diminue, dans la première partie de l'extrudeuse. La vis est alors assimilée à un cône tronqué dont la base passe de 21 à 27 mm. La longueur de cette zone est de 580 mm. Le volume du fourreau moins le volume de ce cône tronqué, correspondant donc au volume du chenal, soit  $146 \text{ cm}^3$ .
- L'espace compris entre le fourreau et les bagues d'étanchéité, soit un volume de  $3,6 \text{ cm}^3$ .
- Le volume du chenal dans la zone de pompage, où la profondeur est constante et égale à 1,5 cm, sur une longueur de 43 cm. Ce volume est égal à  $58 \text{ cm}^3$ .
- Le volume de la filière D2 est de  $7,8 \text{ cm}^3$ .

Le volume libre total est alors de  $215 \text{ cm}^3$ .

Si on ajoute le mélangeur statique, le volume libre augmente alors. Ce volume se décompose ainsi :

- Le cône tronqué d'entrée de la matière, de diamètres 17,56 et 30 mm pour une hauteur de 10 mm, a un volume de  $4,5 \text{ cm}^3$ .
- Le chenal a un diamètre de 17,56 mm sur une longueur de 144 mm, soit un volume de  $34,9 \text{ cm}^3$ .
- Le volume des éléments de mélange a été mesuré à l'aide d'une éprouvette remplie d'eau. Sa valeur est de  $4,1 \text{ cm}^3$ .

Le volume libre supplémentaire apporté par le mélangeur statique est donc de  $35,3 \text{ cm}^3$ , soit un volume libre total de  $250 \text{ cm}^3$ .

## III.2 Conditions d'extrusion avec le polyamide 11

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'impact des différents paramètres possibles (températures de consignes, vitesse de vis, filières) sur les conditions d'extrusion en

présence de PA 11 seul. Le but est d'être capable *in-fine* de régler les paramètres opératoires, pour obtenir les conditions expérimentales souhaitées en termes de débit, de température matière, de couple ou de viscosité et donc de niveau de pression. Cette étude débute par la présentation de l'évolution des débits et des profils de température en fonction de diverses conditions expérimentales puis continue par l'étude de l'évolution du couple et de la puissance moteur.

### III.2.1 Etude des débits et profils de température dans chaque zone

Les différents modèles et formules présentés dans la partie I.4.1, p 60 permettent de calculer les différents débits et les nombres de Brinkman (Br), pour mieux comprendre l'influence des paramètres opératoires sur le procédé lui-même. Ces résultats sont présentés ci-dessous.

#### III.2.1.1 Zone de convoyage solide et fusion

##### III.2.1.1.1 CALCULS THÉORIQUES

Les débits d'alimentation dans la zone de convoyage, ainsi que les différents débits de fusion et le nombre de Brinkman dans la zone de fusion sont présentés dans les tableaux III.4 et III.5. Ils ont été calculés à partir des formules présentées dans la section I.4.1. Le coefficient de frottement PA 11/acier a été pris à 0,35 d'après les ordres de grandeurs pour les polyamides (tableau I.8, p 63).

On constate que le nombre de Brinkman est toujours inférieur à 1. C'est donc la conduction thermique qui est la contribution principale à la fusion, par rapport à la dissipation visqueuse. Ceci explique que le nombre de tours d'hélices nécessaires à la fusion diminue avec l'augmentation de la température. Par contre, ce nombre augmente avec l'augmentation de la vitesse de vis. En effet, lorsque la vis accélère, le temps de séjour diminue et le polymère a moins de temps pour chauffer par conduction, il lui faut donc plus de longueur.

Ces évaluations théoriques peuvent être rapprochées d'une mesure expérimentale du taux de remplissage, qui peut permettre d'évaluer l'efficacité du processus de fusion.

Tableau III.4 – Caractéristiques de l'extrusion du PA 11 dans la zone de convoyage solide

| N<br>(tr/min) | $\dot{\gamma}$<br>(s <sup>-1</sup> ) | Q <sub>alim</sub><br>(m <sup>3</sup> /s) |
|---------------|--------------------------------------|--|
| 20            | 19                                   | 3,66.10 <sup>-6</sup>                    |
| 40            | 38                                   | 7,33.10 <sup>-6</sup>                    |
| 60            | 57                                   | 1,10.10 <sup>-5</sup>                    |
| 80            | 75                                   | 1,47.10 <sup>-5</sup>                    |

##### III.2.1.1.2 ÉVALUATION EXPÉRIMENTALE : MESURE DU TAUX DE REMPLISSAGE

En extrudeuse monovis, la vitesse de rotation de la vis et le débit massique d'alimentation sont couplés. Cependant, selon la longueur de la zone d'alimentation et de fusion et selon les propriétés du polymère, l'extrudeuse est plus ou moins remplie de polymère. Il est donc important de mesurer le taux de remplissage de l'extrudeuse lors du fonctionnement en régime permanent, afin d'estimer le taux de vide dans l'extrudeuse et ainsi l'efficacité du processus de fusion.

Tableau III.5 – Caractéristiques de l'extrusion du PA 11 dans la zone de fusion

| T<br>(°C) | N<br>(tr/min) | $Z_f(0)$<br>(m) | $Z_f(A)$<br>(m) | $Z_f(A)$<br>(nb tr) | Br fusion |
|-----------|---------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------|
| 220       | 20            | 0,81            | 0,65            | 7                   | 0,03      |
|           | 40            | 1,12            | 0,80            | 8                   | 0,14      |
|           | 60            | 1,32            | 0,88            | 9                   | 0,31      |
|           | 80            | 1,46            | 0,90            | 9                   | 0,54      |
| 230       | 20            | 0,57            | 0,49            | 5                   | 0,02      |
|           | 40            | 1,01            | 0,75            | 8                   | 0,08      |
|           | 60            | 1,23            | 0,85            | 9                   | 0,18      |
|           | 80            | 1,42            | 0,91            | 9                   | 0,31      |
| 240       | 20            | 0,63            | 0,53            | 5                   | 0,01      |
|           | 40            | 0,89            | 0,69            | 7                   | 0,04      |
|           | 60            | 1,08            | 0,78            | 8                   | 0,10      |
|           | 80            | 1,22            | 0,84            | 9                   | 0,17      |

Pour cela, une masse connue de polymère est introduite en entrée et circule dans l'extrudeuse. Lorsqu'en entrée le premier pas de vis est visible, l'extrudeuse est arrêtée et la masse récupérée en sortie est pesée. Par différence avec la masse introduite en entrée et celle obtenue en sortie, la masse retenue dans l'extrudeuse est calculée.

Le volume libre de l'extrudeuse est de 215 cm<sup>3</sup> (cf. III.1.4, p 145). Ce volume correspond à une masse maximale de polymère pouvant être retenue de 211 g de PA 11. Le rapport de la masse réelle retenue sur cette masse maximale théorique de polymère pouvant être présente dans l'extrudeuse permet d'obtenir le taux de remplissage de la machine ( $\tau_r$ , eq. III.1). La détermination du taux de remplissage est effectuée sous différentes conditions opératoires, afin d'observer l'influence de la vitesse de rotation de la vis et de la température. La filière utilisée est la D1.

$$\tau_r = \frac{m_{retenue}}{m_{maxtheo}} \quad (\text{III.1})$$

#### a ) Répétabilité

La reproductibilité des mesures a été testée sur une expérience réalisée à 220 °C à différentes vitesses de vis. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.6. Ces expériences, ajoutées à un calcul d'erreur estimant l'incertitude sur chaque pesée à 0,5 g, permettent d'estimer l'incertitude des mesures de taux de remplissage à plus ou moins 1 %. Les pesées ont été faites sur une balance précise au dixième de gramme (SARTORIUS, CPA 62025).

#### b ) Influence des paramètres opératoires sur le taux de remplissage

Afin de mettre en évidence l'influence de la vitesse de rotation de la vis et de la température sur le taux de remplissage de l'extrudeuse, des expériences ont été réalisées à 4 vitesses différentes : 20, 40, 60 et 80 tr/min, pour trois températures : 220, 230 et 240 °C. La figure III.10 représente les résultats pour ces différentes conditions opératoires.

Il est visible, notamment à 80 tr/min, que le taux de remplissage augmente avec la température. Ceci est cohérent avec les calculs effectués précédemment. La conduction thermique étant le phénomène prédominant, une chauffe plus importante de la zone de fusion conduit

Tableau III.6 – Répétabilité du taux de remplissage ( $\tau_r$ ) à 220 °C sur du BMFO.

| N° d'expérience | Vitesse vis<br>(tr/min) | $\tau_r$<br>(%) |
|-----------------|-------------------------|-----------------|
| 1               | 20                      | 82              |
|                 | 40                      | 80              |
|                 | 60                      | 80              |
| 2               | 20                      | 84              |
|                 | 40                      | 80              |
|                 | 60                      | 81              |

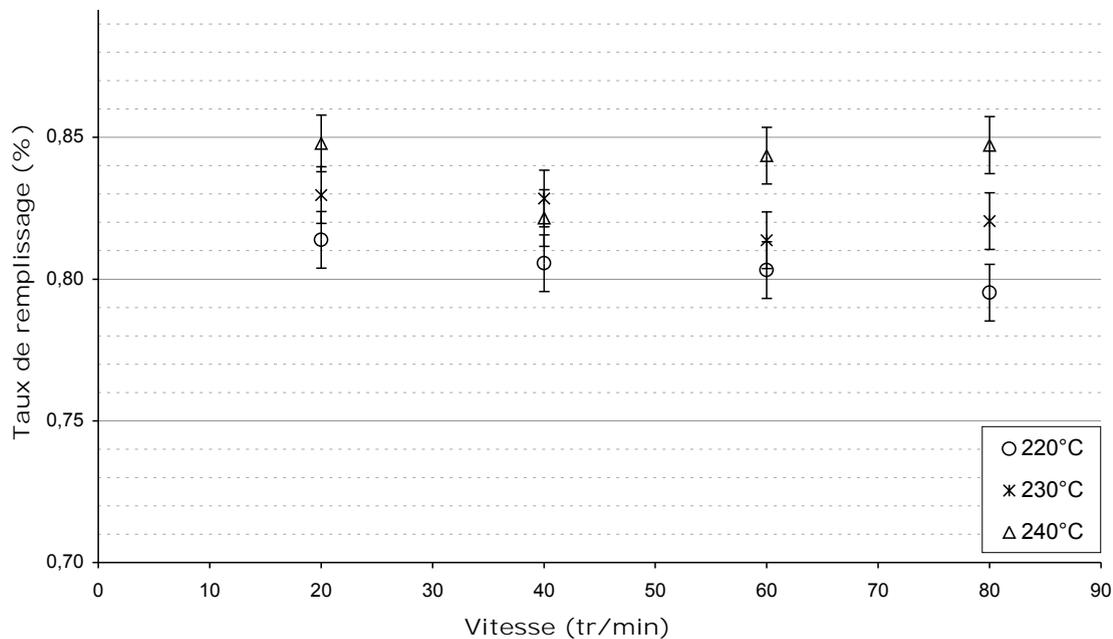


FIGURE III.10 – Comparaison des taux de remplissage de l'extrudeuse en fonction de la vitesse de vis à différentes températures sur du BMNO.

à une fusion plus rapide. Seul le point à 240 °C, 40 tr/min est aberrant. Aucune explication scientifique n'a pu être trouvée, autre qu'une erreur expérimentale.

De plus, à 220°C, une légère baisse du taux de remplissage avec l'augmentation de la vitesse de vis est observée. Ceci est cohérent avec la théorie, le temps de séjour diminuant la fusion est plus lente. Les phénomènes de dissipation visqueuse ont ici peu d'importance dans le phénomène de fusion. Par contre, à 230 et 240°C, la vitesse n'a plus vraiment d'influence sur le taux de remplissage. La température semble suffisamment haute pour que le temps de séjour n'influe plus.

Ces mesures permettent d'estimer le nombre de tours de vis nécessaires à la fusion en considérant que la partie remplie est la partie fondue. Pour un taux de remplissage de 80 %, le polymère est complètement fondu au bout d'environ 8 tours de vis. Cette valeur est minimisée car on considère que l'extrudeuse est vide puis pleine. Cette valeur est néanmoins cohérente avec les valeurs trouvées précédemment par la théorie et la valeur de 80 % est une valeur minimale expérimentale.

III.2.1.2 Zone de pompage et débit matière

III.2.1.2.1 EVOLUTION DU DÉBIT MATIÈRE

Nous avons vu au paragraphe I.4.1.4.3, que le débit va dépendre des paramètres géométriques de la vis, de la filière utilisée et de la viscosité du polymère. La figure III.11 présente les caractéristiques de l'extrudeuse et de différentes filières pour le BMFO supposé newtonien ici. Les croisements des droites représentent les différents points de fonctionnement selon les filières. Les courbes ont été tracées à 40 tr/min avec une viscosité de 65 Pa.s dans l'extrudeuse (bas cisaillement) et de 50 Pa.s dans la filière (cisaillement plus élevé).

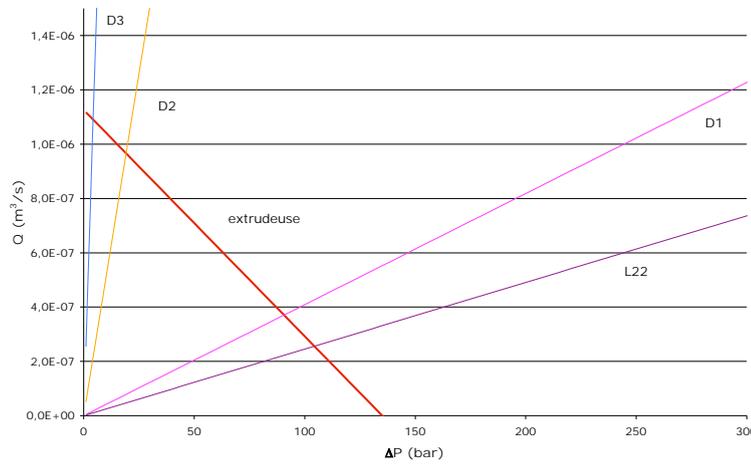


FIGURE III.11 – Détermination graphique du débit et de la pression en tête d'extrudeuse pour un fluide newtonien avec différentes filières à 40 tr/min.

L'évolution du débit matière en fonction de la vitesse de vis à 200 °C est représentée sur la figure III.12. Ce graphique a été réalisé avec 3 filières de longueur L identique (8 mm) mais possédant 3 diamètres  $D_c$  différents (1, 2 et 3 mm), nommés respectivement, D1, D2, D3. L'évolution du débit peut être modélisée par la loi de Maddock vue dans l'équation I.95, p 70. Cette équation est rappelée ci-dessous :

$$\text{débit total} = \alpha N - \beta \frac{\Delta P}{\eta}$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  qui ne dépendent que de la géométrie de la vis.

Le débit total est donc proportionnel à la vitesse de rotation de la vis, lorsque la différence de pression dans la zone de pompage n'est pas trop importante.

L'évolution de la perte de charge le long de la zone de pompage, en fonction de la vitesse de la vis, pour les 3 filières considérées, est représentée sur la figure III.13. Pour la filière de diamètre 3 mm, la perte de charge est très faible et on observe une très bonne linéarité du débit en fonction de la vitesse. La courbe passe par l'origine. Pour les deux autres filières, la linéarité est moins bonne ( $R^2$  diminue) et l'ordonnée à l'origine s'éloigne de 0 lorsque le diamètre diminue, ceci augmentant la perte de charge. Il est notable également que plus le diamètre est petit, plus le débit total est faible, conséquence du débit de contre-pression. Enfin, les perturbations observées dans la linéarité correspondent aux modifications de perte de charge. En effet, à partir de 50 tr/min, la perte de charge commence à augmenter pour D1 et à diminuer pour D2, induisant une perturbation de la linéarité du débit. Les débits observés avec la filière D3 sont donc les débits maximaux de l'extrudeuse. Par comparaison, les débits de cisaillements théoriques (eq. I.91, p. 69) sont donnés dans le

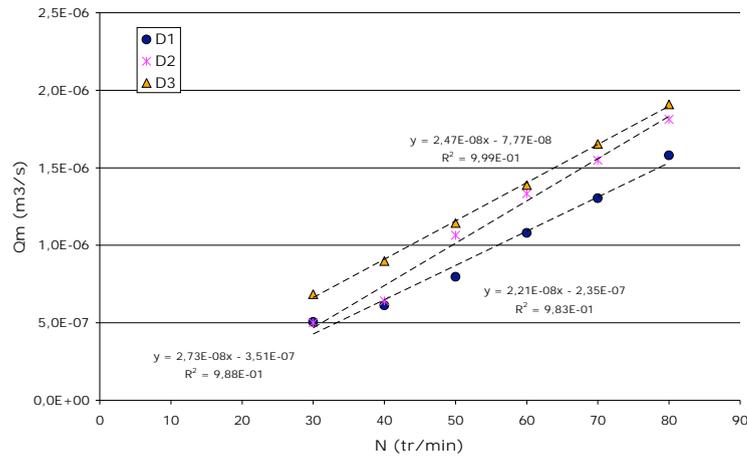


FIGURE III.12 – Évolution du débit en fonction de la vitesse de vis et du diamètre de la filière à 200 °C : vérification de la loi de Maddock.

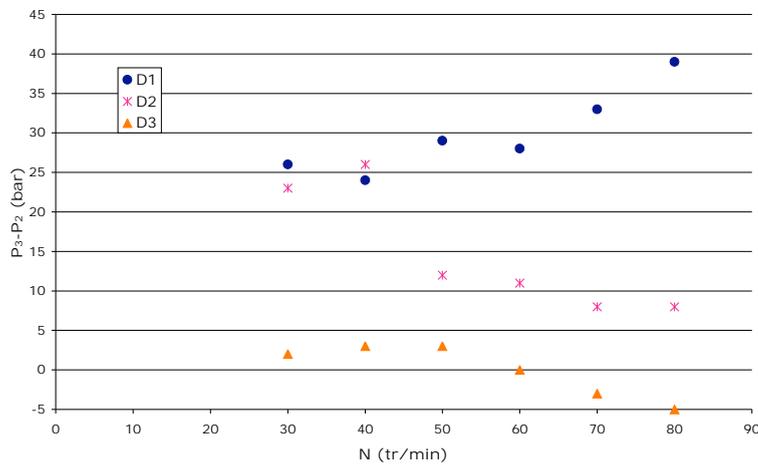


FIGURE III.13 – Évolution de la perte de charge dans la zone de pompage en fonction de la vitesse de vis et du diamètre de la filière à 200 °C.

tableau III.7. Un écart d'environ 20 % est observé en moyenne entre les valeurs théoriques et expérimentales. Cet écart est acceptable étant données les hypothèses d'utilisation de ces formules (fluide newtonien isotherme) et les incertitudes expérimentales (mesure de pression, mesure du débit massique et passage au débit volumique par l'intermédiaire d'une masse volumique moyenne).

Par ailleurs, les paramètres géométriques expérimentaux et théoriques de la loi de Maddock sont comparés sur le tableau III.8.

Tableau III.7 – Comparaison des débits de cisaillement théoriques et expérimentaux de l'extrudeuse.

| N<br>(tr/min) | Q <sub>c</sub> théo<br>(m <sup>3</sup> /s) | Q <sub>v</sub> D3<br>(m <sup>3</sup> /s) | écart<br>(%) |
|---------------|--|--|--------------|
| 30            | 8,45e-7                                    | 6,84e-07                                 | 23,5         |
| 40            | 1,13e-6                                    | 8,99e-07                                 | 25,3         |
| 50            | 1,41e-6                                    | 1,14e-06                                 | 23,1         |
| 60            | 1,69e-6                                    | 1,39e-06                                 | 21,6         |
| 70            | 1,97e-6                                    | 1,65e-06                                 | 19,1         |
| 80            | 2,25e-6                                    | 1,91e-06                                 | 18,0         |

Tableau III.8 – Comparaison des paramètres géométriques expérimentaux et théoriques de la loi de Maddock.

|   | exp.                   | théo                   |
|---|------------------------|------------------------|
| $\alpha$ (m <sup>3</sup> .min.s <sup>-1</sup> .tr <sup>-1</sup> ) | 2,47.10 <sup>-8</sup>  | 3,2.10 <sup>-8</sup>   |
| $\beta$ (m <sup>3</sup> )   | 3,17.10 <sup>-12</sup> | 5,42.10 <sup>-12</sup> |

III.2.1.2.2 ÉVOLUTION DES TEMPÉRATURES MATIÈRES

L'évolution des températures matières T1 et T2 avec la vitesse de vis, pour une consigne de température constante sur toute l'extrudeuse de 220 °C, est représentée sur la figure III.14. Ces températures sont tracées pour 2 filières très différentes, D2 et L22. Un comportement très différent pour les deux températures peut être observé. En effet, T1 est supérieure d'environ 10 °C à la température de consigne et évolue peu avec la vitesse de vis alors que T2 est inférieure à la consigne et augmente notablement avec la vitesse de vis. De plus, l'évolution de T1 est légèrement modifiée par le choix de la filière et donc le niveau de pression engendré dans l'extrudeuse. Lorsque les pressions sont basses (D1, D2 et D3), T1 augmente légèrement quand la vitesse de vis augmente, puis diminue légèrement aux très hautes vitesses. Par contre, avec la filière L22, T1 augmente régulièrement avec la vitesse de vis et présente un écart final de 4 °C entre 20 et 80 tr/min.

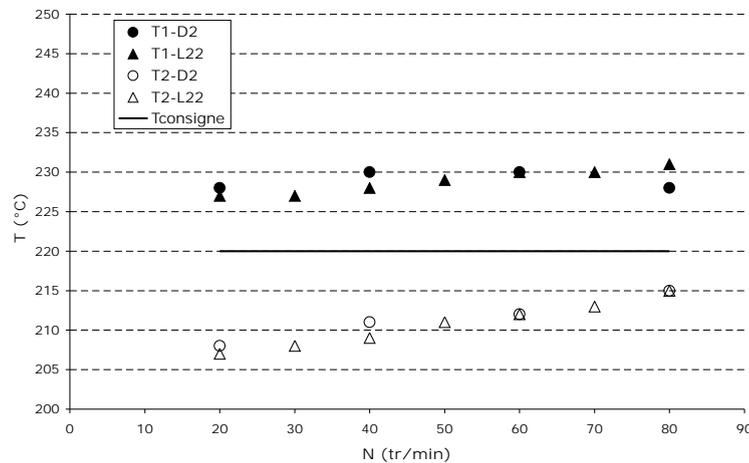


FIGURE III.14 – Évolution des températures matières en fonction de la vitesse de vis pour une consigne de 220 °C sur toute l'extrudeuse avec deux filières différentes

Afin de comprendre l'origine de la valeur élevée de T1, une expérience a été réalisée en déplaçant les capteurs de température matière. Ainsi, T2 a été déplacé en amont de T1, à la fin de la zone Tb, au niveau de P1, devenant ainsi T'1. Cette expérience a été réalisée à 240 °C avec la filière D1. La comparaison de ces températures est présentée sur la figure III.15. T'1 est beaucoup plus faible que T1. Si on compare T'1, T1 et T2, on a

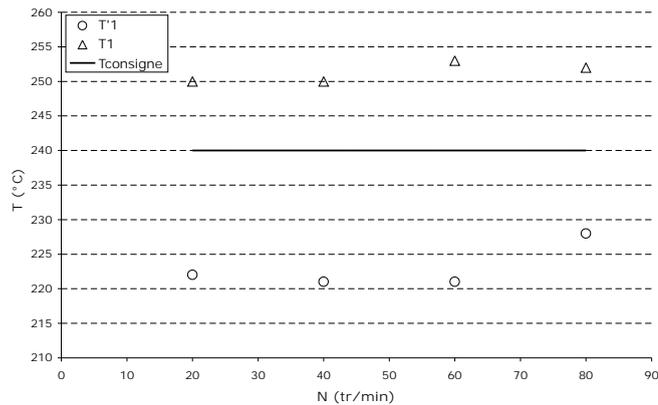


FIGURE III.15 – Évolution des températures matière en début de zone de pompage pour une consigne de 240 °C sur toute l'extrudeuse avec D1.

donc un profil parabolique étrange. Il a été vérifié que ce n'était pas dû à un problème de capteur en inversant les capteurs et en les étalonnant. Cela peut être expliqué par la position des capteurs. T1 est positionné au niveau d'une bague de restriction destinée à retenir le CO<sub>2</sub> en cas d'injection à cet endroit. Cette zone de cisaillement plus important pourrait conduire à des échauffements locaux engendrant une mesure locale élevée de la température matière. Par comparaison, T'1 se trouve juste après la bague et ne présente pas d'échauffement. De plus, les capteurs de températures matière se trouvent entre deux zones de régulation, ce qui induit un refroidissement rapide de la matière expliquant les valeurs plus basses de T2 et T'1. En effet, à conditions opératoires identiques, une isolation de la jonction extrudeuse-filière permet une augmentation notable de T2 qui s'approche alors de la température de consigne, comme cela est visible sur la figure III.16.

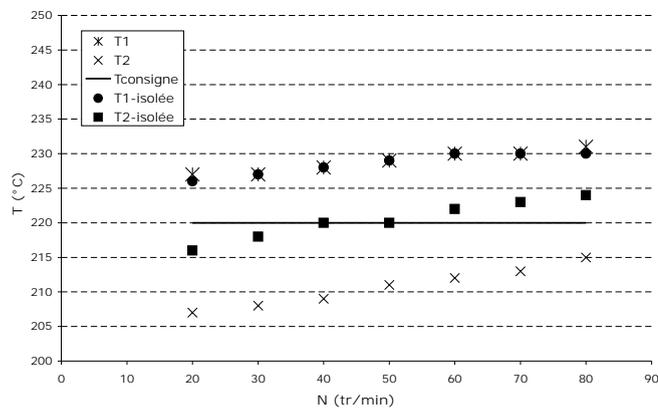


FIGURE III.16 – Évolution des températures matière en fonction de l'isolation pour une consigne de 220 °C avec la L20.

Par ailleurs, les nombres de Brinkman (figure III.17) dans la zone de pompage sont toujours inférieurs à 2, il n'y a donc pas de profil parabolique de température au sein de la couche de polymère et la température matière est bien régulée par la conduction thermique. Cela explique la sensibilité du polymère à l'isolation par exemple. Cependant, les nombres

de Brinkman dans la zone de pompage augmentent rapidement avec la vitesse de vis, indiquant une augmentation de l'importance des phénomènes de dissipation visqueuse malgré tout. Ceci explique l'augmentation de T2 avec la vitesse de vis.

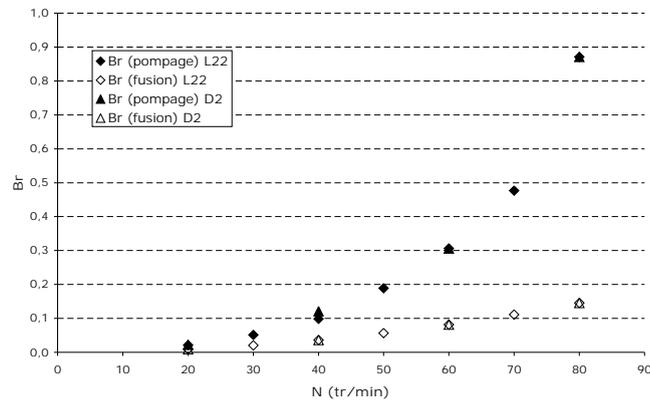


FIGURE III.17 – Évolution des nombres de Brinkman en fonction de la vitesse de vis , de la zone et de la filière.

### III.2.2 Evolution du couple et de la puissance moteur de l'extrudeuse

L'évolution du couple en fonction de la vitesse de vis va dépendre du profil de température et du type de filière, c'est-à-dire du niveau de pression (figure III.18).

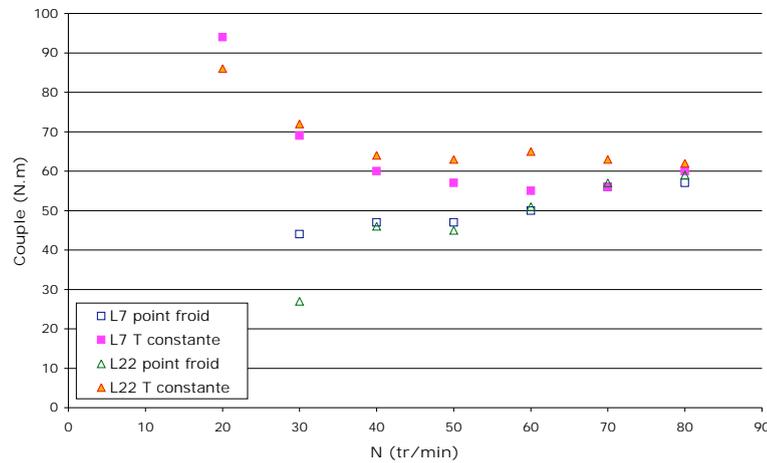


FIGURE III.18 – Évolution du couple moteur en fonction de la vitesse de vis pour différents profils de température proche de 220 °C.

Lorsque le profil de température est ajusté afin d'avoir une température matière constante sur l'ensemble de la zone de pompage, c'est-à-dire que Tc est baissée afin de limiter l'échauffement de la matière dans cette zone, le couple augmente linéairement avec la vitesse de vis. En effet, afin de maintenir des températures matière constantes en T1 et T2 et ceci quelle que soit la vitesse de vis, le profil de température a été adapté avec Ta, Tb chaudes (entre 220 et 240 °C) puis Tc baissée entre 190 et 200 °C (point "froid") puis Td et Te à 220 °C.

Au contraire, lorsque toutes les zones sont chauffées à la même température (profil de température constant), le couple baisse puis atteint un plateau avec l'augmentation de la vitesse de vis.

Dans la configuration avec point "froid", l'évolution du couple en fonction de la pression P<sub>1</sub> est représentée pour différentes conditions, sur la figure III.19. Trois zones ressortent selon les conditions de pression globale dans l'extrudeuse imposées par le type de filière (P<sub>3</sub>). Ainsi, la filière D3 crée très peu de contre pression et le comportement du couple avec cette filière se distingue des autres. C'est la zone appelée basse pression. Une large zone correspondant aux moyennes pressions est ensuite repérable. Cela correspond aux essais avec la filière D2 et les filières de diamètre 1 mais de petite longueur (7 ou 8). La dernière zone correspond aux hautes pressions créées par la filière L22. À l'intérieur de chaque zone, l'augmentation du couple est linéaire en fonction de l'augmentation de P<sub>1</sub>.

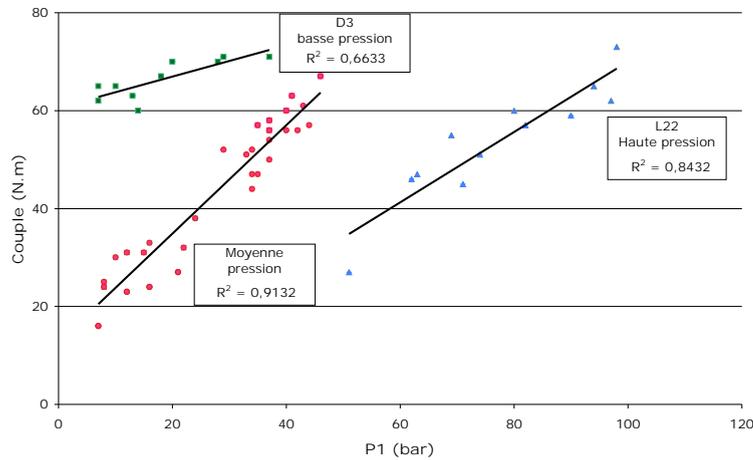


FIGURE III.19 – Évolution du couple moteur en fonction de la pression matière P<sub>1</sub> pour différentes conditions de pression P<sub>3</sub> en profil de température avec point froid.

Lorsque le profil de température est constant (figure III.20), le couple baisse avec l'augmentation de la vitesse de vis pour toutes les filières de 1 mm de diamètre, mais augmente avec une filière plus large type D2. Par ailleurs, on observe une diminution du couple global avec l'augmentation de la température, sûrement due à une baisse de la viscosité.

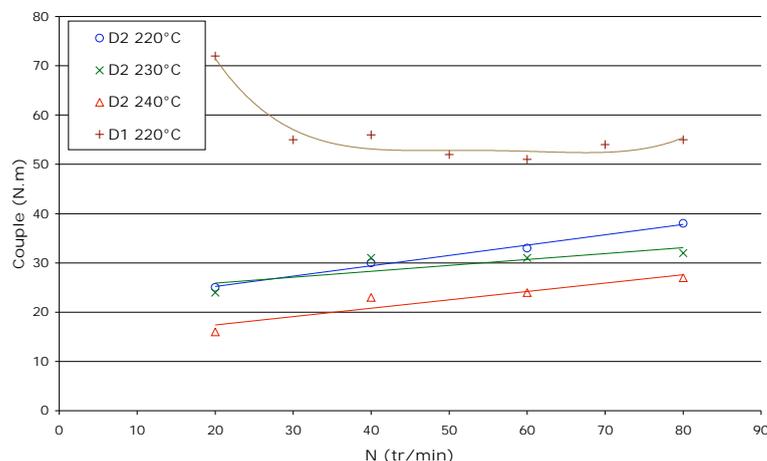


FIGURE III.20 – Évolution du couple moteur en fonction de la vitesse de vis pour différentes conditions de température et de filière, en profil de température constant.

Afin de mieux comprendre ces évolutions de couple, deux grandeurs peuvent être étudiées : la puissance moteur (P<sub>u</sub>) et l'énergie mécanique spécifique (SME).

$$P_u = C.\omega_r \quad (\text{III.2})$$

avec  $\omega_r$  la vitesse angulaire de rotation de la vis.

$$\text{SME} = \frac{P_u}{M} \quad (\text{III.3})$$

Lorsque le profil de température est constant, la puissance augmente avec la vitesse de vis (figure III.21) mais la SME diminue (figure III.22). Ainsi, l'énergie consommée est plus importante à haute vitesse, mais rapporté à la quantité de polymère produit, l'énergie consommée est moins importante à haute vitesse. Ces constatations sont en accord avec celles de Sorroche *et al.*<sup>[187]</sup>.

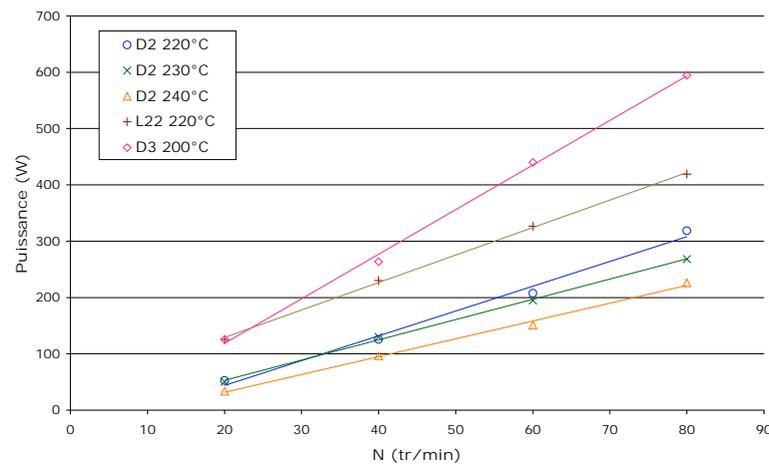


FIGURE III.21 – Évolution de la puissance moteur en fonction de la vitesse de vis pour différentes filières et températures.

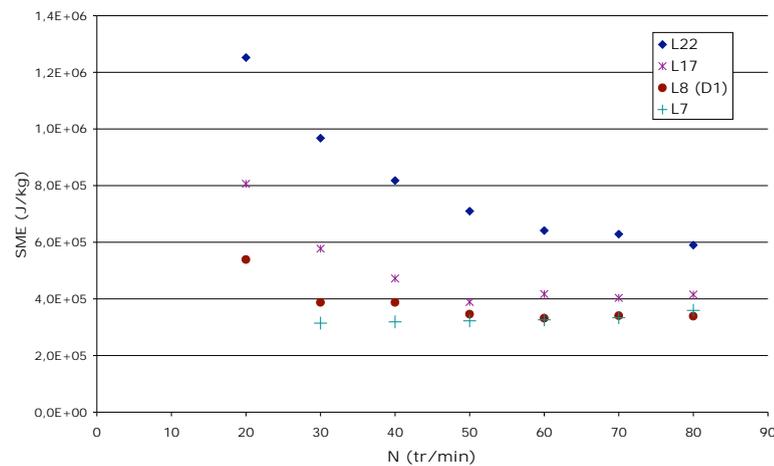


FIGURE III.22 – Évolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la vitesse de vis pour différentes longueurs de filières.

Lorsque la température augmente, à toutes autres conditions égales, la puissance diminue. En revanche si on regarde la SME, elle varie peu avec la variation de température car l'effet est inverse sur le débit (figure III.23).

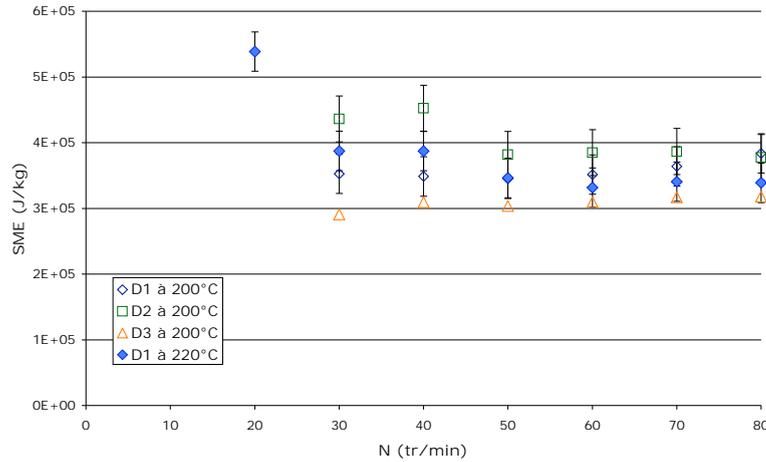


FIGURE III.23 – Évolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la vitesse de vis pour différents diamètres de filières et températures.

Si la pression augmente, via une filière plus contraignante, comme la L22 comparée à la D2, la puissance augmente (figure III.21) ainsi que la SME (figure III.22).

Cette étude pourrait ainsi permettre d'optimiser les conditions d'extrusion afin de minimiser la consommation d'énergie tout en maintenant la qualité du produit et des conditions de couple et de pression acceptables. Elle devrait être complétée par une étude de la consommation électrique dû au système de chauffage qui est une part importante de la consommation d'un procédé d'extrusion industriel. Il semble cependant que travailler à haut débit sera intéressant énergétiquement car l'échauffement créé par la dissipation visqueuse devrait permettre de diminuer l'énergie fournie thermiquement.

### III.3 Caractérisation de l'écoulement : DTS

L'étude de la distribution des temps de séjour permet de mieux comprendre l'écoulement dans l'extrudeuse et, notamment, l'impact de l'ajout du mélangeur statique sur celui-ci. L'impact de l'ajout du CO<sub>2</sub> sur l'écoulement global a également été étudié. Dans un premier temps, les concepts théoriques nécessaires à l'étude de la distribution des temps de séjour sont décrits, puis la mise au point de la méthode est détaillée avant la présentation des résultats.

#### III.3.1 Théorie

##### III.3.1.1 Définitions

Afin de prendre en compte la non idéalité des réacteurs réels, le concept de Distribution de Temps de Séjour (DTS) a été développé en génie des procédés afin de mieux caractériser l'écoulement et identifier la présence d'éventuels défauts. La fonction de distribution des temps de séjour  $E(t)$  représente la distribution normée des âges dans le courant de sortie du réacteur et est définie telle que  $E(t)dt$  est la fraction du débit de sortie contenant des particules d'âge compris entre  $t$  et  $t + dt$  et peut s'écrire sous une forme différentielle  $E(t)$  et cumulée  $F(t)$  :

$$E(t) = \frac{dF}{dt} \quad (\text{III.4})$$

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad (III.5)$$

Les conditions de normalisation impliquent que :

$$\int_0^\infty E(t)dt = 1 \quad (III.6)$$

### III.3.1.2 Interprétation

Afin de caractériser la DTS et donc l'écoulement, différents paramètres peuvent être calculés à partir de ces fonctions. Ils se déduisent des moments de la fonction, dont la formule générale est :

$$\mu_n = \int_0^\infty t^n . E(t)dt \quad (III.7)$$

Le premier d'entre eux est le temps de séjour moyen ou moment d'ordre 1. Il représente la moyenne statistique de E(t) et donc la moyenne du temps passé par les particules au sein du réacteur.

$$t_{moy} = \int_0^\infty t.E(t)dt = \mu_1 \quad (III.8)$$

La variance (Var) caractérise l'étalement de la courbe et donne donc une indication de la dispersion dans le réacteur. Elle se déduit du moment d'ordre 2.

$$Var = \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = (t^2)_{moy} - (t_{moy})^2 \quad (III.9)$$

La variance centrée est le rapport de la variance sur le temps de séjour moyen au carré. Cette grandeur est adimensionnelle et permet donc de savoir si le paramètre étudié modifie le type d'écoulement.

$$VarC = \frac{\sigma^2}{t_{moy}^2} \quad (III.10)$$

Afin de caractériser l'écoulement, il est également possible de comparer le temps de séjour moyen avec le temps de passage ou temps de séjour géométrique ( $\bar{t}$ ) correspondant au rapport du volume utile du réacteur sur le débit volumique.

$$\bar{t} = \frac{V_{utile}}{Q_v} \quad (III.11)$$

La comparaison des deux donne des indications sur la présence éventuelle de volumes morts ou, à l'inverse, de court-circuits ou bien de l'étendue de la dispersion axiale<sup>[188]</sup>.

Si  $t_{moy} < \bar{t}$ , cela peut être l'indication de l'existence d'un volume mort : tout le volume n'est pas accessible au traceur. Le ratio entre volume mort et volume principal peut être caractérisé par le calcul suivant :

$$\frac{V_{mort}}{V_{utile}} = 1 - \frac{t_{moy}}{\bar{t}} \quad (III.12)$$

S'il y a un lent échange de fluide entre l'écoulement principal et le volume stagnant, la courbe présente une traînée.

Tableau III.9 – Modèles de DTS avec dispersion axiale

|         | $t_{moy}$                                   | $\sigma^2$   |
|---------|---|--|
| fermée  | $= \bar{t}$                                 | $= \bar{t}^2 \left[ \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} (1 - \exp(-Pe)) \right]$ |
| ouverte | $= \bar{t} \left[ 1 + \frac{2}{Pe} \right]$ | $= \bar{t}^2 \left[ \frac{2}{Pe} - \frac{8}{Pe^2} (1 - \exp(-Pe)) \right]$ |

Si  $t_{moy} > \bar{t}$ , cela peut caractériser un court-circuit, c'est-à-dire un chemin préférentiel pour une partie du fluide. Cela peut se caractériser par l'apparition d'un petit pic avant le pic principal. En toute rigueur, si tout le traceur est détecté et pris en compte dans l'intégral,  $t_{moy} = \bar{t}$ . Cependant, d'autres raisons peuvent induire un  $t_{moy}$  supérieur au  $\bar{t}$  pour les réacteurs type piston. En effet, l'écoulement piston idéal suppose un profil de vitesse plat, ce qui est rarement le cas dans les réacteurs réels. Un profil parabolique va souvent se développer ou bien de la dispersion axiale peut avoir lieu, notamment dans le cas des lits fixes, des colonnes chromatographiques ou des milieux poreux. Si  $S$  est la section traversée et  $u$  la vitesse superficielle axiale du fluide (débit volumique/section),  $c_m$  la concentration massique du traceur et  $z$  la direction axiale, le débit de traceur s'écrit alors :

$$\dot{m}_{traceur} = Suc_m - SD \frac{\partial c_m}{\partial z} \quad (\text{III.13})$$

$D$  est un coefficient de dispersion axiale effectif similaire au coefficient de diffusion de la loi de Fick. Il tient compte à la fois de la diffusion et du profil de vitesse. Des modèles de DTS avec dispersion existent dans la littérature. Ces modèles font intervenir le nombre de Peclet ( $Pe$ ) qui caractérise la dispersion.

$$Pe = \frac{\text{vitesse de transport par convection}}{\text{vitesse de transport par diffusion ou dispersion}} = \frac{uL^*}{D_a} \quad (\text{III.14})$$

où  $L^*$  est la longueur caractéristique et  $D_a$  le coefficient de dispersion axiale.

Lorsque  $Pe > 50$ , deux modèles limites sont souvent utilisés, selon les conditions aux frontières retenues : modèle avec dispersion fermée aux extrémités ou ouverte aux extrémités. C'est-à-dire que la dispersion se produit uniquement dans les limites du réacteur étudié ou débute avant l'injection et se poursuit après le lieu de la mesure. Les caractéristiques de ces modèles sont présentés dans le tableau III.9. Un  $Pe$  élevé est caractéristique d'une dispersion faible alors qu'un  $Pe$  faible indique une dispersion importante qui va faire tendre l'écoulement vers celui correspondant à une agitation parfaite.

L'écoulement réel peut être considéré comme un intermédiaire entre le piston, le réacteur parfaitement agité ou l'écoulement dans un tube. L'état de l'écoulement par rapport à ces cas idéaux peut être caractérisé par le rapport  $t_{app}/t_{moy}$ , où  $t_{app}$  est le temps d'apparition des premières particules de traceur. Ce rapport vaut 1 pour le piston, 0,5 pour un tube et 0 pour un réacteur parfaitement agité. Il a été estimé à 0,75 pour une extrudeuse monovis et 0,6 pour un mélangeur statique Kenics à 16 éléments<sup>[189]</sup>.

### III.3.2 Mise au point de la méthode expérimentale

Les DTS ont été réalisées à l'aide d'une sonde Raman et le traceur sélectionné est le TiO<sub>2</sub> sous forme anatase (Riedel-de Haën). L'appareil de spectroscopie Raman est le RXN2C785 de Mettler Toledo équipé de la sonde Dynisco-Mettler (MR Probe Filtered Probe Head). Le laser est réglé à 400 mW pour une longueur d'onde de 785 nm. La lumière est envoyée sur l'échantillon, qui va renvoyer une lumière diffusée, différente du signal incident et dont

les longueurs d'ondes sont caractéristiques de l'échantillon. La sonde est positionnée juste avant la filière sur un port identique à celui des capteurs de pression.

Le traceur est mélangé avec une petite quantité de granulés de polymère. Il s'enrobe alors autour de celui-ci. La qualité de l'enrobage a été vérifiée par une étude électrostatique (résultats complets en annexe F.2, p 235), le polymère étant isolant et le  $\text{TiO}_2$  conducteur. En effet, le PA seul se charge de façon significative lorsqu'il est soumis à un mouvement rotatif dans un récipient en inox alors que le  $\text{TiO}_2$  lui ne se charge pratiquement pas. Or, un mélange à 0,5 % de  $\text{TiO}_2$  avec du PA 11 ne présente pas de charge non plus. Il semble donc que le traceur enrobe bien la surface des grains de PA en faisant chuter radicalement le potentiel pris ( $-340$  V par rapport à  $-1800$  V). De même, le  $\text{TiO}_2$  joue parfaitement son rôle de conducteur puisque le temps de relaxation passe de plus de 20 minutes (PA seul) à 160 ms (mélange). Par ailleurs, le  $\text{TiO}_2$  est une poudre fine ( $d_{50}=0,495$  nm, granulométrie en annexe F.1, p 234) qui peut donc suivre toutes les lignes de l'écoulement. Une étude précédente<sup>[186]</sup> avait en effet révélé l'importance de la finesse du traceur. En effet, si les particules du traceur choisi étaient trop grosses, il suivait alors des lignes de courant préférentielles.

Le mélange est ensuite injecté dans la trémie à l'apparition du premier filet de la vis puis recouvert de polymère. Le signal Raman est enregistré au cours du temps. Les spectres Raman du PA pur et du  $\text{TiO}_2$  pur sont présentés en annexe F.3, p 237. Le PA n'émet pas dans la zone des bas nombres d'ondes, contrairement au  $\text{TiO}_2$ . Le  $\text{TiO}_2$  semblait donc être un bon candidat en permettant d'identifier l'apparition de ses pics. Cependant, la quantité de  $\text{TiO}_2$  pouvant être introduite dans l'écoulement, sans perturber celui-ci, est trop faible pour permettre une détection des pics du  $\text{TiO}_2$  car les signaux détectés par le Raman sont des signaux de faibles énergies. Par contre, le  $\text{TiO}_2$  étant blanc, il absorbe le signal principal et diminue l'intensité des pics du PA en fonction de sa concentration. Ceci permet donc bien l'obtention d'une DTS. Cet effet de baisse d'intensité a été observé chez Vann *et al.*<sup>[190]</sup> dans du nylon 6,6. La figure III.24 montre l'évolution de l'intensité de l'ensemble du spectre en fonction du temps.

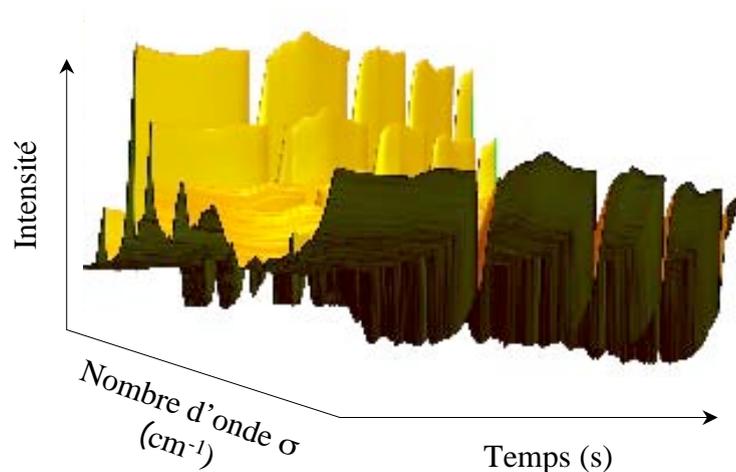


FIGURE III.24 – Evolution de l'intensité du spectre Raman en fonction du temps.

L'allure est cohérente avec des travaux précédents effectués sur la même extrudeuse avec un polymère différent, l'Eudragit, et une technique par prélèvements et analyses ultérieures<sup>[191]</sup>. Cette technique n'était pas envisageable pour le PA car il est très peu soluble dans les solvants. De plus, cette nouvelle technique spectrométrique permet une analyse en ligne sans prise d'échantillons fastidieuse. L'analyse spectrométrique (Raman, fluorescence, FT-IR, NIR, ...) en ligne est en plein développement pour de nombreuses applications, telles

que les DTS mais aussi l'analyse de composition de mélange de polymères ou de charges ou encore de l'évolution d'une polymérisation [192]. Cependant, la limite de la technique réside dans l'aspect local de la mesure. En effet, la validité de la mesure suppose l'homogénéité de la répartition du traceur dans une tranche. Des DTS couplant l'analyse Raman et la prise d'échantillons ont été réalisées par Ward *et al.* [193]. Ils ont utilisé des pastilles de 2 g de TiO<sub>2</sub> pour un débit de polymère d'environ 4 kg/h, ce qui correspond à des taux supérieurs à ceux accessibles dans notre système et qui permettent la détection des pics du TiO<sub>2</sub>. Ils ont prélevé des échantillons toutes les 10 s puis analysé ultérieurement. Le TiO<sub>2</sub> s'est révélé un bon traceur pour le PE.

Les DTS suivantes ont été obtenues à partir de l'enregistrement de l'évolution de l'intensité du pic principal (1520 -1392 cm<sup>-1</sup>) du PA en fonction du temps (figure III.25).

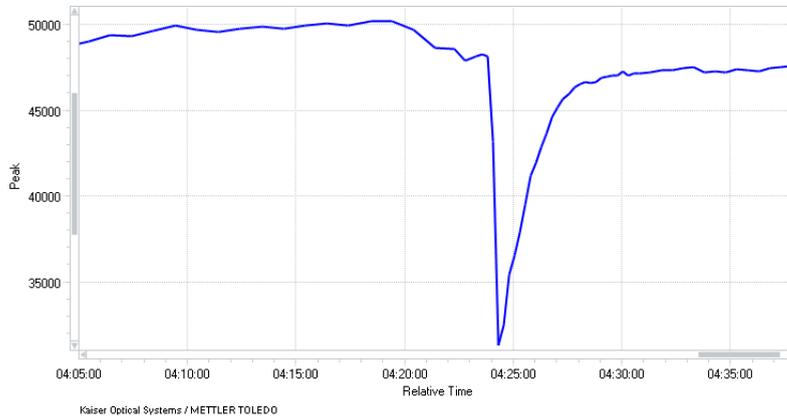


FIGURE III.25 – Evolution de l'intensité en fonction du temps du pic principal du PA 11 en présence de TiO<sub>2</sub>.

Préalablement à l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur la DTS, une étude de l'impact des conditions d'injection a été réalisée à 40 tr/min à 220 °C. La DTS obtenue est caractéristique d'un écoulement piston avec la montée rapide, puis la redescente lente est caractéristique d'un réacteur continu agité. La traînée peut être indicatrice de la présence d'un volume mort.

Dans notre système, afin de relier la masse de traceur injecté à l'aire du pic de l'intensité en fonction du temps ( $I(t)$ ), l'hypothèse suivante est faite :

$$c_m(t) = K'I(t) \quad (\text{III.15})$$

où K' est une constante dépendant de la matrice analysée et du temps d'acquisition. Cette proportionnalité sera vérifiée par la suite.

De plus, la relation suivante est toujours vraie :

$$m_{traceur} = \int_0^{\infty} c_m(t)Q_v dt \quad (\text{III.16})$$

À débit de polymère constant, la masse totale de traceur est donc proportionnelle au débit multiplié par l'aire du pic de l'intensité en fonction du temps :

$$m_{traceur} = K'Q_v \int_0^{\infty} I(t)dt \quad (\text{III.17})$$

III.3.2.1 Influence de la masse totale injectée

Dans cette partie (III.3.2.1), le temps d'exposition total au Raman est de 10 s et une acquisition de spectre est réalisée toutes les 15 s. Comme décrit précédemment, le traceur est enrobé autour d'une masse connue de polymère. Le polymère est saturé de TiO<sub>2</sub> en étant immergé dans la poudre, puis récupéré et pesé. Cette masse totale varie, comme indiqué sur le tableau III.10, qui récapitule les conditions expérimentales.

Tableau III.10 – Conditions d'injection de l'étude de l'influence de la masse totale de l'injection.

| N° d'exp | mPA (g) | m TiO <sub>2</sub> (g) | m TiO <sub>2</sub> /PA (mg/g) |
|----------|---------|------------------------|-------------------------------|
| 1        | 1,0551  | 0,0277                 | 26,3                          |
| 2        | 2,1536  | 0,0937                 | 43,5                          |
| 3        | 3,1616  | 0,1739                 | 55,0                          |
| 4        | 4,2607  | 0,1883                 | 44,2                          |
| 5        | 5,6771  | 0,1788                 | 31,5                          |

Les essais 4 et 5 n'ont pas été réalisés avec le même lot de polymère ce qui a induit une modification de l'intensité et donc de la valeur numérique de la surface du pic, mais pas de l'allure des courbes figurant sur la figure III.26. Afin de travailler avec des allures de courbes plus classiques, c'est l'intensité inversée ( $I_{max} - I$ ) qui a été représentée.  $I_{max}$  est l'intensité de la ligne de base du pic étudié.

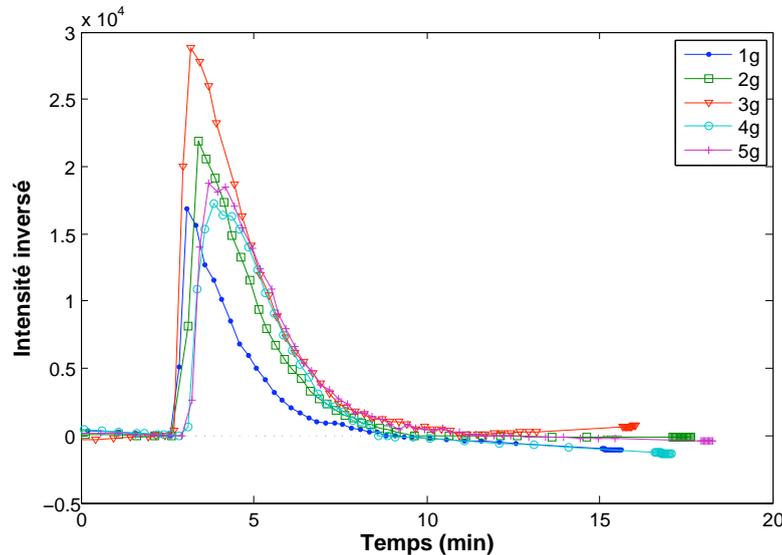


FIGURE III.26 – Influence de la masse totale injectée sur la DTS non normée.

Par ailleurs, la vitesse, et donc le débit, sont constants sur toutes ces expériences. Les résultats sont présentés dans le tableau III.11.

Si on compare les expériences 1, 2 et 3 d'une part et 4 et 5 d'autre part, il est visible que la variance augmente. Le pic s'élargit donc avec la largeur de l'impulsion. De plus, la variance centrée est modifiée avec l'augmentation de la masse d'impulsion, ce qui indique une sensibilité de la DTS à ce paramètre. Une masse totale injectée de 2 g a donc été jugée optimale afin de rester en mode impulsion, tout en maintenant l'intensité et donc la qualité du signal.

Tableau III.11 – Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence de la masse totale d'injection.

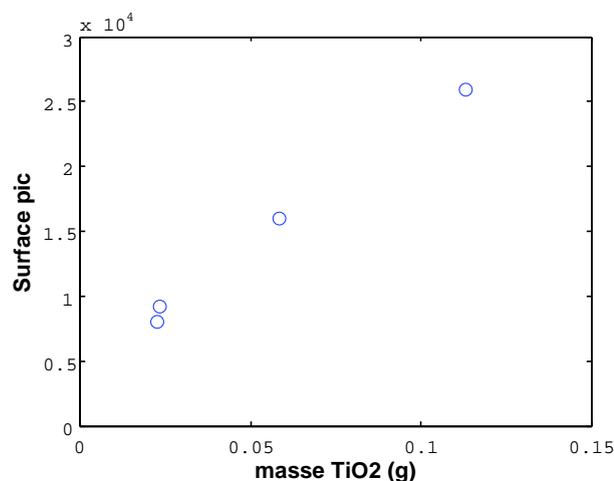
| N° d'exp | Spic (1e4) | $\bar{t}$ (min) | tapp (min) | $t_{moy}$ (min) | $\sigma^2$ (min <sup>2</sup> ) | varC  | tapp/ $t_{moy}$ |
|----------|------------|-----------------|------------|-----------------|--------------------------------|-------|-----------------|
| 1        | 2,96       | 3,9             | 2,6        | 4,2             | 1,3                            | 0,074 | 0,61            |
| 2        | 4,67       | 3,9             | 2,6        | 4,6             | 1,5                            | 0,070 | 0,57            |
| 3        | 6,81       | 3,9             | 2,4        | 4,6             | 2,1                            | 0,101 | 0,53            |
| 4        | 4,34       | 4,4             | 2,9        | 4,8             | 1,2                            | 0,053 | 0,59            |
| 5        | 4,96       | 4,2             | 2,9        | 5,1             | 2,0                            | 0,078 | 0,58            |

### III.3.2.2 Influence de la masse de TiO<sub>2</sub> injecté

Dans cette section et dans toute la suite, le temps d'exposition total du Raman est de 5 s et une acquisition de spectre est réalisée toutes les 10 s. Cela diminue l'intensité du signal mais permet l'augmentation du nombre de points de mesure dans le pic. L'influence de la masse totale d'injection ayant été déterminée, l'influence du pourcentage de TiO<sub>2</sub> à masse totale fixe sur le signal a été étudiée (tableau III.12). Cette étude montre la linéarité de l'évolution de la surface du pic avec la quantité de TiO<sub>2</sub> à débit constant (figure III.27). Ceci valide donc l'hypothèse faite à l'équation III.15.

Tableau III.12 – Conditions d'injection de l'étude de l'influence du ratio de TiO<sub>2</sub>.

| N° d'exp | mPA (g) | m TiO <sub>2</sub> (g) | m TiO <sub>2</sub> /PA (mg/g) |
|----------|---------|------------------------|-------------------------------|
| 6        | 2,1124  | 0,113                  | 53,5                          |
| 7        | 2,2821  | 0,0582                 | 25,5                          |
| 8        | 2,0349  | 0,0226                 | 11,1                          |

FIGURE III.27 – Influence de la masse de TiO<sub>2</sub> sur la DTS non normée.

Par ailleurs, lorsque la quantité de TiO<sub>2</sub> augmente, l'intensité du signal augmente, mais le pic s'élargit également (la variance augmente, tableau III.13). Cependant, les conditions expérimentales étant assez proches et l'allure des courbes très similaires, ces trois expériences ont été utilisées pour évaluer l'erreur expérimentale sur  $t_{moy}$ . L'écart-type sur ces trois mesures est de 0,29 min, soit 17 s.

Il a été décidé de travailler par la suite avec un ratio de TiO<sub>2</sub> de 2 % sur une masse totale de polymère injectée de 2 g afin d'établir un compromis entre qualité du signal et respect du mode d'injection par impulsion.

Tableau III.13 – Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence de la masse de  $TiO_2$  injectée.

| N° d'exp | Spic (1e4) | $\bar{t}$ (min) | tapp (min) | $t_{moy}$ (min) | $\sigma^2$ (min <sup>2</sup> ) | varC  | tapp/ $t_{moy}$ |
|----------|------------|-----------------|------------|-----------------|--------------------------------|-------|-----------------|
| 6        | 2,59       | 3,9             | 2,6        | 4,3             | 1,3                            | 0,069 | 0,61            |
| 7        | 1,59       | 3,9             | 2,5        | 4,1             | 1,2                            | 0,069 | 0,62            |
| 8        | 0,81       | 3,9             | 2,6        | 3,9             | 0,8                            | 0,05  | 0,65            |

### III.3.3 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la DTS

Afin de comparer les DTS quels que soient les débits, des grandeurs normalisées peuvent être définies<sup>[193]</sup>. Les grandeurs sont normalisées ( $t_{adim}$ ,  $E_{adim}$  et  $F_{adim}$ ) par rapport au temps de passage.

$$t_{adim} = \frac{t}{\bar{t}} \tag{III.18}$$

$$E_{adim} = E(t) * \bar{t} \tag{III.19}$$

$$F_{adim} = F(t) \tag{III.20}$$

La méthode expérimentale ayant été déterminée, l'influence des paramètres du procédé peut maintenant être étudiée. L'étude a été réalisée à 220 °C.

#### III.3.3.1 Etude de l'influence de la vitesse de vis sur la DTS

L'influence de la vitesse de vis a ainsi été caractérisée. Au préalable, nous avons vérifié que la constante  $K'$  de proportionnalité, entre la masse de traceur et l'aire du pic, n'évoluait pas avec la vitesse ( $K' = m_{TiO_2}/(Q_v * Spic)$ , eq. III.17). La figure III.28 confirme que celle-ci est bien constante et que la réponse du Raman est donc linéaire en fonction de la quantité de  $TiO_2$ .

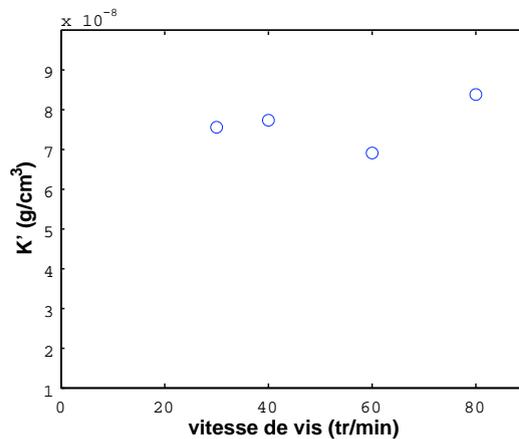


FIGURE III.28 – Evolution de la constante K avec la vitesse de vis.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau III.14 et illustrés par la figure III.29. Lorsque la vitesse de vis augmente, le temps d'apparition diminue ainsi que le temps de séjour moyen. De plus, le pic se resserre, avec moins de traînée, ceci étant caractérisé par la diminution de la variance. Par ailleurs, le tableau met en évidence l'écart

entre le temps de passage et le temps de séjour moyen. Cependant, celui-ci est très faible et inférieur à l'erreur expérimentale (0,29 min). Le fait que le temps de séjour moyen soit supérieur au temps de séjour géométrique n'est donc pas significatif.

Tableau III.14 – Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence de vitesse de vis sur la DTS.

| N° d'exp | N (tr/min) | $\bar{t}$ (min) | tapp (min) | $t_{moy}$ (min) | $\sigma^2$ | varC  | $ \bar{t}-t_{moy} $ (min) | tapp/ $t_{moy}$ |
|----------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-------|---------------------------|-----------------|
| 9        | 30         | 5,3             | 3,4        | 5,5             | 1,9        | 0,064 | 0,2                       | 0,63            |
| 10       | 40         | 3,9             | 2,5        | 4,2             | 1,2        | 0,071 | 0,3                       | 0,60            |
| 11       | 60         | 2,4             | 1,6        | 2,7             | 0,5        | 0,066 | 0,2                       | 0,59            |
| 12       | 80         | 1,8             | 1,1        | 1,9             | 0,3        | 0,075 | 0,1                       | 0,59            |

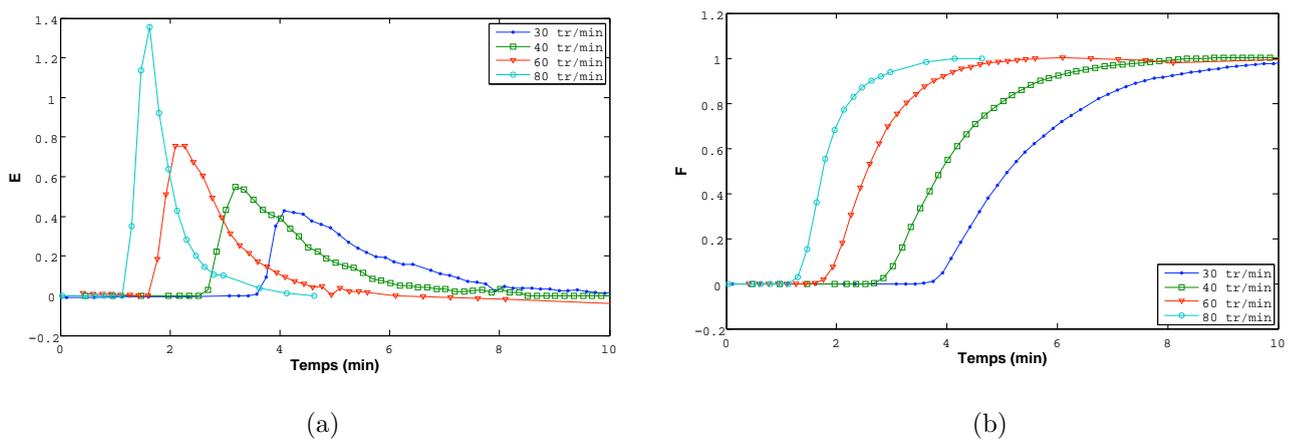


FIGURE III.29 – Influence de la vitesse de vis sur la DTS normée en différentielle (a) et en cumulée (b).

Par ailleurs, la variance centrée est du même ordre de grandeur sur toutes les expériences, ce qui indique que le changement de vitesse ne modifie pas le type d'écoulement<sup>[194]</sup>. Ceci est confirmé par la comparaison des courbes normalisées sur la figure III.30. De plus, le rapport  $tapp/t_{moy}$  est toujours du même ordre de grandeur et proche de la valeur reportée du Kenics (environ 0,6), ce qui montre la présence de dispersion dans l'écoulement.

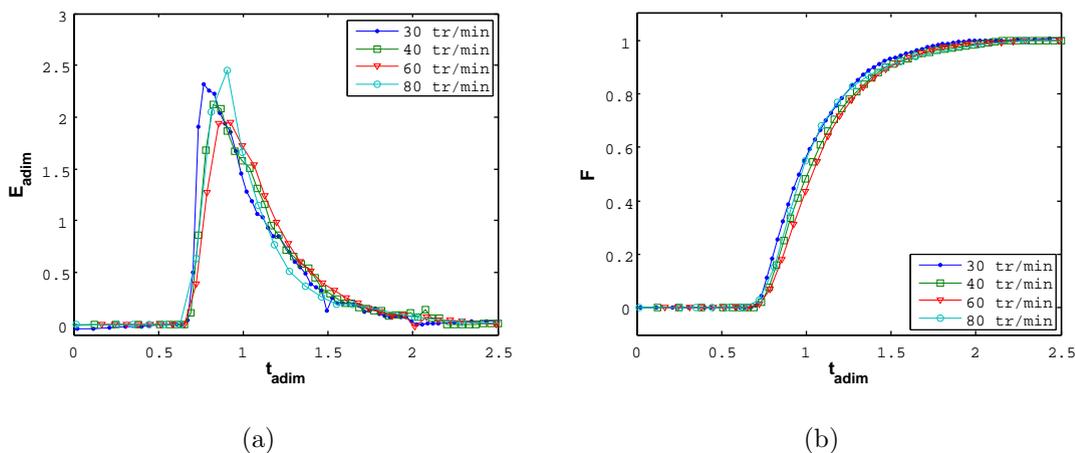


FIGURE III.30 – Influence de la vitesse de vis sur la DTS normée en temps adimensionnalisés en différentielle (a) et en cumulée (b).

III.3.3.2 Etude de l'influence de l'ajout du mélangeur statique sur la DTS

Le mélangeur statique doit permettre un meilleur mélange et donc éliminer l'effet de piston de l'extrudeuse sur l'écoulement. Des essais comparatifs ont été réalisés à 40 tr/min. Il est visible sur la figure III.31 que le mélangeur modifie l'écoulement. Celui-ci passe qualitativement d'un écoulement type piston avec une traînée à un réacteur agité. Le rapport  $t_{app}/t_{moy}$  est lui aussi modifié. Dans l'extrudeuse seule, ce rapport est toujours aux alentours de 0,6 alors qu'avec mélangeur il passe à 0,47. Cela montre l'évolution de l'écoulement, dont la part d'agitation a augmenté. Ceci confirme donc l'effet de mélange de cet élément qui va élargir la distribution. Par ailleurs, le  $t_{moy}$  est nettement supérieur au  $\bar{t}$  en présence du mélangeur statique (tableau III.15). Ceci pourrait s'expliquer par la création d'un effet de dispersion axiale qui augmente alors les temps de séjour comme expliqué au paragraphe III.3.1.2.

Tableau III.15 – Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence du mélangeur sur la DTS

| N° d'exp | mélangeur | $\bar{t}$ (min) | $t_{app}$ (min) | $t_{moy}$ (min) | $\sigma^2$ | varC  | $ \bar{t}-t_{moy} $ | $t_{app}/t_{moy}$ |
|----------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|-------|---------------------|-------------------|
| 10       | sans      | 3,87            | 2,52            | 4,18            | 1,25       | 0,071 | 0,31                | 0,60              |
| 13       | avec      | 4,86            | 3,02            | 6,36            | 3,68       | 0,091 | 1,7                 | 0,47              |
| 14       | avec      | 4,86            | 2,77            | 5,94            | 2,58       | 0,073 | 1,2                 | 0,47              |

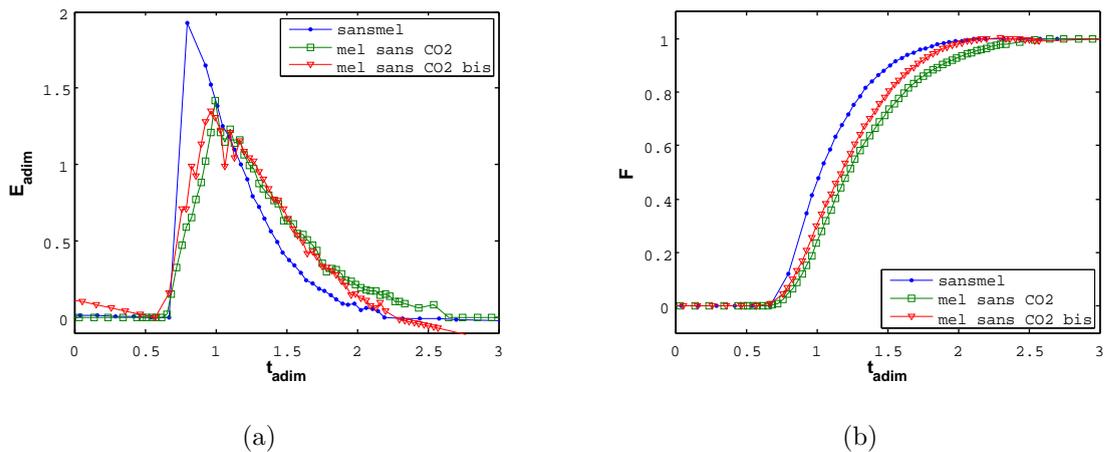


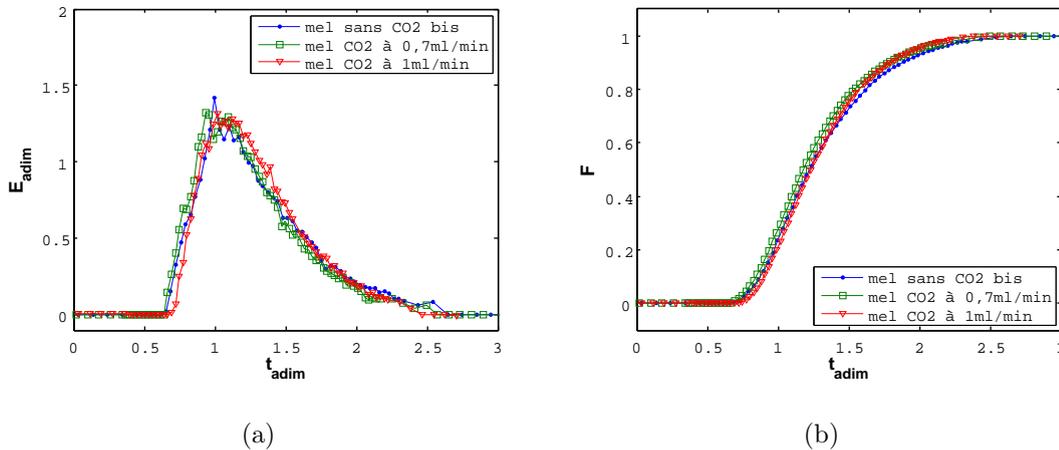
FIGURE III.31 – Influence du mélangeur statique sur la DTS normée en temps adimensionnel en différentielle (a) et en cumulée (b).

III.3.3.3 Etude de l'influence du CO<sub>2</sub> en présence du mélangeur statique sur la DTS

Une étude de l'influence du CO<sub>2</sub> sur l'écoulement en présence du mélangeur statique à 40 tr/min a également été réalisée (tableau III.16). L'ajout du CO<sub>2</sub> modifiant le débit, il est important de comparer les graphiques en temps adimensionnel (figure III.32). Le CO<sub>2</sub> ne modifie pas l'écoulement. Il augmente cependant les temps de séjour et l'écart-type par l'intermédiaire de la diminution du débit.

Tableau III.16 – Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence de CO<sub>2</sub> en présence du mélangeur statique sur la DTS.

| N° d'exp | CO <sub>2</sub> (ml/min) | $\bar{t}$ (min) | tapp (min) | $t_{moy}$ (min) | $\sigma^2$ | varC  | $\bar{t}-t_{moy}$ | tapp/ $t_{moy}$ |
|----------|--------------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-------|-------------------|-----------------|
| 13       | 0                        | 4,86            | 3,02       | 6,36            | 3,68       | 0,091 | 1,7               | 0,47            |
| 14       | 0                        | 4,86            | 2,77       | 5,94            | 2,58       | 0,073 | 1,2               | 0,47            |
| 15       | 0,7                      | 6,20            | 3,97       | 7,78            | 5,28       | 0,087 | 1,78              | 0,51            |
| 16       | 1                        | 6,20            | 4,13       | 8,03            | 4,61       | 0,071 | 2,02              | 0,51            |

FIGURE III.32 – Influence du CO<sub>2</sub> en présence du mélangeur statique sur la DTS normée en temps adimensionnalisés en différentielle (a) et en cumulée (b).

### III.3.4 Conclusion sur les essais de DTS : la spectroscopie Raman est un outil rapide et efficace

La mesure de DTS par spectroscopie Raman est donc une technique rapide et efficace qui a permis d'évaluer l'impact de différents paramètres sur l'écoulement. Elle nécessite néanmoins une phase de mise au point importante, notamment pour déterminer l'intervalle de mesure et le temps d'exposition, choisir les conditions d'injection et vérifier la qualité de la réponse "Raman" du traceur.

Il a été mis en évidence la grande modification de l'écoulement induit par le mélangeur statique qui augmente la dispersion et le mélange. En revanche, la vitesse de vis et l'ajout de CO<sub>2</sub> ne font que modifier le débit et influent donc sur le temps de séjour, mais ne modifient pas la nature de l'écoulement. Cette étude pourrait à l'avenir être complétée par la modélisation de l'écoulement. Deux modèles seraient nécessaires afin de modéliser le comportement avec et sans mélangeur statique.

## III.4 Incorporation du CO<sub>2</sub> dans la matrice polymère : mélange et état final de la matière

Afin d'estimer l'impact des différents dispositifs sur l'incorporation du CO<sub>2</sub> dans le polymère, des essais de production de mousses ont été réalisés. Après une présentation des méthodes de caractérisation des mousses, les conditions expérimentales seront données puis les résultats seront discutés.

### III.4.1 Caractérisation des échantillons

Les mousses obtenues sont observées au Microscope Electronique à Balayage (MEB)(ESEM, FEG, Philips) et les masses volumiques sont mesurées par pycnométrie à eau et à hélium (Micromeretics AccuPyc 1330) afin d'évaluer la porosité des mousses. La pycnométrie à eau a été complétée par la mesure des joncs au pied à coulisse quand la forme était suffisamment régulière.

La pycnométrie à eau consiste à mesurer la masse d'un volume précis d'eau puis la masse de ce même volume avec l'eau et l'échantillon. Les échantillons sont constitués de 4 à 5 joncs de 1 à 2 cm de longs, correspondant à 1 à 2 g de matière en tout. Ceci permet de remonter à la masse volumique apparente de l'échantillon, ce qui donne accès à la porosité totale du matériau, si la masse volumique du polymère solide est connue (voir équation III.21). C'est donc la même information qu'en calculant le volume des échantillons assimilés à des cylindres, mais permet une mesure plus précise dans le cas de formes irrégulières.

$$\text{porosité totale} = \frac{\text{volume vide}}{\text{volume total}} = 1 - \frac{\rho_{ech}^{eau}}{\rho_{solide}} \quad (\text{III.21})$$

Le pycnomètre à hélium a été décrit à la section II.1.2.3, p 98. Il permet de mesurer la masse volumique du matériau qui permet ensuite de calculer la porosité. L'hélium pouvant entrer dans les pores ouverts, mais pas dans ceux fermés, cela donne accès à la porosité fermée à partir de la formule III.22. Entre 0,5 et 1,5 g de mousses sont utilisés pour les analyses.

$$\text{porosité fermée} = \frac{\text{volume pores fermés}}{\text{volume mesuré à l'hélium}} = 1 - \frac{\rho_{ech}^{He}}{\rho_{solide}} \quad (\text{III.22})$$

### III.4.2 Conditions expérimentales de l'extrusion

Les températures de travail ont été optimisées de façon empirique et sont données dans le tableau III.17. Ta et Tb doivent être suffisamment hautes pour fondre le polymère et ne pas engendrer de frottements solides trop importants qui bloquent la vis. Tc, Td et Te doivent être plus basses pour la production de mousses. En effet, une température matière trop élevée engendre un écroulement de la structure avec beaucoup de coalescence car la matière est trop fluide et donc trop lente à figer. Aucune mousse n'est produite si la température matière est supérieure à 185-190 °C. Par contre, si les températures sont trop basses (T2 < 170 °C), le polymère fige alors dans l'extrudeuse et bloque la machine. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau III.18. La filière utilisée pour l'ensemble des essais est la filière D1. Les conditions de températures plutôt basses engendrent un couple moteur assez important. Afin de le diminuer, il a été nécessaire d'augmenter la température de refroidissement de la trémie, trop basse, ce qui retardait la fusion du polymère au début et forçait donc sur la vis. Un bain thermostaté a été ajouté et la température de 40 °C s'est révélée une température de travail satisfaisante. Cela diminue nettement le couple, qui se situe alors aux alentours de 50 N.m. Une température supérieure (ex : 60 °C) engendre une fonte trop rapide du polymère, entraînant la formation de bouchons au niveau de la trémie.

Lorsque les températures de consigne ont été atteintes, il faut attendre environ 5 minutes avant d'observer un régime stable, c'est-à-dire que les pressions ne varient plus, que le couple oscille autour d'une valeur moyenne sans variation de la pente et que les températures matières sont stables. Des échantillons de mousses sont alors prélevés et les débits mesurés.

Le CO<sub>2</sub> est introduit à la pression P<sub>1</sub> et est à 8 °C dans la pompe. Le débit d'introduction varie entre 0,2 ml/min et 4 ml/min dans ces essais. Le débit maximal pouvant être introduit selon l'essai est limité par la déstabilisation de l'écoulement. Passé un certain seuil de CO<sub>2</sub>, il ne se mélange plus avec le polymère et ressort de façon irrégulière, soit par la filière soit par la trémie.

Tableau III.17 – Paramètres expérimentaux fixés.

| Essai  | Montage            | Vitesse<br>tr/min | Ta<br>°C | Tb<br>°C | Tc<br>°C | Td<br>°C | Te<br>°C | Tf<br>°C |
|--------|--------------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Essai1 | vis classique      | 40                | 220      | 220      | 180      | 180      | -        | 175      |
| Essai2 | embout mélange     | 40                | 240      | 240      | 180      | 180      | -        | 180      |
| Essai3 | mélangeur statique | 30                | 230      | 230      | 180      | 180      | 185      | 178      |

Tableau III.18 – Conditions expérimentales mesurées.

| Essai   | Montage            | Couple<br>N.m | T1<br>°C | T2 ou<br>T3<br>°C | P <sub>1</sub><br>bar | P <sub>2</sub><br>bar | P <sub>3</sub><br>bar | P <sub>4</sub><br>bar |
|---------|--------------------|---------------|----------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Essai 1 | vis classique      | 70-80         | 174      | 174               | 65-85                 | 65-85                 | 50                    | -                     |
| Essai 2 | embout mélange     | 50            | 183      | 176               | 50-70                 | 110-140               | 60-70                 | -                     |
| Essai 3 | mélangeur statique | 60            | 182      | 180               | 44-78                 | 67-127                | 104-139               | 130-180               |

### III.4.3 Résultats sur la production de mousses

Le détail des résultats et l'ensemble des photos MEB est présenté en annexe G, p 238. La figure III.33 représente l'évolution du débit total (polymère + CO<sub>2</sub>) en fonction de la fraction massique de CO<sub>2</sub>. Elle compare les évolutions obtenues avec les 3 dispositifs et notamment le pourcentage maximal de CO<sub>2</sub> qu'il a été possible d'atteindre sans déstabilisation du système.

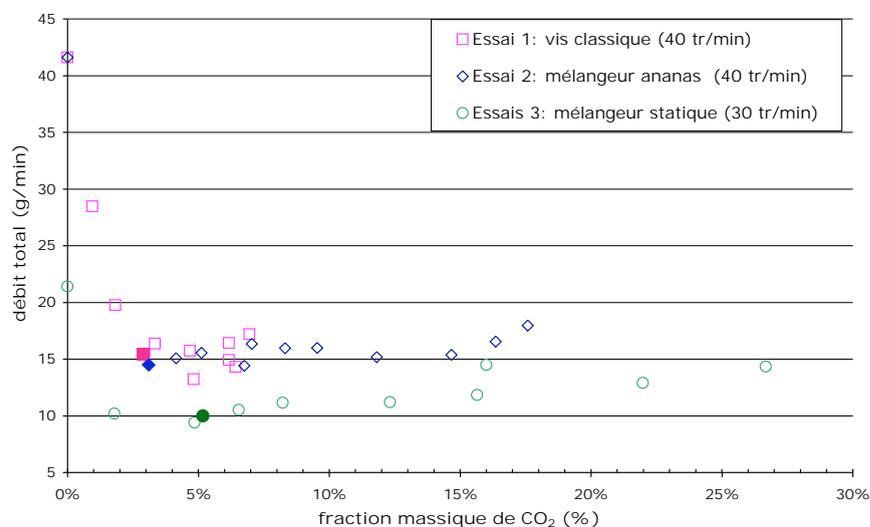


FIGURE III.33 – Evolution du débit de matière en fonction du pourcentage de CO<sub>2</sub> et du dispositif de mélange. Les symboles pleins marquent la limite de la solubilité.

III.4.3.1 Essai 1 : vis classique

L'essai numéro 1 a été réalisé avec la vis classique dans les conditions résumées dans le tableau III.18. Jusqu'à 7 % de CO<sub>2</sub> ont pu être introduits (soit un ratio par rapport à la solubilité en P<sub>3</sub> de 3,2). Une augmentation du débit de CO<sub>2</sub> conduit à une diminution, puis à une stabilisation du débit de polymère, lorsque la quantité de CO<sub>2</sub> dépasse la solubilité. Cette transition est également observée sur l'évolution de la structure des pores (figure III.34). En effet, en-dessous de la solubilité, les pores sont très larges. Au-dessus de la solubilité, la porosité globale (mesurée à l'eau) commence alors à diminuer, alors que la porosité fermée (mesurée à l'hélium) augmente et que le diamètre moyen des pores diminue. Aux plus hauts taux de CO<sub>2</sub>, toute la porosité semble être fermée. Ces mesures de porosité sont en accord avec les observations au MEB.

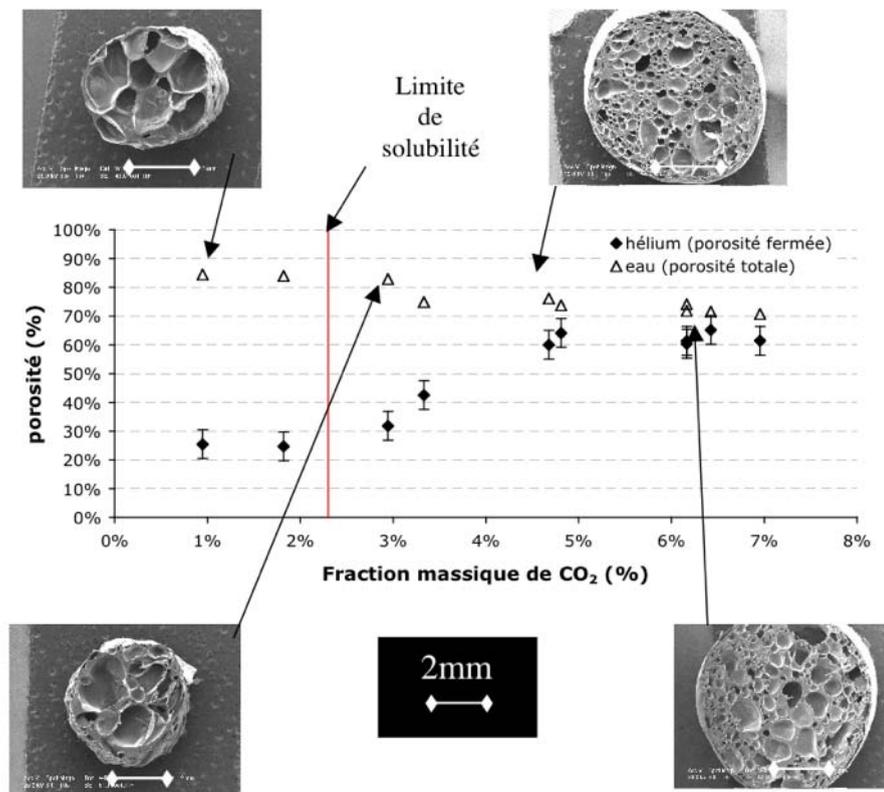


FIGURE III.34 – Evolution de la porosité avec le taux de CO<sub>2</sub>. Essai 1.

III.4.3.2 Essai 2 : embout de mélange

L'essai suivant a consisté à tester l'embout de mélange ananas et à étudier son effet sur les mousses, notamment pour déterminer si la qualité du mélange est améliorée et donc potentiellement l'homogénéité. Tout d'abord, il est intéressant de noter le profil de pression très différent engendré par cet embout de mélange (tableau III.18). La vis classique produit un profil à peu près constant avec P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> égales et P<sub>3</sub> un peu plus faible, alors que l'embout de mélange crée une surpression juste à son début en P<sub>2</sub>. Cela peut être favorable à l'incorporation du CO<sub>2</sub> avec une pression raisonnable (P<sub>1</sub>) dans la zone d'incorporation pour éviter les retours de CO<sub>2</sub>, puis une pression plus importante (P<sub>2</sub>) pour améliorer la solubilisation. Il faudrait cependant que la pression soit maintenue jusqu'à la détente finale

mais P<sub>3</sub> est un peu faible dans les conditions actuelles. Une pression supérieure à 100 bars dans l'ensemble de l'extrudeuse serait plus favorable à une bonne solubilisation du CO<sub>2</sub>.

Cet embout semble améliorer le mélange puisque des taux de CO<sub>2</sub> plus importants (17,5 %, ratio de 6 par rapport à la solubilité) ont pu être introduits sans observer de déstabilisation du système. La figure III.33 montre que le débit matière n'est pas perturbé par l'addition de grandes quantités de CO<sub>2</sub>. Les taux inférieurs à la solubilité n'ont pas été testés sur cet essai. Par ailleurs, le niveau élevé de porosité ouverte est maintenu jusqu'à 15 % en masse de CO<sub>2</sub> (figure III.35). Au-delà de cette quantité, une chute brutale de la porosité totale est observée en parallèle à une augmentation de celle fermée. L'aspect des mousses est alors très différent des autres échantillons. Le polymère est plus blanc, rigide, la porosité est entièrement fermée et l'expansion très faible. La grande quantité de CO<sub>2</sub> apportée doit induire un refroidissement important qui fige rapidement les mousses, empêchant l'expansion de la matière et la coalescence, ce qui favorise la porosité fermée. Cette hypothèse sera vérifiée dans la section III.4.3.4.

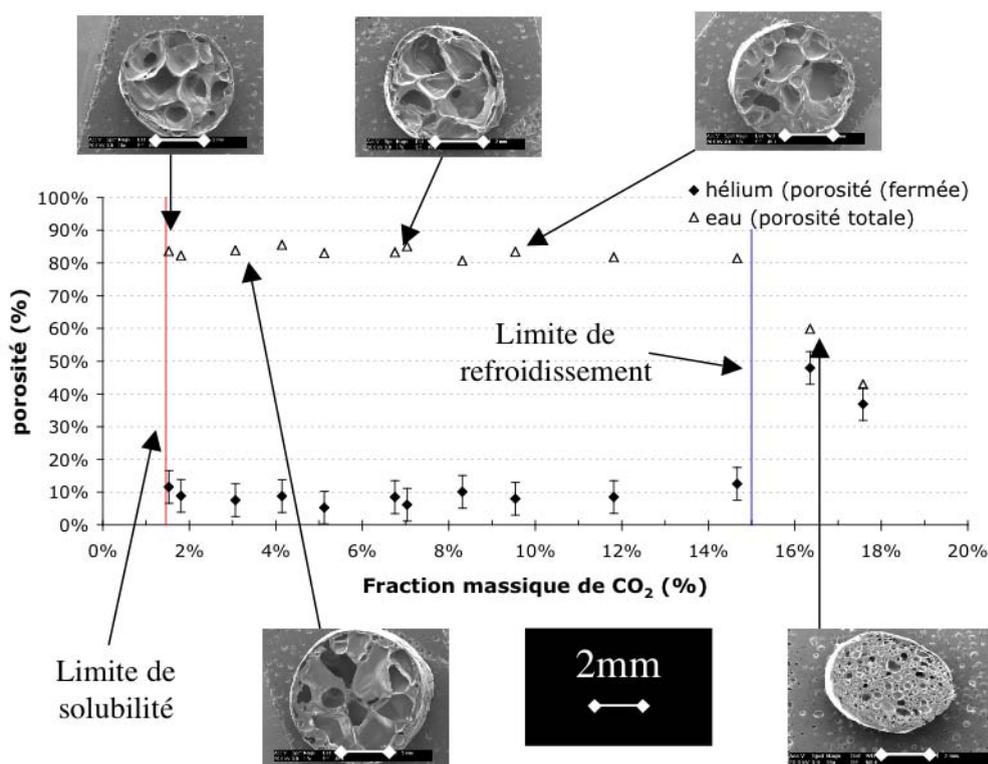


FIGURE III.35 – Evolution de la porosité avec le taux de CO<sub>2</sub>. Essai 2.

Cependant, les pores obtenus avec l'embout ananas sont moins homogènes en taille et en localisation et plus gros que ceux obtenus à des taux similaires de CO<sub>2</sub>, sans embout de mélange. L'aspect macroscopique des mousses (cf. annexe G, p 238) est assez différent des précédentes, avec des mousses compactes et blanches, même à faibles taux de CO<sub>2</sub>. Cependant, les photos MEB permettent difficilement de conclure sur une éventuelle meilleure dispersion car les pores sont assez gros. L'embout de mélange semble donc permettre de disperser des quantités de CO<sub>2</sub> plus importantes mais les essais n'ont pas permis de conclure sur l'amélioration de l'homogénéité.

III.4.3.3 Essai 3 : Ajout d'un mélangeur statique.

Un essai a été fait avec l'ajout du mélangeur statique présenté sur la figure III.8, p 144 (sans l'embout ananas). Il est visible sur la figure III.33 que le mélangeur a encore permis d'augmenter la quantité de CO<sub>2</sub> qu'il est possible d'introduire dans l'extrudeuse sans déstabilisation du système. Dans les trois situations, le débit baisse pour atteindre un plateau aux alentours de la solubilité puis, à haut pourcentage, la quantité de CO<sub>2</sub> devient suffisamment significative pour faire réaugmenter le débit total. Cette augmentation n'aurait pas lieu si le débit de polymère était représenté seul : c'est donc bien un effet de la quantité de CO<sub>2</sub>.

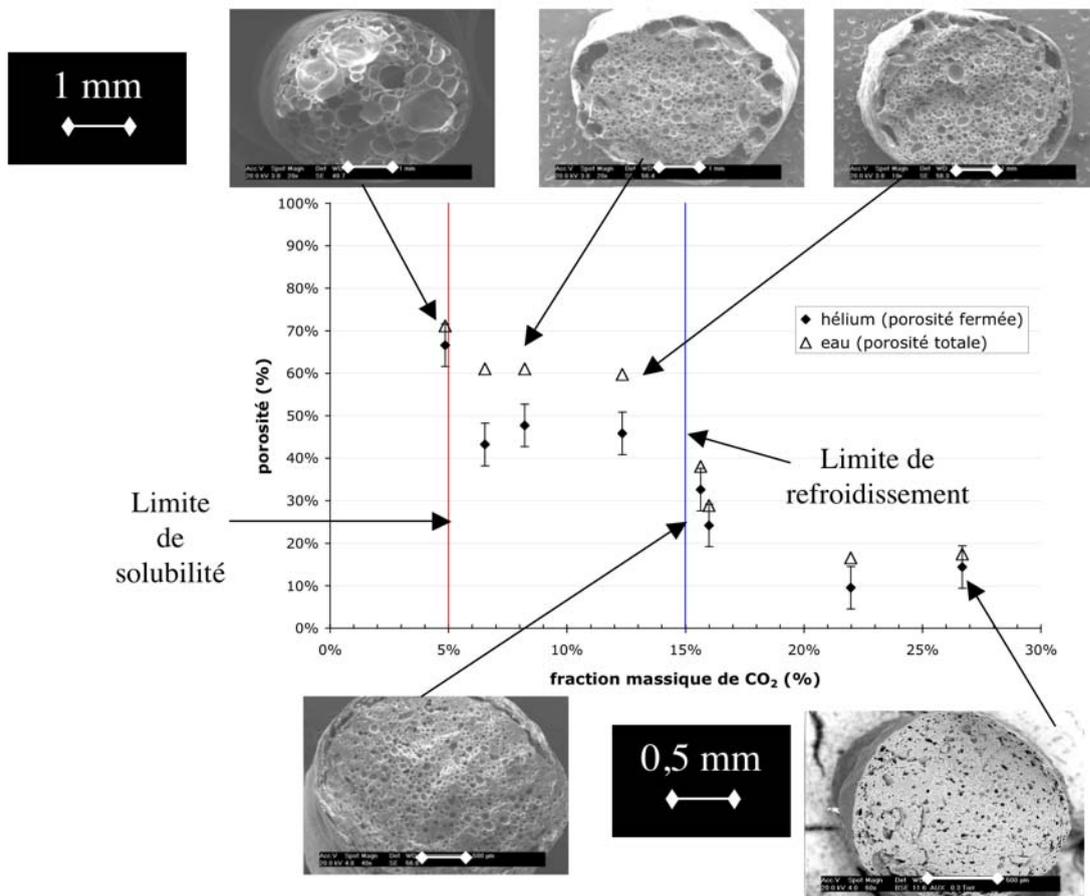


FIGURE III.36 – Evolution de la porosité avec le taux de CO<sub>2</sub>. Essai 3.

Par ailleurs, la figure III.36 met en évidence trois zones de porosité :

- En-dessous de la solubilité, la porosité globale est élevée et les pores sont de tailles moyennes et plus ou moins homogènes en localisation.
- Au-dessus de la solubilité, la porosité globale diminue et les pores sont maintenant plus petits au centre et plus gros près des parois.
- La deuxième évolution, qui a lieu au-delà de 15 % en masse de CO<sub>2</sub>, est similaire à l'expérience précédente. Deux phénomènes sont donc impliqués dans l'évolution de la morphologie des mousses : l'excès ou non de CO<sub>2</sub> et, au-delà de la solubilité, la quantité absolue de CO<sub>2</sub> ajoutée joue également un rôle, sûrement via le refroidissement induit. Ainsi au-delà de ce seuil, les joncs deviennent très fins, l'expansion globale est faible ainsi que la porosité totale, qui est essentiellement fermée. Les pores sont maintenant petits

et relativement homogènes. Le faible diamètre des joncs et le refroidissement important induit par la quantité de CO<sub>2</sub> favorise un refroidissement rapide et homogène.

#### III.4.3.4 Analyse de la morphologie des mousses.

Plusieurs phénomènes interviennent lors de la production de mousse. Lorsque le taux de CO<sub>2</sub> est inférieur à la solubilité, la nucléation suit alors les lois de la nucléation homogène décrit dans la littérature<sup>[99]</sup>. C'est la vitesse de dépressurisation qui est le facteur clé d'une nucléation importante et le contrôle du refroidissement de la matière qui est important pour contrôler la croissance et la coalescence. Lorsque le taux de CO<sub>2</sub> est supérieur à la solubilité, les phénomènes deviennent *a priori* très différents et ne sont pas décrits dans la littérature, à notre connaissance. Ils peuvent néanmoins s'assimiler à de la nucléation hétérogène. Les bulles ou gouttes de FSC déjà présentes servent de sites de nucléation privilégiés et vont grossir avec la baisse de la pression et l'ajout du CO<sub>2</sub> qui désorbe. La nucléation hétérogène est plus facile énergétiquement que la nucléation homogène car l'interface est déjà créée. Ainsi, lorsque la quantité de CO<sub>2</sub> initiale est inférieure à la solubilité, c'est la nucléation homogène qui prédomine mais lorsque l'excès est large, la nucléation hétérogène va être majoritaire. En faible excès, les deux phénomènes vont *a priori* co-exister.

En plus du mode de nucléation, un autre phénomène va être important ; c'est le refroidissement induit par la détente du CO<sub>2</sub> qui est particulièrement important lors des expériences faites avec un large excès de CO<sub>2</sub>. Nous avons essayé de mettre en évidence ces phénomènes pour expliquer l'aspect des mousses présentées dans les essais précédents.

L'évolution d'apparence des mousses dans l'essai 1 montre bien le changement de phénomènes de nucléation. La nucléation homogène semble défavoriser le nombre de sites et favoriser la croissance, alors que la nucléation hétérogène semble favoriser la multiplications des pores de tailles plus réduites. Ce phénomène paraît se retrouver dans l'essai 3, même si le manque d'essai en-dessous de la solubilité rend difficile la comparaison. Néanmoins, on observe bien une diminution de la taille des pores au passage de la solubilité. La différence d'aspect avec l'essai 1 sera discutée par la suite.

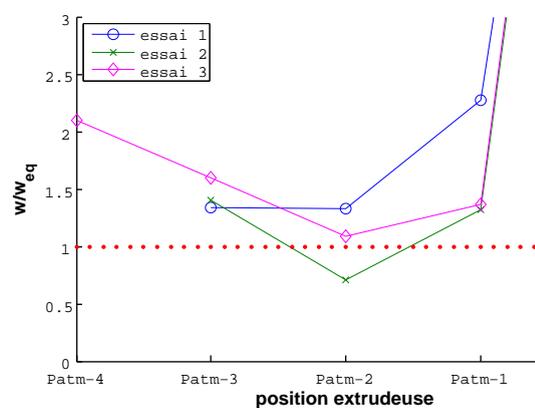


FIGURE III.37 – Évolution de la saturation du polymère en CO<sub>2</sub> dans l'extrudeuse pour chaque essai.

Par ailleurs, l'aspect des mousses de l'essai 2 est très différent des deux autres essais. En effet, celles-ci présentent une porosité grossière jusqu'à 15 % de CO<sub>2</sub>. La figure III.37 représente l'évolution du ratio quantité de CO<sub>2</sub> sur la solubilité à différentes positions de l'extrudeuse par rapport à la sortie à pression atmosphérique (Patm) pour chacun des trois essais. L'essai 2 est le seul où la fraction massique repasse en-dessous de la solubilité

( $w/w_{eq} = 1$ ) puis remonte au-dessus, engendrant de la nucléation précoce. Ceci est causé par le pic de pression en P<sub>2</sub> qui solubilise une quantité plus importante de CO<sub>2</sub> puis, quand la pression baisse jusqu'en P<sub>3</sub> et ensuite dans la filière, la nucléation apparaît. Elle apparaît donc très tôt dans l'extrudeuse et cela pourrait favoriser les phénomènes de croissance entraînant des pores de diamètre important.

Au-delà de la solubilité et en-dessous de 15 %, des différences apparaissent entre l'essai 1 et l'essai 3. En effet, les pores des mousses de l'essai 3 sont plus petits et présentent une inhomogénéité. Les pores sont très petits au centre et gros sur les bords, sans doute en raison de la coalescence de pores plus petits. De plus, un nouveau changement d'aspect apparaît au delà de 15 % de CO<sub>2</sub> sur les mousses de l'essai 2 et 3. Afin d'expliquer ces phénomènes, quelques aspects ont été étudiés.

Tout d'abord, un bilan thermique a été réalisé afin d'estimer l'évolution du refroidissement en fonction du taux de CO<sub>2</sub> et des conditions de pressions et de températures en amont de la filière. La détente est supposée adiabatique et réversible et donc isentrope, car la filière est relativement longue et la détente est donc lente. Un bilan est réalisé sur le système polymère + CO<sub>2</sub>. Les enthalpies et entropies du CO<sub>2</sub> ont été calculées avec le logiciel Simulis<sup>®</sup> en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson. Le bilan a été résolu en couplant Matlab<sup>®</sup> et Simulis<sup>®</sup>. L'énergie apportée par la chauffe de la filière a été négligée.

Le chemin thermodynamique choisi suppose une détente isentrope du CO<sub>2</sub> et du polymère séparé, puis la mise en contact adiabatique des deux corps. Les indices 1 représentent le CO<sub>2</sub> et les indices 2, le PA 11 et les indices i, les conditions initiales.

**H.1** détente isentrope du CO<sub>2</sub> :

$$CO_2(T_i, P_i) \rightarrow CO_2(T_1, P_{atm})$$

$$s_1(T_i, P_i) = s_1(T_1, P_{atm}) \quad (III.23)$$

**H.2** détente isentrope du polymère supposé incompressible :

PA 11( $T_i, P_i$ )  $\rightarrow$  PA 11( $T_2, P_{atm}$ ) Le polymère est supposé toujours fondu à cette étape. On a alors :

$$ds = C_p \frac{dT}{T} = 0 \rightarrow T_2 = T_i \quad (III.24)$$

**H.3** mise en contact adiabatique des deux corps :

$$CO_2(T_1, P_{atm}), PA\ 11(T_2, P_{atm}) \rightarrow CO_2(T_{fin}, P_{atm}), PA\ 11(T_{fin}, P_{atm})$$

$$w_1(h_1(T_{fin}, P_{atm}) - h_1(T_1, P_{atm})) + (1 - w_1)C_p(T_{fin} - T_2) = 0 \quad (III.25)$$

De plus, l'autre paramètre important en nucléation classique est la vitesse de diminution de la solubilité ( $V_{ds}$ ). Nous l'avons donc évaluée pour chaque essai afin d'apprécier son impact dans le cas de la nucléation avec excès de gaz. Celle-ci est calculée à partir de la solubilité à l'entrée de la filière et du temps de séjour dans la filière, qui est lui même calculé à partir du débit et des caractéristiques géométriques de la filière (eq. III.26). La figure III.38 compare les vitesses de diminution de la solubilité pour chaque expérience et les évolutions de températures du mélange en sortie de la filière pour chaque taux de CO<sub>2</sub> étudié.

$$\text{vitesse de diminution de la solubilité}^{[99]} = \frac{solub_i}{t} = \frac{solub_i * Q_v}{\pi(D_c/2)^2 L_c} \quad (III.26)$$

Cette figure permet de confirmer que le refroidissement va dépendre de la quantité de CO<sub>2</sub> et non de la pression à l'entrée de la filière. Un taux de 15 % est identifié comme permettant de figer la matière et ainsi d'empêcher la croissance ou la coalescence des pores.

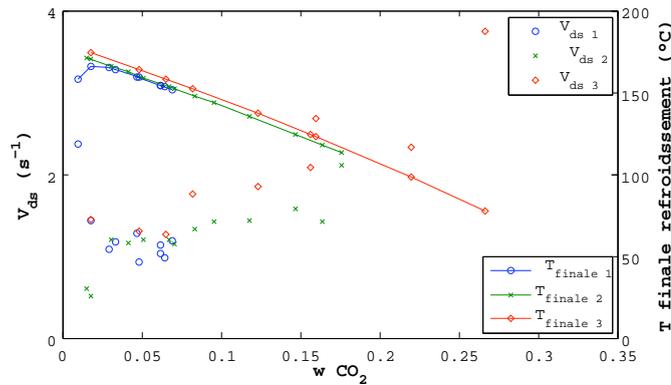


FIGURE III.38 – Evolution de la vitesse de baisse de la solubilité et de la température finale des mousses à la sortie de la filière en fonction du pourcentage de CO<sub>2</sub>.

Cette figure permet également de constater la similitude des essais 1 et 3 aux alentours de 6 % de CO<sub>2</sub>. Dans les deux cas, le CO<sub>2</sub> se trouve en excès, la vitesse de baisse de solubilité est similaire et le refroidissement global induit par la détente est également similaire. Il y a donc bien un autre phénomène responsable de l'apparence assez différente des mousses produites lors de ces deux essais. Or, la principale différence entre ces deux essais est la pression supérieure dans l'expérience 3 par rapport à l'expérience 1. Cependant, la différence de débit fait que la vitesse de dépressurisation est similaire. L'impact pourrait être sur la taille de bulle et les cinétiques de nucléation et de refroidissement local. Ainsi, la pression plus importante peut diminuer la taille des pores formés. Par ailleurs, la coalescence sur les bords pourrait être due à la température de chauffe supérieure dans la filière dans l'essai 3.

De nombreux phénomènes interviennent donc dans l'aspect final des mousses, que ce soit dans l'extrudeuse, dans la filière ou après la filière quand la matière est encore suffisamment chaude pour évoluer. Nous nous intéressions initialement à l'aspect des mousses pour évaluer l'impact des mélangeurs sur l'homogénéité de la répartition du CO<sub>2</sub>. La diversité des paramètres impliqués rend cette étude difficile pour la plupart des conditions expérimentales testées. Néanmoins, à fort taux de CO<sub>2</sub> (> à 15 %), le refroidissement induit est alors suffisant pour figer la matière et donc produire une photographie relativement fidèle de l'état de dispersion du CO<sub>2</sub>, en s'affranchissant des phénomènes de croissance ou de coalescence. Ainsi, les mousses de l'essai 3, avec mélangeur statique, aux taux supérieurs à 15 % présentent une bonne homogénéité de répartition des pores. Il semble donc que le mélangeur statique permette un bon mélange du CO<sub>2</sub> dans le polymère fondu. C'est également le cas du mélangeur "ananas" mais il permet d'incorporer moins de CO<sub>2</sub>.

#### III.4.4 Conclusion sur les outils de mélange du CO<sub>2</sub> dans le polymère via l'extrudeuse

Nous avons donc réalisé la formation de mousses à l'aide de CO<sub>2</sub>, ce qui prouve que l'expansion de la matière est possible. De plus, il a été vu que l'utilisation des outils supplémentaires de mélange permettait d'incorporer un excès de CO<sub>2</sub> dans l'extrudeuse. Une bonne homogénéité du mélange a également été observée à fort taux de CO<sub>2</sub> (supérieur à 15 %).

Cependant, au-delà d'un certain débit de CO<sub>2</sub>, des remontées par la trémie sont observées avant d'assister à une expulsion de CO<sub>2</sub> en excès par la filière. Lors de ces déstabilisations du système, une formation de solide divisé est observée. De petites fibres de 1 ou 2 mm sont obtenues, rendant envisageable la production de poudre avec un système amélioré. Ces essais sont présentés dans le chapitre suivant.

## Chapitre IV

# Production de particules de PA 11 assistée par CO<sub>2</sub> supercritique en batch et en continu

*“La science consiste à passer d’un étonnement à un autre.” [Aristote]*

Il faut noter que ces essais sont des essais préliminaires réalisés en fin de thèse. Cette thèse a été le point de départ de ce sujet de recherche et a permis la compréhension des points clés à maîtriser et la mise en place d'un dispositif expérimental. Cependant, pour parvenir à un procédé maîtrisé de production de particules de PA 11, une poursuite d'étude sera nécessaire.

L'objectif initial de ce travail était l'obtention de particules de PA 11, sphériques de 300 ou 10  $\mu m$ , en continu. Suite aux essais de production de mousses et à l'étude bibliographique, il a été constaté que la production de particules nécessitait une grande quantité de  $CO_2$  et que, lors de la déstabilisation du système, nous assistions à la production des dites particules, de façon non contrôlée. Un point clé de la maîtrise du procédé continu semble donc être l'introduction de l'excès de  $CO_2$  de façon stable. C'est sur ce point que se sont ensuite concentrés les essais en continu sur l'extrudeuse.

En parallèle, des essais dans un autoclave batch ont été réalisés afin de pouvoir étudier de façon plus simple l'influence, sur la morphologie des particules, des paramètres, tels que la pression, la température avant et après expansion ou la taille de la buse.

Ces deux aspects sont traités dans ce chapitre.

## IV.1 Essais de production de particules en batch

### IV.1.1 Matériels

Les essais en batch ont été réalisés sur un autoclave (TOP Industrie) haute température-haute pression conçu spécialement pour cette application (figure IV.1).

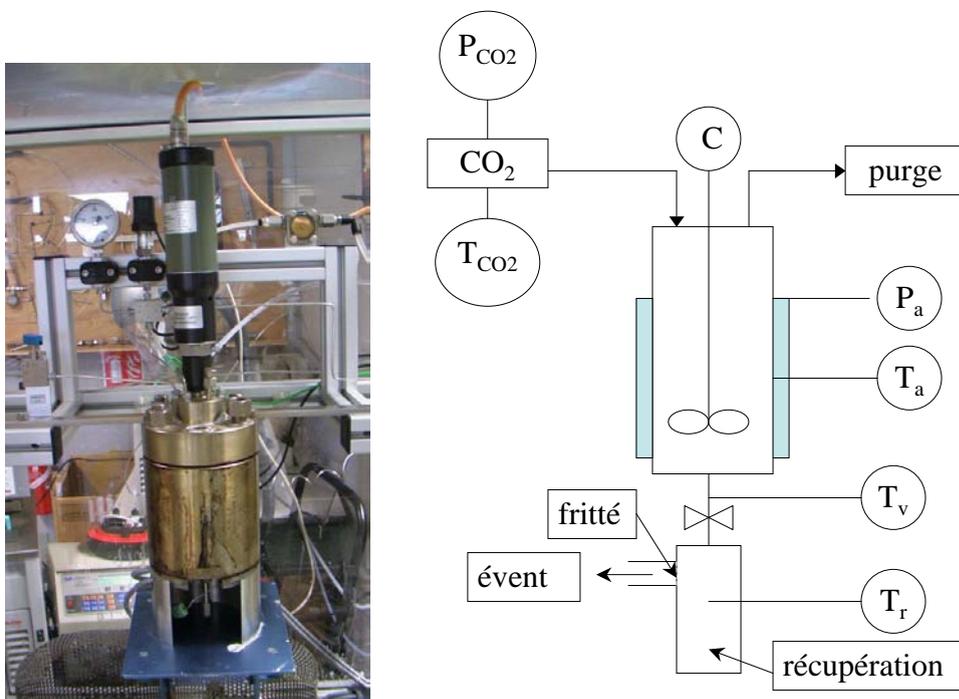


FIGURE IV.1 – Montage de pulvérisation en mode batch

Le volume intérieur de l'autoclave est de 250 ml. Cet autoclave peut travailler jusqu'à 400 bars et 350 °C. L'étanchéité est assurée par un joint métallique afin d'éviter les problèmes de compatibilité entre le  $CO_2$  sc et les joints polymériques. La chauffe du corps principal est assurée par un collier chauffant et un chauffage supplémentaire et indépendant de la vanne de fond par cannes chauffantes a été prévu. L'autoclave est également

équipé d'un agitateur muni d'une ancre, dont la vitesse et le couple moteur sont mesurés, ainsi que d'une mesure de température ( $T_a$ ) et pression ( $P_a$ ) internes. Une mesure de température supplémentaire au niveau de la vanne de fond ( $T_v$ ) a été ajoutée. Tous les capteurs sont reliés à une unité de contrôle informatique. Les vannes d'entrée du  $\text{CO}_2$ , de purge et de pulvérisation sont contrôlées manuellement.

Ce montage équipé d'un tuyau de 1/4" en sortie a servi pour des essais préliminaires de pulvérisation. C'est le montage de base qui a ensuite été modifié et amélioré au fil des essais pour parvenir à l'obtention de particules. Ces modifications seront détaillées dans la partie résultats. Environ 7 g de polymère sous forme de granules sont introduits dans l'autoclave à chaque essai.

### IV.1.2 Résultats

Les conditions des différents essais et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.1.

Il est vite apparu que des améliorations étaient nécessaires au montage de base. Notamment, le tuyau de sortie se bouchait rapidement lors de la pulvérisation, en raison du refroidissement induit par la détente (exp. 1). Une première amélioration a été de chauffer le tuyau de sortie (exp. 2), ce qui a contribué à éliminer les problèmes de bouchage, puis d'augmenter la pression de travail (exp. 3). L'augmentation de la pression a permis de diminuer légèrement la taille des particules mais elles restent encore de taille élevée et avec beaucoup de polymère restant bloqué dans l'autoclave. On a alors ajouté une alimentation en  $\text{CO}_2$  chauffé ( $T_{\text{CO}_2}=123\text{ °C}$ ) en continu lors de la pulvérisation (exp. 4), de façon à maximiser la quantité de polymère sortie de l'autoclave. Le  $\text{CO}_2$  est chauffé dans un autoclave préliminaire indépendant qui ne permet pas une chauffe plus importante. Cela a conduit à la production de particules fines et fibreuses. La taille des particules est de l'ordre du mm (figure IV.2).

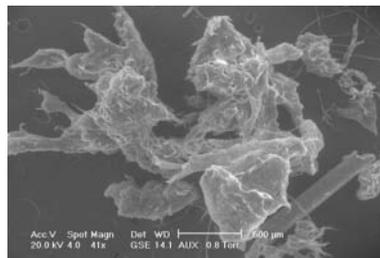


FIGURE IV.2 – Photo MEB des poudres produites lors de l'expérience 4.

La récupération des poudres fines a été améliorée par l'ajout d'un fritté en sortie de pulvérisation. Par ailleurs, le pot de récupération a été équipé d'un système de chauffe (exp. 5 à 8). La température dans l'enceinte de récupération ( $T_r$ ) était d'environ  $40\text{ °C}$  lors de l'exp. 5 et a été augmentée à  $80\text{-}90\text{ °C}$  par la suite (exp. 6 à 7). Cependant, le ruban chauffant utilisé n'a pas permis d'atteindre des températures supérieures à  $80\text{-}90\text{ °C}$  dans l'enceinte de détente. Cette température pourrait n'être pas suffisante pour permettre au jet fondu sortant de se transformer en gouttelettes avant de figer. Ainsi, l'expérience 6 a également conduit à la production de fibres. Il apparaît une population de fines aux alentours de  $300\text{ }\mu\text{m}$  (figure IV.3). La plupart des particules produites par la suite appartiennent à deux populations. Un tamisage avec un tamis de  $650\text{ }\mu\text{m}$  permet de les séparer. Par ailleurs, la chauffe du tuyau de pulvérisation ne s'est plus avéré nécessaire lors de l'ajout de  $\text{CO}_2$  en continu lors de la pulvérisation, car c'est alors le  $\text{CO}_2$  qui empêche le blocage.



FIGURE IV.3 – Photo au microscope optique des poudres produites lors de l'expérience 5.

Les expériences 7 et 8 ont consisté à tester différentes pressions de pré-expansion. Une pression plus basse, que les 250 bars utilisés jusque-là, limite la production de poudre et conduit à une poudre plus grossière. L'augmentation de la pression n'a pas été favorable car le cisaillement augmente et le refroidissement, plus intense lors de la détente, semble être défavorable à la production de poudres fines dans ces conditions de température (220 °C en  $T_a$ , 80 °C en  $T_r$  avant pulvérisation et 60 °C après pulvérisation (refroidissement dû à la détente)).

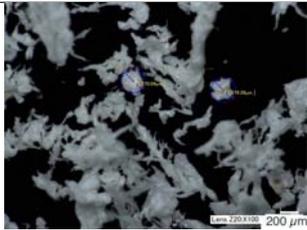
#### IV.1.3 Conclusion sur les essais de production de particules en batch

Un jeu de paramètres expérimentaux a été identifié permettant la production en batch de particules de l'ordre de grandeur de taille espéré (300  $\mu m$ ). Les particules sont cependant fibreuses ou d'aspect déchirées. Une amélioration de leur morphologie doit passer par une amélioration du système de récupération. Un pot équipé d'un fritté et d'un système de chauffe plus performant a été conçu avec pour objectifs :

- éviter l'agglomération en sortie en augmentant la hauteur de chute post-pulvérisation,
- permettre une modification de la forme des particules en augmentant la durée du trajet et en ajoutant un système de chauffe plus performant (chemise chauffante),
- éviter un refroidissement trop important entre vanne de sortie et le pot en diminuant la distance entre les deux.

Des essais complémentaires permettraient d'évaluer l'impact de ces modifications et notamment d'une température post expansion bien plus haute.

Tableau IV.1 – Résumé des essais de pulvérisation batch

| N° exp | préparation dans l'autoclave | $P_a$ (bars) | $T_a$ (°C) | pulvérisation  | résultats  | photos  |
|--------|------------------------------|--------------|------------|--|--|---|
| 1      | -                            | 160          | 220        | sans fritté  | bouchage rapide  |   |
| 2      | -                            | 140-150      | 230        | sans fritté, tuyau chauffé ( $T_v=100$ °C)   | particules grossières, plus ou moins sphériques de quelques mm |    |
| 3      | 16 h, 70 °C, 100 bars        | 190          | 230        | sans fritté, tuyau chauffé ( $T_v$ )   | solide divisé plus fin que précédemment                        |    |
| 4      | 16 h, 50 °C, 100 bars        | 250          | 220        | idem exp 3 + CO <sub>2</sub> chauffé ( $T_{CO_2} = 123$ °C et $P_{CO_2} = 150$ bars) alimenté en continu | production de poudre fine, perte des plus fines par l'évent    |   |
| 5      | 16 h, 70 °C, 100 bars        | 250          | 220        | idem exp 4+ ajout d'un fritté de récupération des fines et chauffe du pot ( $T_r=40$ °C)                 | production de poudre fine mais les particules sont fibreuses   |  |
| 6      | idem                         | 250          | 220        | idem exp 5 sauf tuyau non chauffé et $T_r=80$ °C   | production de poudre fine mais les particules sont fibreuses   |  |
| 7      | idem                         | 200          | 220        | fritté, $T_v=25$ °C, $T_r=90$ °C, $T_{CO_2} = 123$ °C et $P_{CO_2} = 150$ bars                           | peu de poudre produite, plus grossière                         | -   |
| 8      | idem                         | 300          | 220        | idem exp 7 sauf $T_r=60$ °C  | particules fibreuses, plus grossières                          |  |

## IV.2 Essais de production de particules en continu

Il a donc été décidé de faire une série d'essais afin de contrôler la production de particules en continu et de l'améliorer en travaillant sur l'incorporation de  $\text{CO}_2$  en excès et sur la buse de sortie. Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui présenté sur la figure III.9, p 145. Cependant, une double pompe seringue (Isco, 500D) a été ajoutée au montage. Elle permet de travailler en continu à des hauts débits de  $\text{CO}_2$  avec des quantités supérieures à celle d'un seul réservoir. En effet, une pompe délivre le  $\text{CO}_2$  pendant que l'autre se remplit. Cette double pompe permet de travailler en pression continue ou débit continu. L'injection de  $\text{CO}_2$  peut être réalisée à plusieurs endroits, matérialisés sur la figure IV.4. La position 1 correspond à la position du capteur  $P_2$  et la position 2 à celle du capteur  $P_3$ , soit juste avant la sortie de l'extrudeuse. La position 3 est directement dans le mélangeur statique.

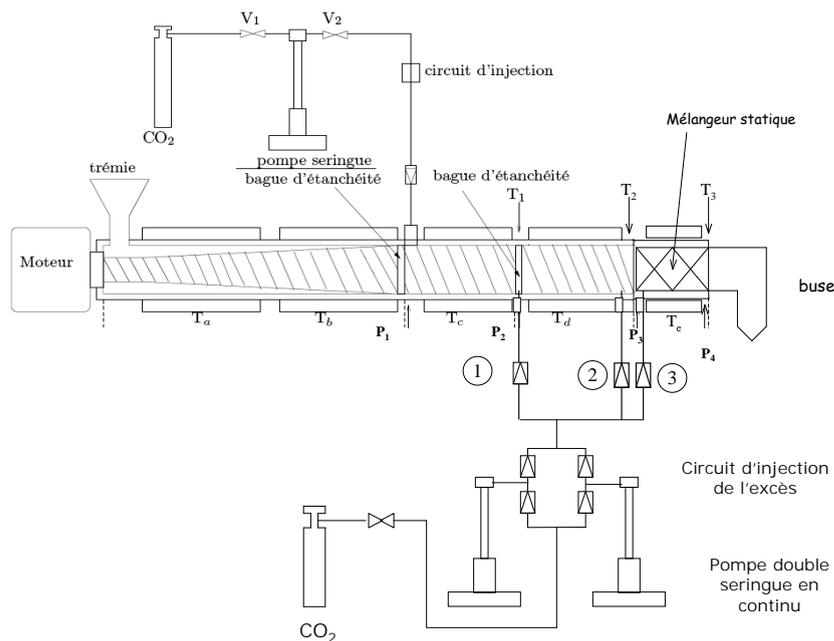


FIGURE IV.4 – Schéma du montage de pulvérisation en continu avec injection de  $\text{CO}_2$  en excès et buse.

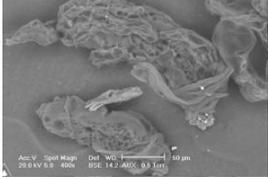
### IV.2.1 Essais avec les filières

Des essais préliminaires ont été faits avec la filière D1 ( $D_c=1$  mm et  $L_c=8$  mm), mais elle n'engendre pas assez de pression pour parvenir à une pulvérisation et une filière plus longue favorise la dépressurisation progressive dans la filière, non favorable à la production de poudre. Une filière courte et plus étroite a donc été privilégiée. Les essais avec la filière D500 ( $D_c=0,5$  mm et  $L_c=5$  mm) sont présentés dans le tableau IV.2. Ils sont réalisés à une vitesse de vis de 40 tr/min à 220 °C avec un débit matière entre 14 et 20 g/min.

Des particules relativement fines (inférieures à 650  $\mu\text{m}$ ) ont été obtenues. Ces particules sont fibreuses et poreuses, comme l'attestent les photos MEB. Une façon de modifier la forme des particules serait d'adapter un système de récupération plus sophistiqué qu'un simple pot, de façon à pouvoir modifier la température de post-expansion qui est un paramètre clé de la morphologie des particules d'après la littérature.

Cependant, il est apparu qu'il n'était pas possible avec le système actuel de stabiliser le procédé, tout en incorporant suffisamment de  $\text{CO}_2$  pour pulvériser. Cet aspect a donc été étudié de façon privilégiée par rapport à la modification d'un système aval en continu.

Tableau IV.2 – Résumé des essais de pulvérisation en continu avec filière D500.

| N° exp | injection dans l'extrudeuse          | injection au niveau du mélangeur en 3                  | résultats  | photo   |
|--------|--------------------------------------|--|--|---|
| 1      | en P1 avec pompe simple              | -  | mousses  |   |
| 2      | -                                    | pompe double, 5 et 10 ml/min (GTP entre 0,7 et 1,4)    | serpentin à 5 ml, poudres avec 2 populations (grossières et fines)           |  |
| 3      | en P1 avec pompe simple (1,2 ml/min) | pompe double, 5 à 20 ml/min (GTP entre 0,4 et 1,3)     | régime par à-coups, production de fibres alternée avec mousses et filaments. |   |
| 4      | en P1 avec pompe simple (0,8 ml/min) | pompe double, 0,25 à 2,5 ml/min (GTP entre 0,6 et 0,8) | jamais stable  | -   |

## IV.2.2 Essais avec la buse de pulvérisation

### IV.2.2.1 Présentation du dispositif de pulvérisation

Un nouveau concept de buse pour cette application a alors été développé, basé sur le principe de l'injecteur ou d'un déverseur. Cette buse a été développée en partenariat entre RAPSODEE et l'entreprise SCAMEX (figure IV.5) et vient en remplacement de la filière.

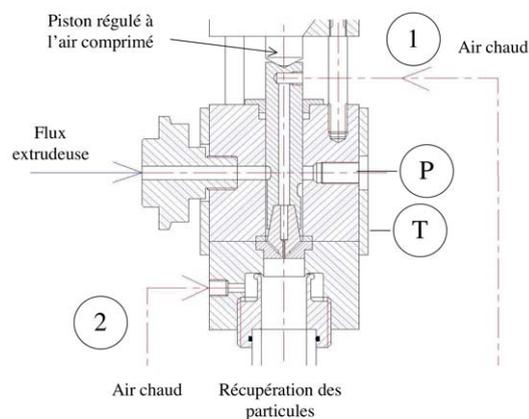


FIGURE IV.5 – Schéma de la buse de pulvérisation

Elle est constituée d'un clapet dont la résistance est contrôlée par air comprimé. Si la pression à l'intérieur de l'extrudeuse est inférieure à la tare du clapet, celui-ci ne s'ouvre pas. Cela a pour but de maintenir une certaine pression en permanence dans l'extrudeuse et d'éviter ainsi les éjections violentes de matière qui vident une partie de l'extrudeuse, font baisser la pression et déstabilisent donc l'ensemble. En plus de stabiliser le flux dans l'extrudeuse, elle a aussi pour but de permettre l'ajout supplémentaire de gaz au moment de la pulvérisation pour assurer une division supplémentaire de la matière.

L'arrivée d'air comprimé est équipée d'un manomètre permettant de réguler la pression d'ouverture du piston. La pression dans l'extrudeuse est désormais régulée par la pression

d'air comprimé. La réponse est linéaire et reproductible : ainsi une pression d'air de 5 bars va correspondre à une pression de 200 bars en  $P_4$  (figure IV.6). La buse est également équipée d'une régulation en température et d'un capteur de pression.

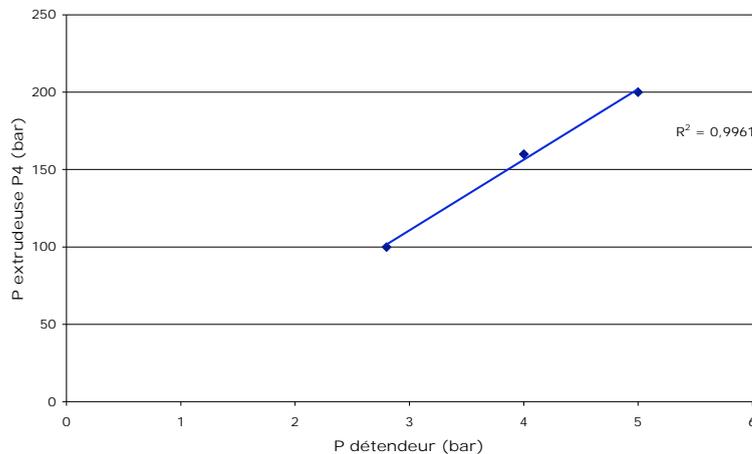


FIGURE IV.6 – Réponse en pression de l'extrudeuse en fonction de la pression d'air comprimé imposée au piston.

En plus de l'air comprimé régulant le piston, deux arrivées d'air supplémentaires sont disponibles. Ces flux d'air sont chauffés et peuvent être utilisés indépendamment. Le premier flux est injecté au centre au niveau du pointeau d'injection de manière à diviser la matière (position 1, figure IV.5). Le deuxième flux arrive en aval de la pulvérisation (position 2, figure IV.5) et a pour but d'éviter l'agglomération des particules et de réguler la température aval. Il n'a cependant pas été utilisé dans les essais présentés par la suite. En effet, la pièce permettant la répartition de l'air en périphérie du spray a dû être retirée car elle causait un bouchage dans la phase de mise en régime.

#### IV.2.2.2 Essais avec CO<sub>2</sub> seul

Les essais ont été réalisés à 220 °C et une vitesse de vis de 60 tr/min. Le piston de la buse est réglé à 5 bars. Le débit de polymère est de 13,8 g/min. Une quantité soluble (0,5 ml/min) de CO<sub>2</sub> est injectée au niveau de  $P_1$  avec la monopompe. Divers essais d'injections de CO<sub>2</sub> en excès au niveau des positions 1 et 2 ont été réalisés avec des débits variés de 0,5 à 2 ml/min (GTP de 0,05 à 0,2). Ces positions engendrent des remontées de gaz dans la trémie. Le CO<sub>2</sub> soluble génère de la mousse en sortie de buse.

Le CO<sub>2</sub> en excès a donc ensuite été introduit plus en aval, en position 3, soit directement dans le mélangeur. De 2 à 8 ml/min de CO<sub>2</sub> (GTP de 0,4 à 0,6) ont pu être introduits sans retour par la trémie. Cependant, le CO<sub>2</sub> seul ne permet pas une pulvérisation. Il entraîne la production de mousses et diminue le flux de matière aux plus hauts taux. En effet, le milieu devient plus compressible et la vis n'arrive plus à engendrer la pression nécessaire au franchissement de la buse<sup>[111]</sup>. Le flux devient saccadé avec des projections de poudre irrégulières.

Le CO<sub>2</sub> seul ne permet donc pas, dans le système actuel, de parvenir à une pulvérisation. En effet, le système de buse-injecteur régule le flux, mais il faudrait une puissance moteur plus importante ou un profil de vis différent pour faire passer le mélange, avec large excès, à travers la buse de façon régulière.

### IV.2.2.3 Essais avec injection d'air supplémentaire

L'effet de la co-injection d'air a ensuite été étudié. L'air est introduit chaud (170 °C), en position 1 (figure IV.5), pour rejoindre le polymère au niveau de la sortie. Du CO<sub>2</sub> en quantité soluble (0,5 ml/min) est toujours introduit en P<sub>1</sub> afin de diminuer la viscosité du polymère, mais sans excès. Un régime de pulvérisation stable et continu est alors atteint. Cependant, les particules produites sont assez grosses et très fibreuses : la matière semble "déchirée" (figure IV.7). La co-injection d'air chaud permet de diviser la matière mais pas sous formes de gouttelettes. La matière fige ensuite très rapidement, avec une morphologie grossière.

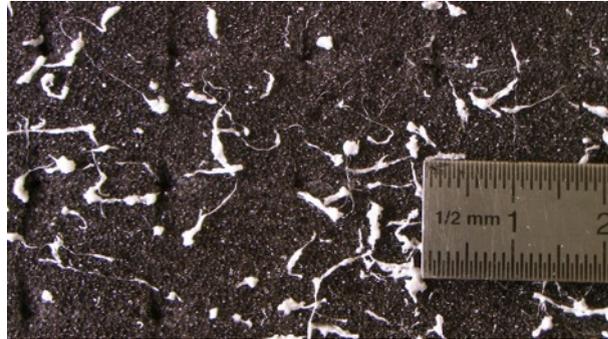


FIGURE IV.7 – Photo des poudres produites en continu avec injection d'air chaud et CO<sub>2</sub> solubilisé.

### IV.2.2.4 Essais avec CO<sub>2</sub> en excès et co-injection d'air chaud

La présence de CO<sub>2</sub> divisant la matière de l'intérieur, couplée à l'action de l'air, devrait permettre une amélioration. Les conditions de l'essai sont identiques aux essais précédents (220 °C, 60 tr/min, 5 bars au piston). De 2 à 8 ml/min de CO<sub>2</sub> (GTP de 0,4 à 0,6) sont introduits à la position 3 (figure IV.4) et l'air chaud est co-injecté. Un régime de pulvérisation stable et continu est de nouveau atteint. Les particules produites sont plus fines que précédemment et réparties en deux populations : des particules grossières qui s'agglomèrent à la sortie de la buse et des plus fines très fibreuses (figure IV.8). La variation du débit de CO<sub>2</sub> ne semble pas affecter la production de particules autrement que par la réduction du débit global. Cependant, le système de récupération ne permet pas de prise d'échantillons suffisants pour s'en assurer. Néanmoins, il semblerait que l'augmentation de la quantité de CO<sub>2</sub> fasse figer les particules plus vite à la sortie.

Un essai à 160 bars, soit 4 bars au piston, et 5 ml/min n'a pas permis de voir des différences notables sur l'aspect macroscopique des poudres.

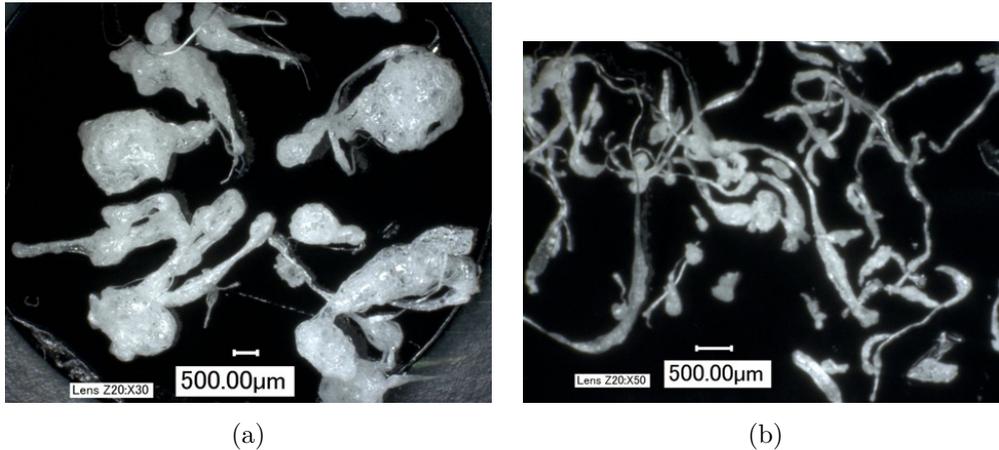


FIGURE IV.8 – Photos des poudres obtenues lors de la coinjection avec air-chaud et  $\text{CO}_2$  en excès. (a) grosses particules, (b) particules fines.

#### IV.2.2.5 Conclusion sur les essais de pulvérisation en continu avec système aménagé

Ces différents essais ont permis l'amélioration du montage afin de parvenir à une pulvérisation du PA 11 en continu et de façon stable. Cependant, les particules produites ont une granulométrie trop élevée et un aspect fibreux. Plusieurs pistes existent pour améliorer la pulvérisation. Il faut d'une part augmenter la division de la matière et d'autre part modifier la forme des particules.

##### Amélioration de la division de la matière en augmentant la quantité de $\text{CO}_2$ en excès

- chauffer le  $\text{CO}_2$  injecté afin d'éviter les points froids et peut être pouvoir injecter une quantité plus importante en amont de la buse et ainsi permettre un meilleur mélange de l'excès,
- ajouter des mélangeurs statiques afin de pouvoir incorporer plus de  $\text{CO}_2$  sur une longueur plus importante et favoriser le mélange,
- introduire du  $\text{CO}_2$  au niveau de la buse en prévoyant un élément de mélange supplémentaire.

##### Modification de la forme des particules

- maintenir un niveau de température élevée :
  - dans la buse, via la température de l'air de co-injection et la chauffe de la buse elle-même,
  - dans le pot de récupération, avec une chauffe en paroi et un flux d'air chauffé,
  - en remplaçant une partie du  $\text{CO}_2$  en excès par de l'azote qui refroidirait moins à la détente.
- modifier le design de l'embout de la buse pour modifier le spray et donc la forme des particules,
- modifier le système aval afin d'éviter l'agglomération en sortie et améliorer la récupération des particules (tour d'atomisation ou cyclone avec air chaud),
- permettre la fluidisation des particules pour augmenter le temps de chute et aider à l'arrondissement des gouttes.

# Conclusion générale et Perspectives

*“Dans les sciences, le chemin est plus important que le but : les sciences n’ont pas de fin.” [Erwin Chargaff]*

L’objectif de cette étude était la mise au point d’un procédé propre et continu de production de poudre de polyamide 11 (PA 11) à partir du polymère fondu et de tester l’intérêt du CO<sub>2</sub> sc dans cette démarche. Il s’agissait de mettre en place le dispositif expérimental, de réaliser l’étude de faisabilité en identifiant les paramètres opératoires influents et d’aborder les phénomènes mis en jeu dans l’obtention de particules sphériques, principalement dans le but d’une application cosmétique. La gamme granulométrique visée était soit autour de 10  $\mu\text{m}$ , soit autour de 300  $\mu\text{m}$ .

L’étude bibliographique a montré que de tels procédés commençaient à exister mais essentiellement avec des polymères de faibles masses molaires ou peu visqueux. Ces procédés peuvent permettre un contrôle de la taille et de la morphologie. Cependant, l’influence des paramètres est complexe et va dépendre des caractéristiques du polymère. Néanmoins, certaines tendances ont été identifiées, quel que soit le type de procédé.

La sphéricité pour des petites particules est difficile à atteindre car plusieurs paramètres agissent en sens contraire. Ainsi, une augmentation de la température s’est révélée favorable à la sphéricité mais élargit la distribution de taille des particules et augmente le diamètre moyen. De même, une augmentation de pression va favoriser la sphéricité en augmentant la solubilité du CO<sub>2</sub> sc dans le polymère, mais elle va également augmenter le cisaillement lors de la détente, ce qui favorise la production de fibres. Le facteur commun identifié dans l’ensemble de ces procédés est le large excès de gaz, en mélange dans le polymère fondu, nécessaire à une pulvérisation de qualité. Mais avant de parvenir à la mise au point de ce type de procédé, une connaissance du binaire et de son comportement en extrusion est nécessaire. Cette thèse a donc été orientée selon plusieurs axes : la caractérisation du polymère et du binaire, la maîtrise du procédé d’extrusion supercritique et de l’incorporation du CO<sub>2</sub> en excès et l’étude de la pulvérisation elle-même, en batch et en continu. La caractérisation a été effectuée sur un grade de PA 11, le BMFO, et les études du procédé sur du BMNO, suite à un arrêt de production du premier grade.

L’étude bibliographique a aussi présenté les concepts théoriques permettant la compréhension de la suite de l’étude. Après avoir rappelé les bases permettant de travailler avec les polymères ou les fluides supercritiques, nous avons développé le principe de la rhéologie capillaire ou encore les types de modèles existant qui permettent de représenter la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les polymères et notamment le modèle de Sanchez-Lacombe. Une présentation de l’extrusion et de son utilisation couplée aux fluides supercritiques a également été faite en insistant sur les problèmes d’incorporation du CO<sub>2</sub> dans la matière fondue.

La caractérisation du polymère a mis en évidence le caractère rheofluidifiant du PA 11 et sa viscosité élevée, par rapport aux polymères pulvérisés jusqu’à présent, mais faible dans le domaine des polymères d’extrusion. Notamment, les grades utilisés étaient parmi les plus fluides de la gamme Rilsan<sup>®</sup>. L’ajout de CO<sub>2</sub> permet de baisser de 20 à 30 % la

viscosité du polymère avec seulement 2 % de CO<sub>2</sub>. Cela correspondrait à une baisse de température opératoire d'environ 10-15 °C, à viscosité équivalente. Des mesures de solubilité grâce à une balance à suspension magnétique ont été utilisées pour ajuster un modèle de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le PA 11, basé sur l'équation de Sanchez-Lacombe. Ce modèle permet d'évaluer la solubilité dans la gamme de températures et de pressions 200-230 °C et 50-250 bars. La solubilité est de 10 % en masse à 200 bars et 220 °C, par exemple. Ceci permet de se situer dans le procédé pour savoir si on travaille en excès ou non.

Des mesures de gonflement sous CO<sub>2</sub> par visualisation ont également été réalisées. Le gonflement est d'environ 10 % à 200 °C, 200 bars. Cette valeur est particulièrement intéressante à connaître dans le cas d'un procédé batch. Par ailleurs, l'évolution du gonflement, et donc de la hauteur de mélange, en fonction du temps permet d'obtenir le coefficient de diffusion, par ajustement de différents modèles aux cinétiques. Deux modèles ont été testés qui supposent la hauteur constante dans l'évaluation du coefficient de diffusion. Un modèle a ensuite été développé sous Comsol® permettant de prendre en compte la variation de hauteur. Ce modèle serait particulièrement utile pour des travaux avec des polymères présentant une expansion importante sous pression de CO<sub>2</sub>, tels que le PDMS par exemple. Par ailleurs, il permet une meilleure représentation des phénomènes physiques mais il est dépendant de la précision des points expérimentaux. Les difficultés de manipulation sous pression et à haute température n'ont pas permis de détermination plus précise (précision supérieure à 1 à 2 % sur le gonflement). Le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le PA 11 a été évalué aux alentours de  $4.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pour les températures proches de 200 °C et les pressions proches de 200 bars, ce qui correspond à un temps caractéristique de diffusion d'environ 9 min dans l'épaisseur du chenal (1,5 mm) de la zone de pompage de l'extrudeuse.

Cette thèse a ensuite permis le développement d'un dispositif expérimental permettant l'ajout d'excès de CO<sub>2</sub> dans une extrudeuse et la compréhension de l'influence des outils de mélange utilisés. Ainsi, un mélangeur "ananas" a été ajouté sur la vis et un mélangeur statique entre l'extrudeuse et la filière. Les conditions d'extrusion ont d'abord été étudiées avec le PA 11 seul afin de se familiariser avec l'équipement et d'appréhender son comportement en extrusion. Une étude de l'écoulement par la mesure des Distributions de Temps de Séjour (DTS) a ensuite été réalisée avec et sans mélangeur statique. Une modification notable de l'écoulement a été observée mettant en évidence le pouvoir de mélange distributif du mélangeur statique. Aucun effet du CO<sub>2</sub> sur l'écoulement n'a été remarqué. Cette étude de DTS a été l'occasion de mettre en place une nouvelle technique d'analyse en ligne par spectroscopie Raman. Cette technique s'est révélé fiable et rapide mais nécessite tout de même une phase de mise au point, dépendant du couple polymère-traceur, pour régler les paramètres importants tels que l'intervalle de mesure, le temps d'exposition et les conditions d'injection du traceur. De plus, la détection du traceur (TiO<sub>2</sub>) n'ayant pas été possible dans les conditions expérimentales testées, c'est son impact sur le polymère qui est détecté et cette technique pourrait donc ne pas s'appliquer à tous les polymères, en tout cas pas sans une recherche de traceur adapté à chaque fois.

Enfin, l'impact du mélangeur statique ou du mélangeur "ananas" a été évalué par des essais de fabrication de mousses de polymères. Il a été mis en évidence l'importance de ces mélangeurs pour augmenter l'incorporation du CO<sub>2</sub>. Ils ont ainsi permis d'augmenter la quantité de CO<sub>2</sub> injectable, sans déstabilisation du système, de 7 à 25 %. L'observation des mousses pour évaluer l'homogénéité du mélange ne s'est révélé pertinente qu'à fort taux de CO<sub>2</sub>, lorsque que le refroidissement induit par la détente fige rapidement les mousses, produisant ainsi une sorte de "photographie" de l'état de mélange. Ces essais ont ainsi révélé un bonne dispersion du CO<sub>2</sub> dans la matrice polymère en présence des mélangeurs. Cependant, les taux nécessaires de CO<sub>2</sub> n'ayant pu être atteints sans mélangeur, l'état de mélange avec la vis seule n'a pu être évalué, via l'analyse des mousses, autrement que par la quantité de CO<sub>2</sub> introduite. Ces essais ont également permis d'assister à la production

de petites fibres au cours d'expulsions saccadées de  $\text{CO}_2$  par la filière. Ces instabilités ont mis en évidence la faisabilité d'une pulvérisation de PA 11 assistée par  $\text{CO}_2$ . Une stabilisation et une amélioration du dispositif expérimental se sont avérées nécessaires. Cela a été l'objet de la quatrième partie de cette thèse.

La dernière partie de ces travaux a donc été consacrée à la mise au point de deux dispositifs expérimentaux permettant de pulvériser du PA 11. Le dispositif batch en autoclave a été développé afin d'étudier de façon plus simple et plus flexible, les paramètres température, pression et conditions en aval de la pulvérisation, sur la morphologie et la taille des particules. Des particules de quelques centaines de micromètres ont ainsi été produites. Il n'a pas été possible d'obtenir des particules sphériques dans le temps imparti du projet. Plus d'essais avec un dispositif aval chauffant auraient sans doute été nécessaires ou des modifications de la buse de sortie pour parvenir à une pulvérisation de meilleur qualité. Cependant, ces essais prouvent la faisabilité d'une division de la matière via la pulvérisation en excès de  $\text{CO}_2$ .

Le montage continu a été complété par une buse-injecteur de pulvérisation. Celle-ci a été conçue en partenariat avec l'entreprise SCAMEX et permet de stabiliser le flux et de réguler la pression dans l'extrudeuse. Cette buse est également équipée d'un système de co-injection d'air chaud. Le couplage de l'air chaud et du  $\text{CO}_2$  en excès a permis de parvenir à une pulvérisation stable et continue de particules. Cependant, ces particules sont composées de deux populations : des particules assez grosses (quelques millimètres) et des plus fines mesurant quelques centaines de micromètres. Les deux populations sont très fibreuses, agglomérées et de morphologies très irrégulières.

## Perspectives

L'étude expérimentale a montré les limites du procédé actuel et apporté des pistes d'améliorations possibles. En effet, si la production de particules en continu et en batch a été réalisée, un travail important d'amélioration et de contrôle de la morphologie reste à faire. D'après les essais et l'étude bibliographique, un plus grand excès de  $\text{CO}_2$  sur le procédé continu serait sans doute favorable. Pour y parvenir, l'ajout de mélangeurs statiques supplémentaires semble nécessaire. Par ailleurs, une réflexion sur le profil de vis permettrait peut être de pouvoir travailler à des pressions plus hautes ou débits de  $\text{CO}_2$  plus importants car ces conditions sont défavorables au débit matière dans la configuration actuelle. Par ailleurs, un autre élément clé de la morphologie des particules, en plus de l'excès de  $\text{CO}_2$ , est la maîtrise des conditions en aval. Pour laisser aux gouttelettes formées le temps de s'arrondir, une enceinte chauffée à plus de  $80^\circ\text{C}$  pourrait être favorable en empêchant les gouttes de figer trop rapidement. De plus, la géométrie de sortie peut être modifiée pour améliorer la forme du jet, favoriser la formation de gouttelettes sphériques et limiter l'agglomération.

Par ailleurs, la caractérisation du binaire pourrait être approfondie pour améliorer la compréhension du procédé. Ainsi, la méthode de rhéologie capillaire qui a été mise en place pourrait être améliorée avec une filière équipée de plusieurs capteurs de pression, afin de pouvoir réaliser des mesures à plus haut taux de  $\text{CO}_2$ . De plus, une mesure de l'évolution de la tension interfaciale liquide/ $\text{CO}_2$  serait également intéressante. Cependant, de telles mesures sur un polymère visqueux sont assez difficiles et nécessitent un dispositif expérimental spécifique. Un appareillage existe au sein du centre RAPSODEE mais il nécessiterait des modifications pour permettre de former correctement une goutte avec un matériau visqueux, à point de fusion élevé.

Enfin, la caractérisation de l'écoulement et du mélange du  $\text{CO}_2$  avec le polymère fondu reste à compléter. Par exemple un traçage par une molécule dissoute dans du  $\text{CO}_2$  permettrait

de comprendre plus finement l'écoulement du CO<sub>2</sub> dans l'extrudeuse. Mais la difficulté réside dans les contraintes liées au choix du traceur telles que la solubilité de celui-ci dans le CO<sub>2</sub>, et pas dans le polymère, et l'existence d'une technique de dosage qui permettrait de s'assurer de la représentativité du traceur de l'écoulement du CO<sub>2</sub>. L'analyse Raman en ligne pourrait être une piste, à condition de pouvoir introduire suffisamment de traceur pour qu'il soit détectable sans modifier l'écoulement du CO<sub>2</sub>. Un tel traceur n'a pas été trouvé dans le cadre de cette étude, mais si ce type de traceur pouvait être identifié, la technique de DTS par spectroscopie Raman serait alors un outil d'analyse en ligne précieux pour mieux comprendre le cheminement du CO<sub>2</sub> et son impact sur l'écoulement.

# Bibliographie

- [1] A. MC PHERSON et A. KLEMIN, *Engineering use of rubber*. Reinhold Publishing Corporation, 1956.
- [2] H. ULRICH, *Introduction to industrial polymers*. 2nd Ed., Hanser publishers, Munich, 1993.
- [3] P. E. M. RESEARCH GROUP (PEMRG), The compelling facts about plastics, an analysis of plastics production, demand and recovery for 2006 in europe. 2008.
- [4] J. MERCIER et E. MARECHAL, *Traité des Matériaux*, vol. 13 : Chimie des polymères- Synthèse, réactions, dégradations, chap. 1. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1996.
- [5] S. NIGEN, *Technologie de l'extrusion*. Dunod, 2006.
- [6] C. OUDET, *Polymères- Structure et propriétés, Introduction*, chap. 4. Masson, 1994.
- [7] C. WOLFF et D. DUPUIS, *Viscosité*, vol. R2350. Techniques de l'ingénieur, traité Mesures et Contrôle, 1994.
- [8] M. M. CROSS, Rheology of non-newtonian fluids : A new flow equation for pseudo-plastic systems. *Journal of Colloid Science*, vol. 20(5), pp. 417 – 437, 1965.
- [9] P. J. CARREAU, Rheological equations from molecular network theories. *Journal of Rheology*, vol. 16(1), pp. 99–127, 1972.
- [10] K. YASUDA, R. ARMSTRONG et R. COHEN, Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. *Rheologica Acta*, vol. 20(2), pp. 163–178, 1981.
- [11] J. GUILLET et C. CARROT, *Viscoélasticité linéaire des polymères fondus*, vol. AM3620. Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, 1999.
- [12] J.-F. AGASSANT, P. AVENASA, J.-P. SERGENT, B. VERGNES et M. VINCENT, *La Mise en forme des matières plastiques*. Lavoisier, Tec et Doc, Paris, 1996.
- [13] M. PERRUT, Extraction par fluide supercritique. *Techniques de l'ingénieur, Traité de génie des procédés*, vol. J 2 770, pp. 1–12, 1999.
- [14] P. MUNSHI et S. BHADURI, Supercritical CO<sub>2</sub> : a twenty first century solvent for the chemical industry. *Current Science*, vol. 97(1), pp. 63–72, 2009.
- [15] V. M. SHAH, B. J. HARDY et S. A. STERN, Solubility of carbon dioxide, methane, and propane in silicone polymers : Effect of polymer side chains. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 24(9), pp. 2033–2047, 1986.

- [16] Y.-T. SHIEH et Y.-G. LIN, Equilibrium solubility of CO<sub>2</sub> in rubbery EVA over a wide pressure range : effects of carbonyl group content and crystallinity. *Polymer*, vol. 43(6), pp. 1849–1856, 2002.
- [17] J. D. MARTINACHE, J. R. ROYER, S. SIRIPURAPU, F. E. HENON, J. GENZER, S. A. KHAN et R. G. CARBONELL, Processing of polyamide 11 with supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40(23), pp. 5570–5577, 2001.
- [18] S. G. KAZARIAN, M. F. VINCENT et C. A. ECKERT, Infrared cell for supercritical fluid–polymer interactions. *Review of Scientific Instruments*, vol. 67(4), pp. 1586–1589, 1996.
- [19] S. P. NALAWADE, F. PICCHIONI, J. H. MARSMAN et L. JANSSEN, The FT-IR studies of the interactions of CO<sub>2</sub> and polymers having different chain groups. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 36(3), pp. 236–244, 2006.
- [20] S. G. KAZARIAN, M. F. VINCENT, F. V. BRIGHT, C. L. LIOTTA et C. A. ECKERT, Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118(7), pp. 1729–1736, 1996.
- [21] Y.-T. SHIEH et K.-H. LIU, The effect of carbonyl group on sorption of CO<sub>2</sub> in glassy polymers. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 25(3), pp. 261–268, 2003.
- [22] Y.-L. HSIAO, E. E. MAURY, J. M. DESIMONE, S. MAWSON et K. P. JOHNSTON, Dispersion polymerization of methyl methacrylate stabilized with poly(1,1-dihydroperfluorooctyl acrylate) in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, vol. 28(24), pp. 8159–8166, 1995.
- [23] W. H. TUMINELLO, G. T. DEE et M. A. MCHUGH, Dissolving perfluoropolymers in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, vol. 28(5), pp. 1506–1510, 1995.
- [24] F. NANDEL et D. JAIN, Molecular complexes of benzene and hexafluorobenzene with carbon dioxide and carbon disulfide : a theoretical study. *Indian Journal of chemistry, Sact A : Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical, Analytical Chemistry*, vol. 25, p. 543, 1984.
- [25] T. GUADAGNO et S. G. KAZARIAN, High-pressure CO<sub>2</sub>-expanded solvents : Simultaneous measurement of CO<sub>2</sub> sorption and swelling of liquid polymers with in-situ near-ir spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108(37), pp. 13995–13999, 2004.
- [26] I. PASQUALI, J.-M. ANDANSON, S. G. KAZARIAN et R. BETTINI, Measurement of CO<sub>2</sub> sorption and PEG 1500 swelling by ATR-IR spectroscopy. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 45(3), pp. 384–390, 2008.
- [27] P. DAVIS, G. LUNDY, J. PALAMARA, J. DUDA et R. DANNER, New pressure-decay techniques to study gas sorption and diffusion in polymers at elevated pressure. *Industrial Engineering and Chemical Research*, vol. 43(6), pp. 1537–1542, 2004.
- [28] Y. SATO, K. FUJIWARA, T. TAKIKAWA, SUMARNO, S. TAKISHIMA et H. MASUOKA, Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 162(1-2), pp. 261–276, 1999.
- [29] K. F. WEBB et A. S. TEJA, Solubility and diffusion of carbon dioxide in polymers. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 158-160, pp. 1029–1034, 1999.

- [30] Y. SATO, K. HIROSE, M. WATANABE et H. INOMATA, Measurement of solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in polymers at high temperatures and high pressures. ISSF 8th, Kyoto, 2006.
- [31] S.-H. CHANG, S.-C. PARK et J.-J. SHIM, Phase equilibria of supercritical fluid-polymer systems. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 13(1-3), pp. 113–119, 1998.
- [32] S. HILIC, S. A. E. BOYER, A. A. H. PADUA et J.-P. E. GROLIER, Simultaneous measurement of the solubility of nitrogen and carbon dioxide in polystyrene and of the associated polymer swelling. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 39(17), pp. 2063–2070, 2001.
- [33] A. SHINE, Polymers and supercritical fluids. *Physical properties in polymer handbook*, vol. 18, p. 319, 2007.
- [34] Y. SATO, M. YURUGI, K. FUJIWARA, S. TAKISHIMA et H. MASUOKA, Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 125(1-2), pp. 129–138, 1996.
- [35] Z. LEI, H. OHYABU, Y. SATO, H. INOMATA et J. SMITH, Solubility, swelling degree and crystallinity of carbon dioxide-polypropylene system. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 40(3), pp. 452–461, 2007.
- [36] M. SKERGET, Z. MANDZUKA, E. AIONICESEI, Z. KNEZ, R. JESE, B. ZNOJ et P. VENTURINI, Solubility and diffusivity of CO<sub>2</sub> in carboxylated polyesters. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 51(3), pp. 306 – 311, 2010.
- [37] D. L. TOMASKO, H. LI, D. LIU, X. HAN, M. J. WINGERT, L. J. LEE et K. W. KOELLING, A review of CO<sub>2</sub> applications in the processing of polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42(25), pp. 6431–6456, 2003.
- [38] P. L. DURILL et R. G. GRISKEY, Diffusion and solution of gases in thermally softened or molten polymers : Part I. developmeent of technique and determination of data. *American International Chemistry and Engineering Journal*, vol. 12(6), pp. 1147–1151, 1966.
- [39] S. AREERAT, E. FUNAMI, Y. HAYATA, D. NAKAGAWA et M. OHSHIMA, Measurement and prediction of diffusion coefficients of supercritical CO<sub>2</sub> in molten polymers. *Polymer Engineering and Science*, vol. 44(10), pp. 1915–1924, 2004.
- [40] I. C. SANCHEZ et R. H. LACOMBE, An elementary molecular theory of classical fluids. pure fluids. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 80(21), pp. 2352–2362, 1976.
- [41] I. C. SANCHEZ et R. H. LACOMBE, Statistical thermodynamics of polymer solutions. *Macromolecules*, vol. 11(6), pp. 1145–1156, 1978.
- [42] E. NEAU, A consistent method for phase equilibrium calculation using the sanchez-lacombe lattice-fluid equation-of-state. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 203(1-2), pp. 133 – 140, 2002.
- [43] D.-Y. PENG et D. B. ROBINSON, A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15(1), pp. 59–64, 1976.
- [44] C. ZHONG et H. MASUOKA, Modeling of gas solubilities in polymers with cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 144(1-2), pp. 49–57, 1998.

- [45] W. G. CHAPMAN, K. E. GUBBINS, G. JACKSON et M. RADOSZ, SAFT : Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 52, pp. 31–38, 1989.
- [46] W. G. CHAPMAN, K. E. GUBBINS, G. JACKSON et M. RADOSZ, New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 29(8), pp. 1709–1721, 1990.
- [47] V. WIESMET, E. WEIDNER, S. BEHME, G. SADOWSKI et W. ARLT, Measurement and modelling of high pressure phase equilibria in the systems polyethyleneglycol (PEG)-propane, PEG-nitrogen and PEG\_carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 17, pp. 1–12, 2000.
- [48] S. CHEN et A. KREGLEWSKI, Application of the augmented van der waals theory of fluids.i pure fluids. *Bunsen-Ges. Physical Chemistry*, vol. 81, pp. 1048–1052, 1977.
- [49] J. GROSS et G. SADOWSKI, Perturbed chain saft : An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, vol. 40, pp. 1244–1260, 2001.
- [50] J. GROSS et G. SADOWSKI, Application of perturbation theory to a hard chain reference fluid : an equation of state for square well chains. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 168, pp. 183–199, 2000.
- [51] P. ARCE, M. AZNAR et S. MATTEDI, Fluid phase behavior modeling of CO<sub>2</sub> + molten polymer systems using cubic and theoretically based equations of state. *Polymer Engineering & Science*, vol. 48(6), pp. 1157–1167, 2008.
- [52] Z.-H. CHEN, K. CAO, Z. YAO et Z.-M. HUANG, Modeling solubilities of subcritical and supercritical fluids in polymers with cubic and non-cubic equations of state. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 49(2), pp. 143 – 153, 2009.
- [53] B. BONA VOGLIA, G. STORTI et M. MORBIDELLI, Modeling of the sorption and swelling behavior of semicrystalline polymers in supercritical co<sub>2</sub>. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, vol. 45, pp. 1183–1200, 2006.
- [54] M. M. HASAN, Y. G. LI, L. GUANGMING, C. B. PARK et P. CHEN, Determination of solubilities of co<sub>2</sub> in linear and branched polypropylene using a magentic suspension balance and a pvt apparatus. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 35(11), pp. 4885–4895, 2010.
- [55] M. A. JACOBS, M. F. KEMMERE et J. T. KEURENTJES, Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide. *Polymer*, vol. 45(22), pp. 7539 – 7547, 2004.
- [56] H. MACHIDA, Y. SATO et R. L. S. JR., Simple modification of the temperature dependence of the sanchez-lacombe equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 297(2), pp. 205 – 209, 2010.
- [57] R. A. KRENZ, T. LAURSEN et R. A. HEIDEMANN, The modified sanchez-lacombe equation of state applied to polydisperse polyethylene solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48(23), pp. 10664–10681, 2009.
- [58] M. WANG, S. TAKISHIMA, Y. SATO et H. MASUOKA, Modification of simha-somecynsky equation of state for small and large molecules. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 242(1), pp. 10 – 18, 2006.

- [59] D. M. NEWITT et K. E. WEALE, Pressure–volume–temperature relations in liquids and liquid mixtures. part ii. the compression isotherms of some organic liquids up to 1000 atmospheres, and the compressions of some aqueous and non-aqueous binary liquid mixtures. *Journal of the Chemical Society*, pp. 3092–3098, 1951.
- [60] P. L. DURILL et R. G. GRISKEY, Diffusion and solution of gases in thermally softened or molten polymers : Part II. relation of diffusivities and solubilities with temperature pressure and structural characteristics. *American International Chemistry and Engineering Journal*, vol. 15(1), pp. 106–110, 1969.
- [61] W. J. KOROS, A. H. CHAN et D. R. PAUL, Sorption and transport of various gases in polycarbonate. *Journal of Membrane Science*, vol. 2, pp. 165 – 190, 1977.
- [62] S. A. STERN et A. H. D. MERINGO, : S. a. stern, a. h. de meringo ti : Solubility of carbon dioxide in cellulose acetate at elevated pressures. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, vol. 16(4), pp. 735–751, 1978.
- [63] D. LIU et D. L. TOMASKO, Carbon dioxide sorption and dilation of poly(lactide-co-glycolide). *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 39(3), pp. 416–425, 2007.
- [64] N. ELVASSORE, K. VEZZÙ et A. BERTUCCO, Measurement and modeling of CO<sub>2</sub> absorption in poly(lactic-co-glycolic acid). *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 33(1), pp. 1–5, 2005.
- [65] A. R. C. DUARTE, C. MARTINS, P. COIMBRA, M. H. GIL, H. C. DE SOUSA et C. M. DUARTE, Sorption and diffusion of dense carbon dioxide in a biocompatible polymer. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 38(3), pp. 392–398, 2006.
- [66] C. CRAVO, A. R. C. DUARTE et C. M. DUARTE, Solubility of carbon dioxide in a natural biodegradable polymer : Determination of diffusion coefficients. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 40(2), pp. 194–199, 2007.
- [67] R. KLEINRAHM et W. WAGNER, Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 18(8), pp. 739 – 760, 1986.
- [68] Y. SATO, T. TAKIKAWA, A. SORAKUBO, S. TAKISHIMA, H. MASUOKA et M. IMAIZUMI, Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in biodegradable polymers. *Industrial Engineering and Chemical Research*, vol. 39, pp. 4813–4819, 2000.
- [69] Y. SATO, T. TAKIKAWA, S. TAKISHIMA et H. MASUOKA, Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 19(2), pp. 187–198, 2001.
- [70] Y. SATO, T. TAKIKAWA, M. YAMANE, S. TAKISHIMA et H. MASUOKA, Solubility of carbon dioxide in PPO and PPO/PS blends. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 194-197, pp. 847–858, 2002.
- [71] J. VON SCHNITZLER et R. EGGERS, Mass transfer in polymers in a supercritical CO<sub>2</sub>-atmosphere. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 16(1), pp. 81–92, 1999.
- [72] G. LI, H. LI, L. TURNG, S. GONG et C. ZHANG, Measurement of gas solubility and diffusivity in polylactide. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 246(1-2), pp. 158–166, 2006.
- [73] E. AIONICESEI, M. SKERGET et Z. KNEZ, Measurement of CO<sub>2</sub> solubility and diffusivity in poly(l-lactide) and poly(d,l-lactide-co-glycolide) by magnetic suspension balance. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47(2), pp. 296–301, 2008.

- [74] E. WEIDNER, V. WIESMET, Z. KNEZ et M. SKERGET, Phase equilibrium (solid-liquid-gas) in polyethyleneglycol-carbon dioxide systems. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 10(3), pp. 139–147, 1997.
- [75] N. H. BRANTLEY, S. G. KAZARIAN et C. A. ECKERT, In situ FT-IR measurement of carbon dioxide sorption into poly(ethylene terephthalate) at elevated pressures. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77(4), pp. 764–775, 2000.
- [76] N. M. B. FLICHY, S. G. KAZARIAN, C. J. LAWRENCE et B. J. BRISCOE, An ATR-IR study of poly (dimethylsiloxane) under high-pressure carbon dioxide : Simultaneous measurement of sorption and swelling. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106(4), pp. 754–759, 2002.
- [77] S. G. KAZARIAN et K. L. A. CHAN, FT-IR imaging of polymeric materials under high-pressure carbon dioxide. *Macromolecules*, vol. 37(2), pp. 579–584, 2004.
- [78] J. R. ROYER, J. M. DESIMONE et S. A. KHAN, Carbon dioxide-induced swelling of poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, vol. 32(26), pp. 8965–8973, 1999.
- [79] P. VITOUX, *Elaboration de nanocomposites "nanoparticules métalliques/polymère" en milieux fluides supercritiques*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2008.
- [80] J. CRANK, *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, London, 1975.
- [81] W. JOST, *Diffusion in solids, liquids, gases*. Academic Press, New York, 1960.
- [82] L. J. GERHARDT, C. W. MANKE et E. GULARI, Rheology of polydimethylsiloxane swollen with supercritical carbon dioxide. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 35(3), pp. 523–534, 1997.
- [83] L. J. GERHARDT, A. GARG, C. W. MANKE et E. GULARI, Concentration-dependent viscoelastic scaling models for polydimethylsiloxane melts with dissolved carbon dioxide. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 36(11), pp. 1911–1918, 1998.
- [84] B. SINGH, S. S. H. RIZVI et P. HARRIOTT, Measurement of diffusivity and solubility of carbon dioxide in gelatinized starch at elevated pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35(12), pp. 4457–4463, 1996.
- [85] J. R. ROYER, Y. J. GAY, M. ADAM, J. M. DESIMONE et S. A. KHAN, Polymer melt rheology with high-pressure CO<sub>2</sub> using a novel magnetically levitated sphere rheometer. *Polymer*, vol. 43(8), pp. 2375 – 2383, 2002.
- [86] J. R. ROYER, Y. GAY, J. M. DESIMONE et S. A. KHAN, High pressure rheology of polystyrene melts plasticized with CO<sub>2</sub> : Experimental measurement and predictive scaling relationships. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 38, pp. 3168–3180, 2000.
- [87] B. CALVIGNAC, E. RODIER, J.-J. LETOURNEAU, P. VITOUX, C. AYMONIER et J. FAGES, Development of an improved falling ball viscometer for high-pressure measurements with supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55(1), pp. 96 – 106, 2010.
- [88] M. NOBELEN, S. HOPPE, C. FONTEIX, F. PLA, M. DUPIRE et B. JACQUES, Modeling of the rheological behavior of polyethylene/supercritical CO<sub>2</sub> solutions. *Chemical Engineering Science*, vol. 61, pp. 5334–5345, 2006.

- [89] C. T. A. XUE, Rheological properties of polystyrene/supercritical CO<sub>2</sub> solution from an extrusion slit die. *Journal of polymer engineering*, vol. 23(1), pp. 1–22, 2003.
- [90] P. T. JAEGER, R. EGGERS et H. BAUMGARTL, Interfacial properties of high viscous liquids in a supercritical carbon dioxide atmosphere. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 24(3), pp. 203 – 217, 2002.
- [91] H. PARK, C. B. PARK, C. TZOGANAKIS, K. H. TAN et P. CHEN, Surface tension measurement of polystyrene melts in supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45(5), pp. 1650–1658, 2006.
- [92] H. LI, L. J. LEE et D. L. TOMASKO, Effect of carbon dioxide on the interfacial tension of polymer melts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43(2), pp. 509–514, 2004.
- [93] J. M. H. JANSSEN et H. E. H. MEIJER, Droplet breakup mechanisms : Stepwise equilibrium versus transient dispersion. *Journal of Rheology*, vol. 37(4), pp. 597–608, 1993.
- [94] B. VERGNES et S. PUISSANT, *Extrusion monovis (partie 1)*, vol. AM 3650, pp. 1–16. Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, 2002.
- [95] H.-H. KAUSCH, N. HEYMANS, C. J. PLUMMER et P. DECROLY, *Traité des Matériaux*, vol. 14 : Matériaux polymères-Propriétés mécaniques et physiques, chap. 15. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1996.
- [96] L. KACIR et Z. TADMOR, Solids conveying in screw extruders part iii : The delay zone. *Polymer Engineering & Science*, vol. 12(5), pp. 387–395, 1972.
- [97] B. VERGNES et M. CHAPET, *Procédés d'extrusion bivis*, vol. AM 3653. Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, 2001.
- [98] C. B. PARK, *The role of polymer/gas solutions in continuous processing of microcellular polymers*. Thèse de doctorat, MIT, 1994.
- [99] C. B. PARK, D. F. BALDWIN et N. P. SUH, Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers. *Polymer Engineering & Science*, vol. 35(5), pp. 432–440, 1995.
- [100] C. B. PARK et N. P. SUH, Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element. *Polymer Engineering & Science*, vol. 36(1), pp. 34–48, 1996.
- [101] D. F. BALDWIN, C. B. PARK et N. P. SUH, An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets : Shaping and cell growth control. *Polymer Engineering & Science*, vol. 36(10), pp. 1425–1435, 1996.
- [102] C. B. PARK, A. H. BEHRAVESH et R. D. VENTER, Low density microcellular foam processing in extrusion using CO<sub>2</sub>. *Polymer Engineering & Science*, vol. 38(11), pp. 1812–1823, 1998.
- [103] C. B. PARK, N. P. SUH et D. F. BALDWIN, Method for providing continuous processing of microcellular and supermicrocellular foamed materials. US5866053, 1999.
- [104] X. HAN, K. W. KOELLING, D. L. TOMASKO et L. J. LEE, Continuous microcellular polystyrene foam extrusion with supercritical CO<sub>2</sub>. *Polymer Engineering & Science*, vol. 42(11), pp. 2094–2106, 2002.

- [105] X. HAN, K. W. KOELLING, D. L. TOMASKO et L. J. LEE, Effect of die temperature on the morphology of microcellular foams. *Polymer Engineering & Science*, vol. 43(6), pp. 1206–1220, 2003.
- [106] J. W. S. LEE, K. WANG et C. B. PARK, Challenge to extrusion of low-density microcellular polycarbonate foams using supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44(1), pp. 92–99, 2005.
- [107] S.-T. LEE, *Foam extrusion : Principles and practice*. CRC Press, 2000.
- [108] C. RAUWENDAAL, Screw extruder with various dispersive mixing elements. WO9924236, 1999.
- [109] S. SIRIPURAPU, Y. J. GAY, J. R. ROYER, J. M. DESIMONE, R. J. SPONTAK et S. A. KHAN, Generation of microcellular foams of PVDF and its blends using supercritical carbon dioxide in a continuous process. *Polymer*, vol. 43(20), pp. 5511–5520, 2002.
- [110] X. WU, H. CENG, Y. CAI et Y. PENG, A single-phase of supercritical CO<sub>2</sub>/ Polystyrene solution in foam extrusion. *Journal of Wuhan University of Technology–Materials Science Edition*, vol. 23(6), pp. 804–808, 2008.
- [111] C. JACOB et S. DEY, Inert gases as alternative blowing agent for extruded low-density polystyrene foam. *Journal of cellular plastics*, vol. 31(1), pp. 38–47, 1995.
- [112] M. LEE, C. TZOGANAKIS et C. B. PARK, Extrusion of PE/PS blends with supercritical carbon dioxide. *Polymer Engineering & Science*, vol. 38(7), pp. 1112–1120, 1998.
- [113] P. SPITAEI et C. W. MACOSKO, Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming. *Polymer Engineering and Science*, vol. 44(11), pp. 2090–2100, 2004.
- [114] G. VERRECK, A. DECORTE, H. LI, D. TOMASKO, A. ARIEN, J. PEETERS, P. ROMBAUT, G. V. DEN MOOTER et M. E. BREWSTER, The effect of pressurized carbon dioxide as a plasticizer and foaming agent on the hot melt extrusion process and extrudate properties of pharmaceutical polymers. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 38(3), pp. 383–391, 2006.
- [115] J. G. LYONS, M. HALLINAN, J. E. KENNEDY, D. M. DEVINE, L. M. GEEVER, P. BLACKIE et C. L. HIGGINBOTHAM, Preparation of monolithic matrices for oral drug delivery using a supercritical fluid assisted hot melt extrusion process. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 329(1-2), pp. 62–71, 2007.
- [116] Q. HUANG, B. SEIBIG et D. PAUL, Polycarbonate hollow fiber membranes by melt extrusion. *Journal of Membrane Science*, vol. 161(1-2), pp. 287–291, 1999.
- [117] R. KLOETZER, B. SEIBIG, D. PAUL, K. PEINEMANN et G. VON SENGBUSCH, Verfahren zur herstellung von polymer-hohlfadenmembranen. DE 19520188 A1, 1995.
- [118] S. P. NALAWADE, *Polymer melt micronisation using supercritical carbon dioxide as processing solvent*. Thèse de doctorat, University of Groningen, Pays-Bas, 2007.
- [119] X. HAN, C. ZENG, L. J. LEE, K. W. KOELLING et D. L. TOMASKO, Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO<sub>2</sub>. *Polymer Engineering & Science*, vol. 43(6), pp. 1261–1275, 2003.

- [120] X. XU et C. B. PARK, Effects of the die geometry on the expansion of polystyrene foams blown with carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109(5), pp. 3329–3336, 2008.
- [121] S.-D. YEO et E. KIRAN, Formation of polymer particles with supercritical fluids : A review. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 34(3), pp. 287–308, 2005.
- [122] Z. KNEZ et E. WEIDNER, Particles formation and particle design using supercritical fluids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 7(4-5), pp. 353–361, 2003.
- [123] J. W. TOM et P. G. DEBENEDETTI, Formation of bioerodible polymeric microspheres and microparticles by rapid expansion of supercritical solutions. *Biotechnology Progress*, vol. 7(5), pp. 403–411, 1991.
- [124] J. W. TOM, P. G. DEBENEDETTI et R. JEROME, Precipitation of poly(-lactic acid) and composite poly(-lactic acid)-pyrene particles by rapid expansion of supercritical solutions. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 7(1), pp. 9 – 29, 1994.
- [125] J.-H. KIM, T. E. PAXTON et D. L. TOMASKO, Microencapsulation of naproxen using rapid expansion of supercritical solutions. *Biotechnology Progress*, vol. 12(5), pp. 650–661, 1996.
- [126] L. BENEDETTI, A. BERTUCCO et P. PALLADO, Production of micronic particles of biocompatible polymer using supercritical carbon dioxide. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 53(2), pp. 232–237, 1997.
- [127] A. I. COOPER, Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *Journal of Material Chemistry*, vol. 10(2), pp. 207–234, 2000.
- [128] K. MISHIMA, K. MATSUYAMA, D. TANABE, S. YAMAUCHI, T. J. YOUNG et K. P. JOHNSTON, Microencapsulation of proteins by rapid expansion of supercritical solution with a nonsolvent. *AIChE Journal*, vol. 46(4), pp. 857–865, 2000.
- [129] K. MATSUYAMA, K. MISHIMA, H. UMEMOTO et S. YAMAGUCHI, Environmentally benign formation of polymeric microspheres by rapid expansion of supercritical carbon dioxide solution with a nonsolvent. *Environmental Science & Technology*, vol. 35(20), pp. 4149–4155, 2001.
- [130] K. MATSUYAMA, Z. DONGHUI, T. URABE et K. MISHIMA, Formation of l-poly(lactic acid) microspheres by rapid expansion of CO<sub>2</sub> saturated polymer suspensions. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 33(3), pp. 275–281, 2005.
- [131] G. TEPPER et N. LEVIT, Polymer deposition from supercritical solutions for sensing applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39(12), pp. 4445–4449, 2000.
- [132] R. K. FRANKLIN, J. R. EDWARDS, Y. CHERNYAK, R. D. GOULD, F. HENON et R. G. CARBONELL, Formation of perfluoropolyether coatings by the rapid expansion of supercritical solutions (ress) process. part 2 : Numerical modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40(26), pp. 6127–6139, 2001.
- [133] Y. CHERNYAK, F. HENON, R. B. HARRIS, R. D. GOULD, R. K. FRANKLIN, J. R. EDWARDS, J. M. DESIMONE et R. G. CARBONELL, Formation of perfluoropolyether coatings by the rapid expansion of supercritical solutions (ress) process. part 1 : Experimental results. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40(26), pp. 6118–6126, 2001.

- [134] J. FAGES, J.-J. LETOURNEAU, M. SAUCEAU et E. RODIER, *Élaboration de solides divisés par fluides supercritiques*, vol. RE 26. Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [135] D. J. DIXON, K. P. JOHNSTON et R. A. BODMEIER, Polymeric materials formed by precipitation with a compressed fluid antisolvent. *AIChE Journal*, vol. 39(1), pp. 127–139, 1993.
- [136] S. D. YEO, P. G. DEBENEDETTI, M. RADOSZ et H. W. SCHMIDT, Supercritical antisolvent process for substituted para-linked aromatic polyamides : phase equilibrium and morphology study. *Macromolecules*, vol. 26(23), pp. 6207–6210, 1993.
- [137] G. LUNA-BARCENAS, S. K. KANAKIA, I. C. SANCHEZ et K. P. JOHNSTON, Semicrystalline microfibrils and hollow fibres by precipitation with a compressed-fluid antisolvent. *Polymer*, vol. 36(16), pp. 173 – 3182, 1995.
- [138] T. W. RANDOLPH, A. D. RANDOLPH, M. MEBES et S. YEUNG, Sub-micrometer-sized biodegradable particles of poly(l-lactic acid) via the gas antisolvent spray precipitation process. *Biotechnology Progress*, vol. 9(4), pp. 429–435, 1993.
- [139] J. BLEICH, B. MUELLER et W. WAFLMUS, Aerosol solvent extraction system – a new microparticle production technique. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 97(1-3), pp. 111 – 117, 1993.
- [140] J. THIES et B. W. MUELLER, Size controlled production of biodegradable microparticles with supercritical gases. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 45(1), pp. 67 – 74, 1998.
- [141] J. BLEICH, P. KLEINEBUDDE et B. MUELLER, Influence of gas-density and pressure on microparticles produced with the ases process. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 106(1), pp. 77–84, 1994.
- [142] R. BODMEIER, H. WANG, D. DIXON, S. MAWSON et K. JOHNSTON, Polymeric microspheres prepared by spraying into compressed carbon-dioxide. *Pharmaceutical research*, vol. 12(8), pp. 1211–1217, 1995.
- [143] R. FALK, T. RANDOLPH, J. MEYER, R. KELLY et M. MANNING, Controlled release of ionic compounds from poly (l-lactide) microspheres produced by precipitation with a compressed antisolvent. *Journal of Controlled Release*, vol. 44(1), pp. 77–85, 1997.
- [144] R. FALK et T. RANDOLPH, Process variable implications for residual solvent removal and polymer morphology in the formation of gentamycin-loaded poly(l-lactide) microparticles. *Pharmaceutical research*, vol. 15(8), pp. 1233–1237, 1998.
- [145] C. WITSCHI et E. DOELKER, Influence of the microencapsulation method and peptide loading on poly(lactic acid) and poly(lactic-co-glycolic acid) degradation during in vitro testing. *Journal of Controlled Release*, vol. 51(2-3), pp. 327–341, 1998.
- [146] A. BREITENBACH, D. MOHR et T. KISSEL, Biodegradable semi-crystalline comb polyesters influence the microsphere production by means of a supercritical fluid extraction technique (ases). *Journal of Controlled Release*, vol. 63(1-2), pp. 53–68, 2000.
- [147] R. GHADERI, P. ARTURSSON et J. CARLFORS, Preparation of biodegradable microparticles using solution-enhanced dispersion by supercritical fluids (seds). *Pharmaceutical research*, vol. 16(5), pp. 676–681, 1999.

- [148] R. GHADERI, P. ARTURSSON et J. CARLFORS, A new method for preparing biodegradable microparticles and entrapment of hydrocortisone in dl-plg microparticles using supercritical fluids. *European journal of pharmaceutical sciences*, vol. 10(1), pp. 1–9, 2000.
- [149] E. REVERCHON, G. DELLA PORTA, I. DE ROSA, P. SUBRA et D. LETOURNEUR, Supercritical antisolvent micronization of some biopolymers. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 18(3), pp. 239–245, 2000.
- [150] A. BERTUCCO, P. PALLADO et L. BENEDETTI, Formation of biocompatible polymerspheres for controlled drug delivery by a supercritical antisolvent technique. Dans *High pressure Chemical Engineering : Proceedings of the 3rd International Symposium on High Pressure chemical engineering*, Elsevier, Zurich, Switzerland, 1996.
- [151] E. WEIDNER, M. PETERMANN, K. BLATTER et V. REKOWSKI, Manufacture of powder coatings by spraying of gas-enriched melts. *Chemical Engineering & Technology*, vol. 24(5), pp. 529–533, 2001.
- [152] A. DALY et O. DECKER, Continous processing of powder coating compositions. US6583187, 2003.
- [153] S. P. NALAWADE, V. H. NIEBORG, F. PICCHIONI et L. JANSSEN, Prediction of the viscosity reduction due to dissolved CO<sub>2</sub> of and an elementary approach in the supercritical CO<sub>2</sub> assisted continuous particle production of a polyester resin. *Powder Technology*, vol. 170(3), pp. 143–152, 2006.
- [154] S. POLLAK, M. PETERMANN, S. KARETH et A. KILZER, Manufacturing of pulverised nanocomposites-dosing and dispersion of additives by the use of supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 53, pp. 137–141, 2010.
- [155] F. MANDEL, Method of preparing coating materials. US5548004, 1996.
- [156] E. WEIDNER, Powderous composites by high pressure spray processes. ISSF, Versailles, 2003.
- [157] E. WEIDNER, Process for the production of polyurethane particles. US6548619, 2003.
- [158] J. HAO, M. J. WHITAKER, B. WONG, G. SERHATKULU, K. M. SHAKESHEFF et S. M. HOWDLE, Plasticization and spraying of poly (DL-lactic acid) using supercritical carbon dioxide : control of particle size. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 93(4), pp. 1083–1090, 2004.
- [159] E. WEIDNER, Z. KNEZ et Z. NOVAK, Process for the production of particles or powders. US6056791, 2000.
- [160] S. P. NALAWADE, F. PICCHIONI et L. JANSSEN, Batch production of micron size particles from poly(ethylene glycol) using supercritical CO<sub>2</sub> as a processing solvent. *Chemical Engineering Science*, vol. 62(6), pp. 1712–1720, 2007.
- [161] P. KAPPLER, W. LEINER, M. PETERMANN et E. WEIDNER, Size and morphology of particles generated by spraying polymer melts with carbon dioxide. ISSF, Versailles, 2003.
- [162] Basf-ultradur.
- [163] W. RANZ et W. MARSHALL, Evaporation from drops : part ii. *Chemical Engineering and Progress*, vol. 48, pp. 173–180, 1952.

- [164] D. BERGMANN, U. FRITSCHING et K. BAUCKHAGE, A mathematical model for cooling and rapid solidification of molten metal droplets. *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 39(1), pp. 53 – 62, 2000.
- [165] H. MARK, N. M. BIKALES, C. G. OVERBERGER et G. MENGES, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, vol. 11, chap. Polyamides. John Wiley, 1990.
- [166] J. MCKETTA et W. A. CUNNINGHAM, *Encyclopedia of chemical processing and design*, vol. 39. Marcel Dekker, 1998.
- [167] M. LAURENT et P.-L. VUILLERMOZ, *Conductivité thermique des solides*, vol. K 420, pp. 1–29. Techniques de l'ingénieur, traité constantes physico-chimiques, 1993.
- [168] P. K. CHEN, B. A. NEWMAN, J. I. SCHEINBEIM et K. D. PAE, High pressure melting and crystallization of nylon-11. *Journal of Materials Science*, vol. 20(5), pp. 1753–1762, 1985.
- [169] K. KIM, B. A. NEWMAN et J. I. SCHEINBEIM, Temperature dependance of the crystal structures of nylon 11. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, vol. 23, pp. 2477–2482, 1985.
- [170] P. A. RODGERS, Pressure-volume-temperature relationships for poly(vinylidene fluoride) and polyamide-11. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50(12), pp. 2075–2083, 1993.
- [171] M. INOUE, Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, vol. 1, pp. 2697–2709, 1963.
- [172] S. GOGOLEWSKI, Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides nylon 11 (polyundecaneamide). *Colloid and Polymer Science*, vol. 257(8), pp. 811–819, 1979.
- [173] S. ACIERNO et P. VAN PUYVELDE, Rheological behavior of PA 11 with varying initial moisture content. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, pp. 667–670, 2004.
- [174] V. GAUDEFROY, *Influence de la mise en forme et des traitements thermiques sur le polyamide 11*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Ecole nationale de mécanique et d'aérotechnique, 2003.
- [175] V. GIRARD, *Amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11*. Thèse de doctorat, Université de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [176] J. AHO et S. SYRJALA, Evaluation of different methods for determining the entrance pressure drop in capillary rheometry. *Appl. Rheol*, vol. 18, pp. 63258–1–63258–5, 2008.
- [177] S. G. HATZIKIRIAKOS et E. MITSOULIS, Excess pressure losses in the capillary flow of molten polymers. *Rheologica Acta*, vol. 35, pp. 545–555, 1996.
- [178] H. LAUN, Polymer melt rheology with a slit die. *Rheologica Acta*, vol. 22(2), pp. 1435–1528, 1983.
- [179] S. G. HATZIKIRIAKOS et J. M. DEALY, Wall slip of molten high density polyethylenes. ii. capillary rheometer studies. *Journal of Rheology*, vol. 36(4), p. 703, 1992.

- [180] I. PASQUALI, L. COMI, F. PUCCIARELLI et R. BETTINI, Swelling, melting point reduction and solubility of PEG1500 in supercritical CO<sub>2</sub>sc. *International Journal of pharmaceutics*, vol. 356, pp. 76–81, 2008.
- [181] B. CALVIGNAC, *Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu CO<sub>2</sub> supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées*. Thèse de doctorat, École Nationale supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [182] K. TAKI, K. NITTA, S.-I. KIHARA et M. OHSHIMA, CO<sub>2</sub> foaming of poly(ethylene glycol)/polystyrene blends : relationships of the blend morphology, CO<sub>2</sub> mass transfer and cellular structure. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97(5), pp. 1899–1906, 2005.
- [183] Nist. 2009, URL <http://webbook.nist.gov>.
- [184] R. SPAN et W. WAGNER, A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 25(6), pp. 1509–1596, 1996.
- [185] A. GARG, E. GULARI et C. W. MANKE, Thermodynamics of polymer melts swollen with supercritical gases. *Macromolecules*, vol. 27(20), pp. 5643–5653, 1994.
- [186] C. NIKITINE, *Elaboration d'un matériau poreux d'Eudragit E100 par extrusion assistée par CO<sub>2</sub> supercritique : de la conception à la compréhension du procédé*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [187] J. V. SORROCHE, A. KELLY, E. BROWN, P. COATES, N. KARNACHI et E. HARKIN-JONES, Thermal optimisation of polymer extrusion using in-process monitoring techniques. vol. in press, SUSTEM 2011, 2011.
- [188] J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : Conception de fonctionnement des réacteurs*. Lavoisier, Tec et Doc, 1985.
- [189] R. THAKUR, C. VIAL, K. NIGAM, E. NAUMAN et G. DJELVEH, Static mixers in the process industries—a review. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 81(7), pp. 787 – 826, 2003, reaction Engineering : Microstructured Reactors.
- [190] B. C. VANN, S. M. ANGEL, J. E. HENDRIX, E. G. BARTICK et S. L. MORGAN, Analysis of Titanium Dioxide in Synthetic Fibers Using Raman Microspectroscopy. *Applied Spectroscopy*, vol. 63(4), pp. 407–411, 2009.
- [191] C. NIKITINE, E. RODIER, M. SAUCEAU et J. FAGES, Residence time distribution of a pharmaceutical grade polymer melt in a single screw extrusion process. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87(6), pp. 809 – 816, 2009.
- [192] S. E. BARNES, M. G. SIBLEY, H. G. M. EDWARDS et P. D. COATES, Process monitoring of polymer melts using in-line spectroscopy. *Transactions of the institute of measurement and control*, vol. 29(5), pp. 453–465, 2007.
- [193] N. WARD, H. EDWARDS, A. JOHNSON, D. FLEMING et P. COATES, Application of Raman spectroscopy for determining residence time distributions in extruder reactors. *Applied Spectroscopy*, vol. 50(6), pp. 812–815, 1996.
- [194] K. MARIKH, *Mélange des poudres en continu, dynamique et modélisation*. Thèse de doctorat, INPL, 2003.
- [195] R. G. SHERRITT, J. CHAOUKI, A. K. MEHROTRA et L. A. BEHIE, Axial dispersion in the three-dimensional mixing of particles in a rotating drum reactor. *Chemical Engineering Science*, vol. 58(2), pp. 401 – 415, 2003.



# Liste des figures

|      |  |    |
|------|--|----|
| I.1  | Production mondiale de plastique. . . . .  | 25 |
| I.2  | Représentation de différents copolymères. . . . .  | 27 |
| I.3  | Différentes organisations de chaînes polymériques. . . . .   | 27 |
| I.4  | Les différentes structures d'un matériau polymère. . . . .   | 29 |
| I.5  | Variation du volume spécifique en fonction de la température pour des polymères amorphe, partiellement cristallin et cristallin. <sup>[6]</sup> . . . . .          | 30 |
| I.6  | Ecoulement plan sur plan . . . . .   | 31 |
| I.7  | Diagrammes caractéristiques des fluides newtonien <sup>[7]</sup> . . . . .   | 32 |
| I.8  | Diagrammes caractéristiques des corps non newtoniens indépendants du temps <sup>[7]</sup> . . . . .  | 32 |
| I.9  | Réponse des matériaux à une expérience de fluage-recouvrance <sup>[11]</sup> . . . . .   | 34 |
| I.10 | Complaisance de fluage d'un matériau viscoélastique à température donnée <sup>[11]</sup> . . . . .   | 35 |
| I.11 | Exemple d'étendue de mesure d'un viscosimètre de Couette <sup>[7]</sup> . . . . .  | 39 |
| I.12 | Principe de fonctionnement d'un rhéomètre capillaire sous pression . . . . .   | 40 |
| I.13 | Diagramme d'état d'un fluide <sup>[13]</sup> . . . . .   | 42 |
| I.14 | Isothermes expérimentales de sorption du CO <sub>2</sub> dans du polyisobutylène (PIB) et du PMMA <sup>[31]</sup> . . . . .  | 45 |
| I.15 | Diagramme P-T schématique d'une solution polymère/FSC <sup>[33]</sup> . . . . .  | 46 |
| I.16 | Isothermes de sorption du CO <sub>2</sub> dans du PP caoutchouteux <sup>[35]</sup> . . . . .   | 46 |
| I.17 | Evolution du gonflement en fonction de la pression (a) et de la température (b) sur du PDMS <sup>[78]</sup> . . . . .  | 54 |
| I.18 | Relation entre le gonflement et la quantité de CO <sub>2</sub> incorporé dans du PEG et du PBHT <sup>[79]</sup> . . . . .  | 54 |
| I.19 | Evolution du gonflement du polypropylène sous CO <sub>2</sub> avec la température et la pression de l'état caoutchoutique à l'état fondu <sup>[35]</sup> . . . . . | 55 |
| I.20 | Géométrie semi-infinie de résolution de l'équation de Fick. . . . .  | 55 |
| I.21 | Vue schématique du montage de la filière capillaire pour la mesure de viscosité du mélange CO <sub>2</sub> -polymère <sup>[88]</sup> . . . . .                     | 59 |
| I.22 | Schéma d'une extrudeuse monovis <sup>[94]</sup> . . . . .  | 61 |
| I.23 | Géométrie du système vis-fourreau <sup>[94]</sup> . . . . .  | 61 |
| I.24 | Géométrie du système vis-fourreau <sup>[94]</sup> . . . . .  | 62 |
| I.25 | Mécanisme de fusion par poche liquide <sup>[94]</sup> . . . . .  | 65 |
| I.26 | Profil thermique dans le film liquide <sup>[12]</sup> . . . . .  | 67 |
| I.27 | Profil de vitesse et de pression dans l'écoulement transversal <sup>[94]</sup> . . . . .   | 69 |
| I.28 | Evolution du profil de vitesse longitudinal en fonction des débits de cisaillement et de contre-pression <sup>[94]</sup> . . . . .                                 | 70 |
| I.29 | Trajectoire du polymère fondu dans la zone de pompage dans le cas où $Q_P/Q_C = 2/3$ <sup>[94]</sup> . . . . .   | 70 |
| I.30 | Détermination du débit et de la pression en tête d'extrudeuse <sup>[94]</sup> . . . . .  | 71 |
| I.31 | Les principales configurations d'extrudeuses bi-vis <sup>[97]</sup> . . . . .  | 73 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| I.32  | Quelques sections de mélanges classique dispersives et distributives pour extrudeuse monovis . . . . .   | 78  |
| I.33  | Schéma du montage de Wu . . . . .  | 78  |
| I.34  | Système de buse complet et zoom de l'élément de mélange <sup>[118]</sup> . . . . .   | 82  |
| I.35  | Schéma du 3ème montage en continu de Nalawade <sup>[118]</sup> . . . . .   | 82  |
| I.36  | Schéma de l'installation PGSS de Pollak <i>et al.</i> <sup>[154]</sup> . . . . .   | 83  |
| I.37  | Effet du ratio gaz/polymère sur la distribution de taille des particules dans les travaux de Nalawade <sup>[118]</sup> et Weidner <sup>[156]</sup> . . . . .   | 85  |
| I.38  | Effet de la température sur la morphologie des particules <sup>[151]</sup> . . . . .   | 86  |
| I.39  | Effet de la température sur la distribution de taille des particules avec différent types de buse dans les travaux de Nalawade <sup>[118]</sup> . . . . .  | 86  |
| I.40  | Effet de la température sur la morphologie dans les travaux de Weidner <i>et al.</i> <sup>[151]</sup> . . . . .  | 87  |
| I.41  | Effet de la température et la pression sur la forme et la morphologie dans les travaux de Nalawade <sup>[118]</sup> . . . . .  | 88  |
| I.42  | Densité apparente (critère de sphéricité) en fonction des conditions de pulvérisation dans les travaux de Pollak <i>et al.</i> <sup>[154]</sup> . . . . .  | 88  |
| I.43  | Effet de la pression sur la distribution de taille des particules dans les travaux de Weidner <i>et al.</i> <sup>[151]</sup> . . . . .   | 89  |
| I.44  | Effet de la pression sur la distribution de taille des particules dans les travaux de Nalawade <sup>[118]</sup> . . . . .  | 89  |
| I.45  | Calcul du temps de solidification à différentes pressions pour différents isothermes Nalawade <sup>[118]</sup> . . . . .   | 91  |
| I.46  | Courbes de diamètre moyen constant, masse volumique apparente constante et d'aires de morphologie constante (index F) en fonction de la pression et de la température de pré-expansion et du ratio gaz/polymère <sup>[161]</sup> . . . . . | 92  |
| I.47  | Calcul des temps caractéristiques du procédé de formation de particule en fonction de la taille de particule à pression et température constante <sup>[161]</sup> . . . . .  | 92  |
| II.1  | Réaction de polycondensation de l'acide amino undécanoïque pour former le polyamide 11.. . . .   | 96  |
| II.2  | Taux d'absorption du Rilsan® PA11 et PA12 par rapport à d'autres polyamides par la norme ISO 62.. . . .  | 97  |
| II.3  | Analyse thermogravimétrique du PA 11 séché à 2 °C/min . . . . .  | 102 |
| II.4  | Superposition des spectres DRX d'échantillons de PA 11 à différentes températures avec zoom sur le pic principal. . . . .  | 103 |
| II.5  | Thermogrammes du polyamide 11 en fonction de la température de palier. . . . .   | 104 |
| II.6  | Thermogrammes du polyamide 11 en DSC modulée . . . . .   | 107 |
| II.7  | Evolution de la viscosité à 230 °C à différents taux d'humidité <sup>[173]</sup> . . . . .   | 109 |
| II.8  | Evolution de la viscosité à 0,095% d'humidité à différentes températures <sup>[173]</sup> . . . . .  | 109 |
| II.9  | Evolution linéaire de la contrainte avec la déformation du BMFO à 200 °C. . . . .  | 110 |
| II.10 | Evolution de la viscosité du BMFO en fonction de la fréquence à 3 temps consécutifs sur le même échantillon et à 2 températures fixées. . . . .  | 110 |
| II.11 | Pression en fonction du cisaillement à 220 °C avec les 3 filières sur du BMFO. . . . .   | 112 |
| II.12 | Courbes de Bagley à différents cisaillement à 220 °C avec les 3 filières sur du BMFO. . . . .  | 112 |
| II.13 | Tracé logarithmique de la contrainte en fonction du cisaillement pour la correction de Rabinowitch sur le BMFO à 220 °C. . . . .   | 113 |
| II.14 | Comparaison de la viscosité du BMFO à 220 °C avec et sans la correction de Bagley. . . . .   | 113 |
| II.15 | Comparaison des différents résultats rhéologiques sur du BMFO à 220 °C. . . . .  | 114 |
| II.16 | Comparaison des différents résultats rhéologiques du BMFO sec et non sec à 220 °C . . . . .  | 115 |
| II.17 | Comparaison des différents résultats rhéologiques du BMFO à 200 °C à 220 °C. . . . .   | 116 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| II.18 | Comparaison des résultats rhéologiques du BMFO et du BMNO non sec à 220 °C.  | 116 |
| II.19 | Evolution de la viscosité en fonction du cisaillement à taux de CO <sub>2</sub> constant.  | 117 |
| II.20 | Evolution de la viscosité en fonction du taux de CO <sub>2</sub> à cisaillement constant.  | 118 |
| II.21 | Profil de pression le long de la filière L22.  | 118 |
| II.22 | Point de désorption à 3640 s <sup>-1</sup> pour 3 taux de CO <sub>2</sub> initiaux.  | 119 |
| II.23 | Point de désorption à 5025 s <sup>-1</sup> pour 3 taux de CO <sub>2</sub> initiaux.  | 119 |
| II.24 | Point de désorption à 7707 s <sup>-1</sup> pour 2 taux de CO <sub>2</sub> initiaux.  | 119 |
| II.25 | Tracé logarithmique de l'évolution de la viscosité en fonction du taux de CO <sub>2</sub> à différents taux de cisaillements.  | 120 |
| II.26 | Mesures de viscosité d'un grade d'extrusion (BESNO TL) du PA 11 à 225 °C à différentes concentrations de CO <sub>2</sub> corrigées à pression atmosphérique <sup>[17]</sup> .    | 120 |
| II.27 | Photo et schéma de l'appareillage de mesure de gonflement SITEC.   | 121 |
| II.28 | Comparaison du gonflement du PEG soumis à différentes pressions de CO <sub>2</sub> à 40 °C, 100 °C de ce travail avec la littérature.  | 122 |
| II.29 | Évaluation du coefficient de diffusion du CO <sub>2</sub> dans le PEG 400 à 120 bars, 100 °C grâce au modèle du mélange idéal.   | 123 |
| II.30 | Evolution du volume d'excès du mélange PEG/CO <sub>2</sub> en fonction de la teneur en CO <sub>2</sub> .   | 123 |
| II.31 | Évaluation du coefficient de diffusion du CO <sub>2</sub> dans le PEG 400 à 120 bars et 100 °C grâce au modèle de la loi de Fick.  | 124 |
| II.32 | Évolution de la masse volumique du mélange PEG/CO <sub>2</sub> à l'équilibre en fonction de la solubilité.   | 125 |
| II.33 | Comparaison de l'évolution du gonflement en fonction du temps de mélange PEG/CO <sub>2</sub> expérimental et avec le modèle Comsol à 100 °C et 120 bars.                         | 128 |
| II.34 | Mesures du gonflement du PA 11 sous pression de CO <sub>2</sub> à 185 et 195 °C, comparées avec les données de la littérature à 215 °C <sup>[17]</sup> .                         | 129 |
| II.35 | Cinétique de gonflement du PA 11 à 215 °C sous différentes pressions de CO <sub>2</sub> <sup>[17]</sup> .  | 129 |
| II.36 | Coefficients de diffusion du CO <sub>2</sub> dans le PA 11 à 185 et 195 °C, comparée avec les données de la littérature à 215 °C <sup>[17]</sup> et avec la modélisation Comsol. | 130 |
| II.37 | Évolution de la masse volumique avec la solubilité du CO <sub>2</sub> dans le PA simulée à partir de l'EOS de SL.  | 130 |
| II.38 | Comparaison du gonflement expérimental et simulé par Comsol à 195 °C et 200 bars.  | 131 |
| II.39 | Schéma de la balance à suspension magnétique RUBOTHERM.  | 131 |
| II.40 | Valeurs brutes de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans le BMFO à différentes températures et pressions.   | 132 |
| II.41 | Diagramme de la procédure d'optimisation du paramètre d'interaction et du calcul de la solubilité via l'équation de SL.  | 134 |
| II.42 | Comparaison des solubilités expérimentales corrigées et des solubilités théoriques de Sanchez-Lacombe pour les règles de mélange 1 (a) et 2 (b).                                 | 134 |
| II.43 | Comparaison des gonflements expérimentaux et théoriques du PA 11 sous CO <sub>2</sub> .  | 135 |
| II.44 | Evolution de la solubilité du CO <sub>2</sub> corrigée par l' EOS de SL dans le BMFO à différentes température en fonction de la pression.                                       | 136 |
| II.45 | Evolution de la solubilité du CO <sub>2</sub> corrigée par l'EOS de SL dans le BMFO à différentes température et pression en fonction de la masse volumique du CO <sub>2</sub> . | 136 |
| II.46 | Evolution du volume d'excès du mélange CO <sub>2</sub> -PA 11 en fonction de la solubilité.  | 137 |
| III.1 | Photo de l'extrudeuse.   | 140 |
| III.2 | Schéma de l'extrudeuse.  | 140 |
| III.3 | Schéma de la géométrie de la vis.  | 141 |
| III.4 | Schéma général de la géométrie des filières.   | 142 |
| III.5 | Modification du fourreau pour injection de CO <sub>2</sub> .   | 143 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| III.6  | Schéma de l'injecteur de CO <sub>2</sub> . . . . .   | 144 |
| III.7  | Schéma de l'embout de mélange . . . . .  | 144 |
| III.8  | Photo du mélangeur statique . . . . .  | 144 |
| III.9  | Schéma du dispositif expérimental incluant le mélangeur statique . . . . .   | 145 |
| III.10 | Comparaison des taux de remplissage de l'extrudeuse en fonction de la vitesse de vis à différentes températures sur du BMNO. . . . .   | 148 |
| III.11 | Détermination graphique du débit et de la pression en tête d'extrudeuse pour un fluide newtonien avec différentes filières à 40 tr/min. . . . .  | 149 |
| III.12 | Évolution du débit en fonction de la vitesse de vis et du diamètre de la filière à 200 °C : vérification de la loi de Maddock. . . . .   | 150 |
| III.13 | Évolution de la perte de charge dans la zone de pompage en fonction de la vitesse de vis et du diamètre de la filière à 200 °C. . . . .  | 150 |
| III.14 | Évolution des températures matières en fonction de la vitesse de vis pour une consigne de 220 °C sur toute l'extrudeuse avec deux filières différentes . . . . .                       | 151 |
| III.15 | Évolution des températures matières en début de zone de pompage pour une consigne de 240 °C sur toute l'extrudeuse avec D1. . . . .  | 152 |
| III.16 | Évolution des températures matière en fonction de l'isolation pour une consigne de 220 °C avec la L20. . . . .   | 152 |
| III.17 | Évolution des nombres de Brinkman en fonction de la vitesse de vis , de la zone et de la filière. . . . .  | 153 |
| III.18 | Évolution du couple moteur en fonction de la vitesse de vis pour différents profils de température proche de 220 °C.. . . .  | 153 |
| III.19 | Évolution du couple moteur en fonction de la pression matière P <sub>1</sub> pour différentes conditions de pression P <sub>3</sub> en profil de température avec point froid. . . . . | 154 |
| III.20 | Évolution du couple moteur en fonction de la vitesse de vis pour différentes conditions de température et de filière, en profil de température constant. . . . .                       | 154 |
| III.21 | Évolution de la puissance moteur en fonction de la vitesse de vis pour différentes filières et températures.. . . .  | 155 |
| III.22 | Évolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la vitesse de vis pour différentes longueurs de filières.. . . .  | 155 |
| III.23 | Évolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la vitesse de vis pour différents diamètres de filières et températures. . . . .  | 156 |
| III.24 | Evolution de l'intensité du spectre Raman en fonction du temps. . . . .  | 159 |
| III.25 | Evolution de l'intensité en fonction du temps du pic principal du PA 11 en présence de TiO <sub>2</sub> .. . . .   | 160 |
| III.26 | Influence de la masse totale injectée sur la DTS non normée. . . . .   | 161 |
| III.27 | Influence de la masse de TiO <sub>2</sub> sur la DTS non normée. . . . .   | 162 |
| III.28 | Evolution de la constante K avec la vitesse de vis. . . . .  | 163 |
| III.29 | Influence de la vitesse de vis sur la DTS normée en cumulée et non cumulée. . . . .  | 164 |
| III.30 | Influence de la vitesse de vis sur la DTS normée en temps adimensionnalisé. . . . .  | 164 |
| III.31 | Influence du mélangeur statique sur la DTS normée en temps adimensionnalisé. . . . .   | 165 |
| III.32 | Influence du CO <sub>2</sub> en présence du mélangeur statique sur la DTS normée en temps adimensionnalisé. . . . .  | 166 |
| III.33 | Évolution du débit de matière en fonction du pourcentage de CO <sub>2</sub> et du dispositif de mélange. . . . .   | 168 |
| III.34 | Evolution de la porosité avec le taux de CO <sub>2</sub> . Essai 1.. . . . .   | 169 |
| III.35 | Evolution de la porosité avec le taux de CO <sub>2</sub> . Essai 2.. . . . .   | 170 |
| III.36 | Evolution de la porosité avec le taux de CO <sub>2</sub> . Essai 3.. . . . .   | 171 |
| III.37 | Évolution de la saturation du polymère en CO <sub>2</sub> dans l'extrudeuse pour chaque essai. . . . .   | 172 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| III.38 | Evolution de la vitesse de baisse de la solubilité et de la température finale des mousses à la sortie de la filière en fonction du pourcentage de CO <sub>2</sub> . . . . . | 174 |
| IV.1   | Montage de pulvérisation en mode batch . . . . .   | 176 |
| IV.2   | Photo MEB des poudres produites lors de l'expérience 4. . . . .  | 177 |
| IV.3   | Photo au microscope optique des poudres produites lors de l'expérience 5. . . . .  | 178 |
| IV.4   | Schéma du montage de pulvérisation en continu avec injection de CO <sub>2</sub> en excès et buse. . . . .  | 180 |
| IV.5   | Schéma de la buse de pulvérisation . . . . .   | 181 |
| IV.6   | Réponse en pression de l'extrudeuse en fonction de la pression d'air comprimé imposée au piston. . . . .   | 182 |
| IV.7   | Photo des poudres produites en continu avec injection d'air chaud et CO <sub>2</sub> solubilisé.. . . .  | 183 |
| IV.8   | Photos des poudres obtenues lors de la coinjection avec air-chaud et CO <sub>2</sub> en excès. (a) grosses particules, (b) particules fines. . . . .                         | 184 |
| 1      | Signal modulée de la fusion du PA 11 . . . . .   | 216 |
| 2      | Palier isotherme à 220°C en DSC . . . . .  | 216 |
| 3      | Isotherme de sorption et désorption du BMFO à 25°C. . . . .  | 217 |
| 4      | Cinétique d'absorption du BMFO à 65 % d'HR à 25°C. . . . .   | 217 |
| 5      | Cinétique d'absorption du PA 11 à 65 % d'HR à 20°C, Arkema <sup>®</sup> . . . . .  | 217 |
| 6      | Évolution de la masse volumique du mélange PEG/CO <sub>2</sub> à l'équilibre en fonction de la solubilité. . . . .   | 220 |
| 7      | Schéma du montage du mélangeur statique . . . . .  | 233 |
| 8      | Granulométrie du TiO <sub>2</sub> réalisé au granulomètre laser (Mastersizer, Malvern). . . . .  | 234 |
| 9      | Schéma de la cellule de tribo-électrification . . . . .  | 235 |
| 10     | Cinétiques de tribo-électrification pour une humidité relative de 30 % . . . . .   | 235 |
| 11     | Spectre du PA solide pur . . . . .   | 237 |
| 12     | Spectre du TiO <sub>2</sub> pur . . . . .  | 237 |



# Liste des tableaux

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| I.1   | Classification des polymères bio-sourcés et/ou biodégradable . . . . .   | 26  |
| I.2   | Quelques valeurs d'énergie d'activation des polymères fondus <sup>[12]</sup> . . . . .   | 38  |
| I.3   | propriétés physique des fluides supercritiques . . . . .   | 43  |
| I.4   | Coordonnées critiques de quelques fluides supercritiques. . . . .  | 44  |
| I.5   | Solubilité du CO <sub>2</sub> dans des polymères classiques . . . . .  | 45  |
| I.6   | Constantes $k_H(0)$ et $\Delta H_{sol}$ pour la constante de Henry dans des polymères clas-<br>siques <sup>[39]</sup> . . . . .              | 48  |
| I.7   | Coefficients de diffusion du CO <sub>2</sub> dans les polymères aux alentours de 200 bars .  | 58  |
| I.8   | Valeurs caractéristiques du coefficient de frottement polymère/acier <sup>[94]</sup> . . . . .   | 63  |
| I.9   | Comparaison des configurations monovis et bi-vis <sup>[5]</sup> . . . . .  | 72  |
| I.10  | Principales caractéristiques fonctionnelles des extrudeuses bi-vis <sup>[97]</sup> . . . . .   | 73  |
| I.11  | Récapitulatif des montages de PGSS sur des polymères utilisés dans la littérature.   | 83  |
| I.12  | Récapitulatif des procédés PGSS sur des polymères utilisés dans la littérature. .  | 84  |
| I.13  | Influence de la température et de la pression sur la morphologie des particules et<br>la distribution de taille de particules (DTP). . . . . | 90  |
| II.1  | Comparaison de l'absorption d'eau du PA 11 et du PA 6 <sup>[166]</sup> . . . . .   | 97  |
| II.2  | Formes cristallographiques du PA 11 en fonction des conditions de température et<br>de pression. . . . .                                     | 99  |
| II.3  | Résultats de DSC du PA 11 . . . . .  | 100 |
| II.4  | Comparaison des valeurs caractéristiques du thermogramme du polyamide 11 en<br>fonction de la forme de l'échantillon. . . . .                | 101 |
| II.5  | Comparaison des valeurs caractéristiques du thermogramme du polyamide 11 en<br>fonction du séchage. . . . .                                  | 101 |
| II.6  | Position des pics principaux du PA 11 à différentes températures . . . . .   | 103 |
| II.7  | Résultats de mesure de Cp avec la DSC modulée du PA 11 . . . . .   | 105 |
| II.8  | Comparaison des différents cisaillements rencontrés dans l'extrudeuse . . . . .  | 108 |
| II.9  | Évaluation du modèle de mélange idéal sur le binaire CO <sub>2</sub> /PEG 400. . . . .   | 123 |
| II.10 | Comparaison des coefficients de diffusion et des expansions du mélange PEG 400-<br>CO <sub>2</sub> selon les différents modèles. . . . .     | 128 |
| II.11 | Valeurs pour l'équation de Sanchez-Lacombe . . . . .   | 134 |
| II.12 | Évolution des paramètres binaires d'interaction avec la température pour chaque<br>règle de mélange. . . . .                                 | 135 |
| III.1 | Caractéristiques géométriques de l'extrudeuse . . . . .  | 141 |
| III.2 | Dimension générale des filières . . . . .  | 141 |
| III.3 | Dimension du capillaire (partie D) des différentes filières . . . . .  | 142 |
| III.4 | Caractéristiques de l'extrusion du PA 11 dans la zone de convoyage solide. . . .   | 146 |
| III.5 | Caractéristiques de l'extrusion du PA 11 dans la zone de fusion . . . . .  | 147 |
| III.6 | Répétabilité du taux de remplissage ( $\tau_r$ ) à 220 °C sur du BMFO. . . . .   | 148 |
| III.7 | Comparaison des débits de cisaillement théoriques et expérimentaux de l'extru-<br>deuse. . . . .   | 151 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| III.8  | Comparaison des paramètres géométriques expérimentaux et théoriques de la loi de Maddock. . . . .                   | 151 |
| III.9  | Modèles de DTS avec dispersion axiale. . . . .  | 158 |
| III.10 | Conditions d'injection de l'étude de l'influence de la masse totale de l'injection.                                 | 161 |
| III.11 | Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence de la masse totale d'injection.                                 | 162 |
| III.12 | Conditions d'injection de l'étude de l'influence du ratio de $TiO_2$ . . . . .                                      | 162 |
| III.13 | Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence de la masse de $TiO_2$ injectée..                               | 163 |
| III.14 | Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence de vitesse de vis sur la DTS. .                                 | 164 |
| III.15 | Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence du mélangeur sur la DTS . .                                     | 165 |
| III.16 | Tableau récapitulatif des résultats sur l'influence de $CO_2$ en présence du mélangeur statique sur la DTS. . . . . | 166 |
| III.17 | Paramètres expérimentaux fixés. . . . .   | 168 |
| III.18 | Conditions expérimentales mesurées. . . . .   | 168 |
| IV.1   | Résumé des essais de pulvérisation batch. . . . .   | 179 |
| IV.2   | Résumé des essais de pulvérisation en continu avec filière D500.. . . . .   | 181 |
| 1      | Temps de décroissance de charge pour une humidité relative de 30 %. . . . .   | 236 |
| 2      | Conditions expérimentales des essais de production de mousses . . . . .   | 238 |
| 3      | Essai 1 : Résultats des essais avec vis normale. . . . .  | 239 |
| 3      | Essai 1 : Résultats des essais avec vis normale(suite). . . . .   | 240 |
| 4      | Essai 2 : Résultats des essais avec embout de mélange. . . . .  | 240 |
| 4      | Essai 2 : Résultats des essais avec embout de mélange (suite). . . . .  | 241 |
| 4      | Essai 2 : Résultats des essais avec embout de mélange (suite). . . . .  | 242 |
| 5      | Essai 3 : Résultats des essais avec vis normale. et mélangeur statique . . . .                                      | 242 |
| 5      | Essai 3 : Résultats des essais avec vis normale et mélangeur statique (suite).. .                                   | 243 |

# Annexes



# A DSC (Calorimétrie différentielle)

## Théorie

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de visualiser les transitions thermiques d'un composé (cristallisation, fusion, vitrification ...). La DSC classique consiste à imposer la même température à un échantillon de référence et à l'échantillon analyser et à enregistrer la différence de flux de chaleur nécessaire. Cela permet de détecter les événements endothermiques, exothermiques ou qui modifient le  $C_p$  de l'échantillon. Une amélioration à cette technique a été développée, la DSC modulée. Dans un échantillon chauffé, le flux de chaleur possède deux composantes, présentées dans l'équation 1. La première composante est due à la capacité calorifique et est linéairement proportionnel à la vitesse de chauffe, la deuxième composante est une composante cinétique. La DSC modulée permet de déconvoluer ces deux flux. Le premier flux est alors appelé flux reversing et le second flux nonreversing. La DSC modulée impose une variation sinusoïdale de température par opposition à la variation linéaire de la DSC classique, comme l'indique les équations 2 et 3.

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (1)$$

DSC

$$T = T_0 + bt \quad (2)$$

$$dT/dt = b$$

DSC modulée

$$T = T_0 + bt + A \sin(\omega t) \quad (3)$$

$$\omega = 2\pi f = 2\pi/P$$

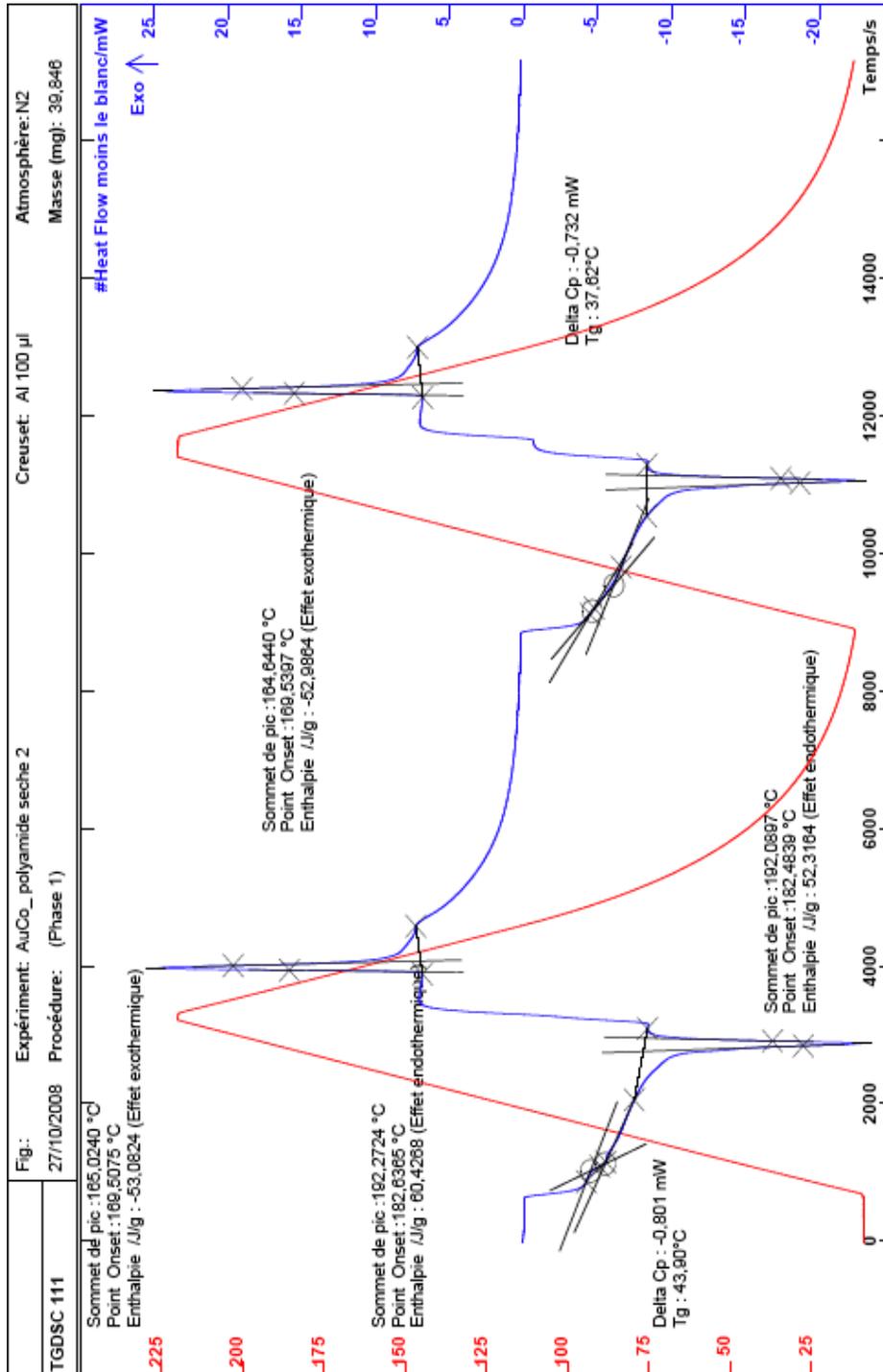
$$dT/dt = b + A\omega \cos(\omega t)$$

avec  $b$  la vitesse de chauffage moyenne,  $A$  l'amplitude de la modulation et  $P$  la période modulation.

# Thermogramme de référence

Appareil : TgDSC111, SETARAM

Programme : 0 à 220°C à 20°C/min, Tg mesurée par la méthode de la pente à mi-hauteur



## Tableau récapitulatif des essais

Appareil : TgDSC111, SETARAM ou DSC, Universal V4.4A TA Instrument

| échantillon   | Tg            |                                       |                          | endotherme          |                   | cycle 1                   |                     |                             |   | cycle 2      |                             |   |              |       |
|---|---------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------|---|--------------|-----------------------------|---|--------------|-------|
|   | m ech<br>(mg) | T°C<br>onset<br>in-<br>flexion<br>fin | $\Delta C_p$<br>J/(g.°C) | T °C<br>som-<br>met | $\Delta H$<br>J/g | Tf °C<br>onset            | $\Delta H_f$<br>J/g | Tf °C<br>som-<br>met<br>pic | T <sub>c</sub> °C<br>som-<br>met<br>pic | $\Delta H_c$ | Tf °C<br>som-<br>met<br>pic | T <sub>c</sub> °C<br>som-<br>met<br>pic | $\Delta H_c$ |       |
| poudre (SETARAM,<br>5°C/min, non<br>séché)                              | 40,236        | 43,9<br>(in-<br>flexion)              | 0,1208                   | -                   | -                 | 184,6                     | 51,8                | 194,6                       | 164,7                                   | 52,09        | 183,6                       | 192,7                                   | 164,4        | 51,73 |
| granulés<br>(SETARAM,<br>5°C/min, sec)                                  | 39,846        | 43,9<br>(in-<br>flexion)              | 0,2412                   | -                   | -                 | 182,6                     | 60,43               | 192,27                      | 165,0                                   | 53,08        | 182,5                       | 192,1                                   | 164,7        | 52,99 |
| granulés<br>(TA,10°C/min,sec)   | 7,274         |                                       |                          |                     |                   | 184,63                    | 50,54               | 191,77                      | 164,53                                  | 52,51        | 188,92                      | 190,06                                  | 164,1        | 51,12 |
| poudre<br>(TA,10°C/min,sec)   | 5,666         |                                       |                          |                     |                   | 181,97                    | 53,93               | 189,87                      | 165,03                                  | 50,73        | 189,26                      | 189,3                                   | 164,5        | 50,38 |
| 190°C-3H (TA)   | 5,5           | 63,1<br>64,2<br>64,3                  | 0,0578                   | 94,39               | 4,653             | pic de fusion pas terminé |                     |                             | 168,1                                   | 27,43        | 197,71                      | -                                       | 162,7        | 50,77 |
| 200°C-3H (TA)   | 5,57          |                                       |                          | 94,38               | 4,521             | 182,2                     | 50,49               | 190,1                       | 156,7                                   | 49,06        | 186,31                      | -                                       | 156,51       | 47,87 |
| 220°C-3H (TA)   | 7,115         | 46,4<br>48,4<br>50,9                  | 0,1212                   | 94,26               | 5,189             | 182,39                    | 51,29               | 190,9                       | 151,78                                  | 44,66        | 180,76                      | -                                       | 151,7        | 44,07 |
| 250°C-3H (TA)   | 5,98          |                                       |                          | 92,57               | 6,036             | 181,65                    | 54,6                | 189,88                      | 146,83                                  | 45,13        | 176,2                       | -                                       | 146,8        | 45,38 |
| 280°C-3H (TA)   | 5,4810        | 37,3<br>40,9<br>45,3                  | 0,1705                   | 92,8                | 7,371             | 181,8                     | 55,1                | 189,8                       | 150,8                                   | 44,54        | 189,8                       | -                                       | 150,8        | 44,10 |
| PA-090310 -<br>passage à 120°C /<br>1er cycle à 220°C<br>avec isotherme | 6,5180        |                                       |                          | 126,6               | 2,90              | 182,3                     | 51,43               | 190,9                       | 151,3                                   | 40,82        | 180,7                       | -                                       | 151,1        | 43,48 |
| PA-090310 cycles 3<br>et 4  |               |                                       |                          |                     |                   |                           |                     |                             |   |              | 180,7                       | -                                       | 151,1        | 43,48 |
| PA-NH modulée<br>(2°Cmin-40s- Heat<br>Only)                             | 7,3270        | 43,7<br>50,7<br>55,1                  | 0,22                     | -                   | -                 | 183,6                     | 53,99               | 191,4                       | 169,8                                   | 40,22        | 179,1                       | 187,5                                   | 164,4        | 40,47 |

# Validation de la méthode modulée

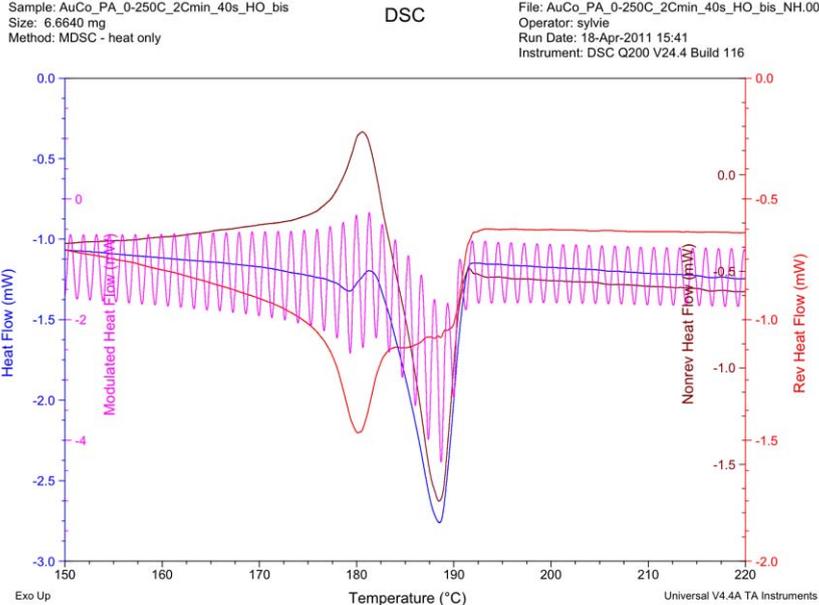


FIGURE 1 – Signal modulée de la fusion du PA 11

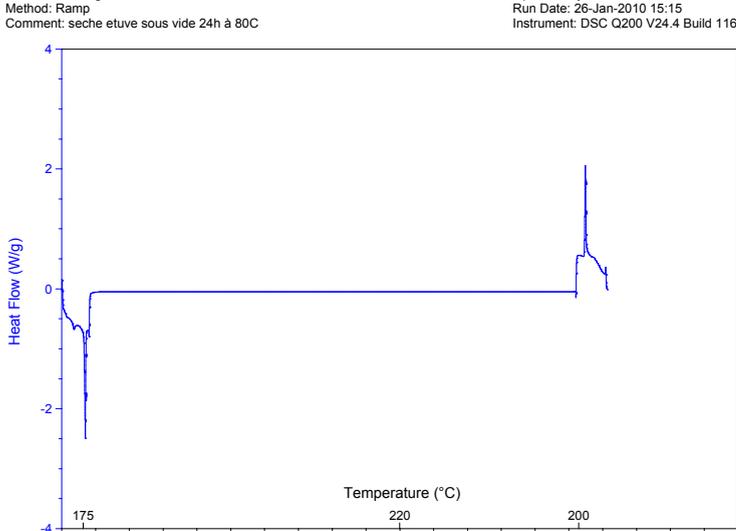


FIGURE 2 – Palier isotherme à 220°C en DSC

## B DVS (Isothermes de sorption)

Appareil : DVS, © Surface Measurement Systems Ltd UK 1996-2000  
Détection de l'équilibre : stabilité de la masse à  $5.10^{-6}$  g  
polymère en poudre à  $25,2^{\circ}\text{C}$

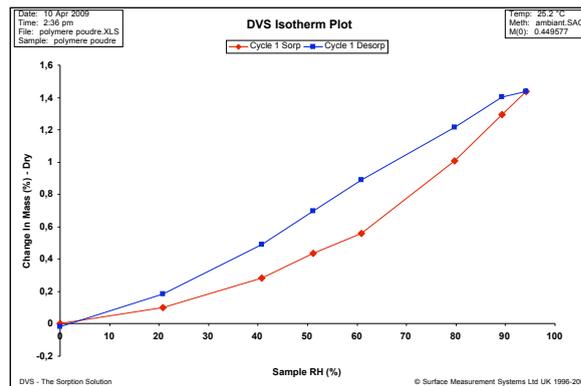


FIGURE 3 – Isotherme de sorption et désorption du BMFO à  $25^{\circ}\text{C}$ .

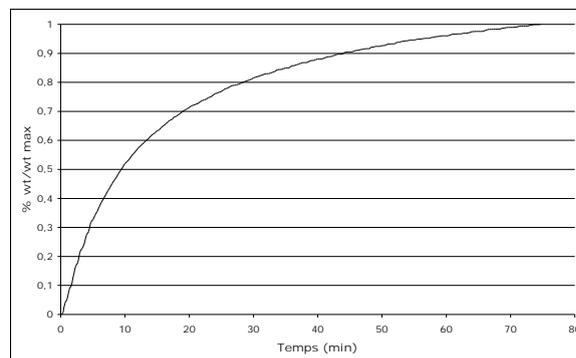


FIGURE 4 – Cinétique d'absorption du BMFO à 65 % d'HR à  $25^{\circ}\text{C}$ .

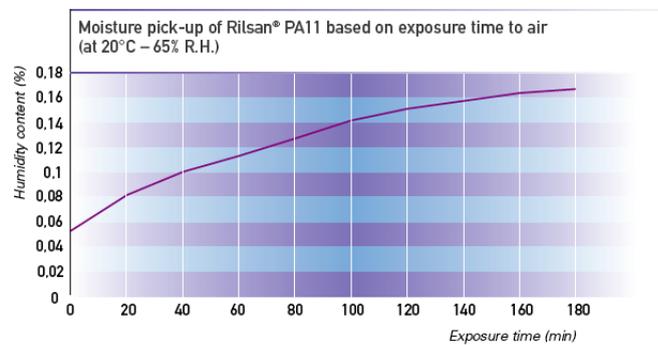


FIGURE 5 – Cinétique d'absorption du PA 11 à 65 % d'HR à  $20^{\circ}\text{C}$ , Arkema®.

## C Démonstration du modèle de diffusion du CO<sub>2</sub> dans un polymère avec hauteur variable résolu sous Comsol

=====  
*modèle développé par J.J. Letourneau*  
 =====

Un polymère fondu placé dans un tube cylindrique ouvert est introduit dans une cellule sous pression et brusquement soumis à une pression constante de CO<sub>2</sub> supercritique. La solubilité du CO<sub>2</sub> supercritique est non négligeable dans la plupart des polymères, ainsi le CO<sub>2</sub> va, au cours du temps se dissoudre et diffuser à l'intérieur du volume cylindrique de polymère. Le polymère subit alors une expansion volumique importante et lente.

### C.1 Hypothèses du modèle

Dans toute la suite le polymère est considéré comme un corps pur (pas de distribution en fonction de la longueur de chaînes).

**H.1** polymère  $\equiv$  corps pur

D'autre part on considère que le polymère ne peut changer de phase et rejoindre le CO<sub>2</sub> supercritique (la tension de vapeur des polymères est très faible et leur solubilité dans le CO<sub>2</sub> supercritique aussi).

**H.2** La phase CO<sub>2</sub> supercritique reste pure

Le polymère et le CO<sub>2</sub> supercritique sont supposés être initialement à la même température et la même pression. De plus on néglige toute variation d'énergie et donc de température due à la dissolution du CO<sub>2</sub> dans le polymère. Pour le cas étudié on admet donc la constance de  $T$  et de  $P$  :

**H.3** L'enthalpie de mélange est supposé nulle.

**H.4**  $T$  constant dans tout le système  $\forall t$ .

**H.5**  $P$  constant dans tout le système  $\forall t$ .

### C.2 Géométrie :

On néglige tout effet de bord dans le volume de polymère fondu (ou presque). En particulier on suppose qu'il n'y a aucun frottement sur les parois et on néglige aussi tout effet de tension interfaciale et en particulier, l'angle de contact polymère - verre - CO<sub>2</sub> est supposé constant et égal à  $\frac{\pi}{2}$ . Ainsi l'interface polymère - CO<sub>2</sub> est parfaitement plan :

**H.6** Interface polymère - CO<sub>2</sub> parfaitement plan.

Ainsi tout se passe comme si le système était infini dans le plan horizontal.

**H.7** Milieu supposé infini dans le plan horizontal.

Tant que la tension interfaciale reste faible, cette hypothèse est à peu près acceptable. Elle permet de se ramener à un **problème 1D**.

Dans la suite on appellera  $h(t)$  la hauteur de polymère. Cette hauteur varie entre  $h_0$  et  $h_\infty$ .

### C.3 Comportement du mélange :

#### C.3.1 Cas du volume d'excès nul

Pour information, on porte dans cette partie la loi de comportement que l'on obtient si l'on suppose qu'il n'y a aucun volume d'excès lors du mélange du polymère et du CO<sub>2</sub>. Il s'agit d'une hypothèse très simplificatrice, qui détermine complètement la loi de comportement du fluide. On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} &= \frac{V}{m} \\ &= \frac{1}{m} \left( n_c v_c^{(pur)} + n_p v_p^{(pur)} \right) \\ &= \frac{1}{m} \left( \frac{m_c v_c^{(pur)}}{M_c} + \frac{m_p v_p^{(pur)}}{M_p} \right) \\ &= \frac{\omega}{\rho_c^{(pur)}} + \frac{\omega_p}{\rho_p^{(pur)}} \end{aligned}$$

Finalement la loi de comportement  $\rho(T, P, \omega)$  d'un tel mélange est la suivante :

$$\rho = \left( \frac{\omega}{\rho_c^{(pur)}} + \frac{1 - \omega}{\rho_p^{(pur)}} \right)^{-1}$$

La fraction massique en CO<sub>2</sub> dans le polymère est initialement nulle et tend vers  $w_{eq}$ . Ainsi la masse volumique décroît de la valeur  $\rho_p$  à la valeur  $\rho_{eq}$  :

$$\rho_{eq} = \left( \frac{w_{eq}}{\rho_c^{(pur)}} + \frac{1 - w_{eq}}{\rho_p^{(pur)}} \right)^{-1}$$

Cependant, cette hypothèse induit une erreur importante dans le cas d'un système fortement non-idéal tel que le PEG-CO<sub>2</sub>.

#### C.3.2 Cas du mélange réel

Des mesures expérimentales<sup>[79,181]</sup> de masse volumique du mélange saturé polymère-CO<sub>2</sub> et de fraction massique à l'équilibre en CO<sub>2</sub> ont donc été utilisées pour obtenir une loi de comportement du mélange. Dans le cas du PEG ces mesures sont présentées sur la figure 6.

Une loi linéaire simple a été utilisée :

$$\frac{1}{\rho_{eq}(T, P, w_{eq}(T, P))} = A(T) * w_{eq}(T, P) + B(T) \quad (4)$$

avec A et B les coefficients des droites qui dépendent de la température. Le paramètre  $B(T)$  doit s'approcher de  $\rho_p(T)$ .

La masse volumique du mélange dépend *a priori* de trois variables : la température, la pression et la composition de ce binaire (là on parle de mélange insaturé). On va supposer qu'à composition et température constantes, la pression n'a aucune influence sur la masse volumique :

$$\mathbf{H.8} \quad \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T,w} = 0$$

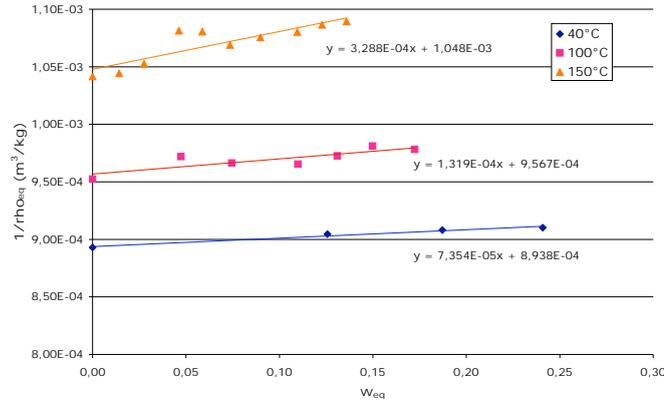


FIGURE 6 – Évolution de la masse volumique du mélange PEG/CO<sub>2</sub> à l'équilibre en fonction de la solubilité.

Soit  $(T, P, w)$  l'état du mélange considéré et soit  $P_{eq}$  la pression d'équilibre sur l'isotherme  $T$  correspondant à une fraction massique à saturation égale à  $w_{eq}$ . Cette pression est solution de :

$$w_{eq}(T, P_{eq}) = w \quad (5)$$

alors l'hypothèse **(H.8)** conduit à :

$$\rho(T, P, w) = \rho_{eq}(T, w) \quad (6)$$

Finalement, la loi de comportement du mélange est la suivante :

$$\frac{1}{\rho(T, P, w(T, P))} = A(T) * w(T, P) + B(T) \quad (7)$$

La fraction massique en CO<sub>2</sub> dans le polymère est initialement nulle et tend vers  $w_{eq}$ . Ainsi la masse volumique décroît de la valeur  $\rho_p(T)$  à la valeur  $\rho_{eq}(T, P)$  :

#### C.4 Bilans de matière :

La mise en place du modèle nécessite maintenant l'écriture des bilans de matière. Dans le cas d'un mélange de plusieurs constituants, il faut écrire le bilan de matière partiel sur chaque constituant. Le bilan de matière global, somme de tous les bilans de matière partiels, peut être substitué à l'un d'entre eux. Ici on est en présence d'un binaire, et on choisit d'écrire le bilan global et le bilan partiel sur le CO<sub>2</sub>. Ces deux bilans vont conduire aux équations aux dérivés partielles (EDP).

Le bilan de matière partiel (sans réaction chimique) s'exprime pour le constituant  $i$  sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \rho \omega_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \omega_i \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (8)$$

et le bilan global sous la forme :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \quad (9)$$

Développons le bilan sur  $i$  :

$$\rho_i = \rho \omega_i$$

ainsi :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho \omega_i}{\partial t} &= -\nabla \cdot \rho \omega_i \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{j}_i \\ \omega_i \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial \omega_i}{\partial t} &= -\omega_i \nabla \cdot \rho \mathbf{v} - \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \omega_i - \nabla \cdot \mathbf{j}_i \\ \omega_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} - \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \right) + \rho \frac{\partial \omega_i}{\partial t} &= -\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \omega_i - \nabla \cdot \mathbf{j}_i\end{aligned}$$

d'où la forme suivante du bilan matière partiel pour le constituant  $i$  :

$$\rho \frac{\partial \omega_i}{\partial t} = -\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \omega_i - \nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (10)$$

#### C.4.1 Bilan sur le CO<sub>2</sub> supercritique :

La phase restant pure (**H.2**), seule l'équation de continuité est retenue. De plus, il n'y a aucune variation de pression et de température dans le temps ou dans l'espace ;  $\rho$  est donc considéré comme constant et uniforme. Enfin comme le phénomène est lent et que l'on ne s'intéresse pas à la déformation de l'interface que l'on suppose plane et infinie, toute influence de la vitesse du CO<sub>2</sub> à la traversée de l'interface est sans objet.

#### C.4.2 Bilan sur le polymère :

La mise en mouvement par diffusion d'une espèce chimique dans une autre peut avoir de multiple origine. En effet, le flux de matière diffusif de l'espèce  $i$  consiste en la contribution d'effet thermique découlant d'un gradient de température et d'effets mécaniques dus à l'existence de gradient de pression (acoustique, onde de choc, ...), de gradient de concentration ou encore de forces volumiques extérieures, comme cela pourrait-être le cas avec la gravité artificielle lors d'une centrifugation. De façon générale, et en particulier pour le CO<sub>2</sub>, on décompose ce flux de la façon suivante :

$$\mathbf{j}_c = \mathbf{j}_c^{(x)} + \mathbf{j}_c^{(P)} + \mathbf{j}_c^{(g)} + \mathbf{j}_c^{(T)} \quad (11)$$

Dans notre cas on a bien sûr :  $\mathbf{j}_c^{(T)} = \mathbf{0}$ , du fait de l'hypothèse d'isothermicité (**H.4**). Il en va de même pour les contributions dues à la présence de gradient pression qui sont nulles ici (**H.5**). Enfin il n'y a pas d'actions extérieures influant sur le flux diffusif.

Ainsi, le seul terme restant en tant que contribution au flux de matière est le terme que l'on va qualifier de classique car il est toujours présent quand il y a mélange, dont le moteur est le gradient de concentration. Pour le binaire considéré il s'exprime sous forme massique pour l'espèce CO<sub>2</sub> dans le polymère par :

$$\mathbf{j}_c = -\frac{\rho M_p}{\bar{M}_{mel} RT} D w \left( \frac{\partial \mu_c}{\partial w} \right)_{T, P, \omega_p \neq c} \nabla w \quad (12)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le polymère,  $\mu_c$  est le potentiel chimique du CO<sub>2</sub> dans le mélange et  $\bar{M}_{mel}$  représente la masse molaire moyenne :

$$\frac{1}{\bar{M}_{mel}} = \frac{w}{M_c} + \frac{\omega_p}{M_p} \quad (13)$$

Une hypothèse supplémentaire est faite à ce stade. Le mélange est considéré comme une solution idéale de CO<sub>2</sub> dans le polymère :

**H.9** Comportement du mélange similaire à celui d'une **solution idéale**.

alors, on peut montrer que l'expression (12) se ramène à l'expression classique de la première loi de *Fick* (j'ai commencé la démonstration en annexe) :

$$\mathbf{j}_c = -\rho D \nabla w \quad (14)$$

expression dans laquelle le coefficient de diffusion  $D$  est indépendant de la composition.

### C.4.3 Conclusion sur les bilans matière :

Les bilans matières dans le mélange sont pour l'instant, aux vues des hypothèses et de la géométrie 1D du problème, les suivants :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial \rho v}{\partial z} \quad (15)$$

$$\rho \frac{\partial w}{\partial t} = -\rho v \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D \frac{\partial w}{\partial z} \right) \quad (16)$$

On dispose donc de 2 EDP pour 3 variables dépendantes :  $\rho(t, z)$ ,  $w(t, z)$  et  $v(t, z)$  et d'une loi de comportement  $\rho(w)$ . Le problème peut donc se résoudre en l'état, seules les conditions limites et conditions initiales sont encore à écrire.

### C.5 Bilan de quantité de mouvement :

L'équation de conservation de la quantité de mouvement dans le cas d'un mélange de plusieurs constituants prend la forme locale suivante :

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -[\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v}] + [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] - \nabla P + \left[ \begin{array}{c} \text{sommes des forces} \\ \text{extérieures par unité de} \\ \text{volume} \end{array} \right] \quad (17)$$

D'un point de vue mathématique, ce bilan apporte une EDP en une dimension de plus et une variable dépendante supplémentaire, la pression  $P(t, z)$ . Si des forces extérieures "importantes" agissaient sur le système, la prise en compte de cette EDP serait justifiée car le champs de vitesse en serait altéré. Par exemple, l'étude de l'expansion volumique en centrifugation pourrait justifier cet ajout. Ici ce n'est pas le cas. Reste le problème de la viscosité du mélange qui, évolue au cours du temps et peut modifier la vitesse d'expansion du mélange. L'hypothèse est faite que le temps caractéristique lié à la prise en compte de la viscosité ( $\tau_v$ ) est négligeable devant celui de l'expansion ( $\tau_e$ ) et celui de la diffusion ( $\tau_D$ ) :

$$\mathbf{H.10} \quad \tau_v = \frac{\rho h^2}{\eta} \ll \tau_e = \frac{h}{h'}$$

$$\mathbf{H.11} \quad \tau_v = \frac{\rho h^2}{\eta} \ll \tau_D = \frac{h^2}{D}$$

Le modèle peut alors s'affranchir du bilan quantité de mouvement.

### C.6 Conditions aux limites :

Le problème étant en une seule dimension, il n'y a que 2 frontières. Concernant la fraction massique de  $\text{CO}_2$ , elle est supposée constante et égale à  $w_{eq}$  à la surface du polymère :

$$\omega(t, h(t)) = w_{eq} \quad (18)$$

Le fond, en  $z = 0$ , est étanche. Le flux total est donc nul :

$$\rho w \mathbf{v} + \mathbf{j}_c = 0 \quad \text{en } z = 0 \quad (19)$$

comme de plus comme la vitesse du mélange  $y$  est nulle, cette condition se réduit à  $\mathbf{j}_c = 0$ , soit :

$$\frac{\partial w}{\partial z}(t, 0) = 0 \quad (20)$$

et :

$$v(t, 0) = 0 \quad (21)$$

La dernière condition limite manquante est celle sur la vitesse à la surface. C'est elle qui permet de prendre en compte l'évolution de la hauteur dans ce modèle. La seule quantité de matière qui se conserve dans le système est celle du polymère :

$$m_p(t) = m_p(0) = \int_{\Sigma} \rho(1 - w) dV \quad (22)$$

Ainsi sa variation temporelle est nulle :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\Sigma} \rho(1 - w) dV \right) \\ &= \int_{\Sigma} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial \rho w}{\partial t} \right) dV + \rho(t, h) (1 - \omega(t, h)) h'(t) S \\ &= \int_{\Sigma} (-\nabla \cdot \rho \mathbf{v} + \nabla \cdot \rho w \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{j}_c) dV + \rho_{eq} (1 - \omega_{eq}) h'(t) S \\ &= \int_{\partial \Sigma} (-\rho \mathbf{v} + \rho w \mathbf{v} + \mathbf{j}_c) \cdot \vec{n} dS + \rho_{eq} (1 - \omega_{eq}) h'(t) S \\ &= [-\rho v + \rho w v + j_c]_{z=h} S + \rho_{eq} (1 - \omega_{eq}) h'(t) S \\ &= -\rho_{eq} v(t, h) S + \rho_{eq} \omega_{eq} v(t, h) S - \rho_{eq} D \frac{\partial w}{\partial z}(t, h) S + \rho_{eq} (1 - \omega_{eq}) h'(t) S \end{aligned}$$

Ainsi :

$$(1 - \omega_{eq}) (h'(t) - v(t, h)) - D \frac{\partial w}{\partial z}(t, h) = 0 \quad (23)$$

et finalement la dernière condition frontière prend la forme suivante :

$$v(t, h) = h'(t) + \frac{D}{1 - \omega_{eq}} \frac{\partial w}{\partial z}(t, h) \quad (24)$$

L'ensemble des équations et conditions est résumé dans l'encadré suivant.

### C.7 Le problème dans sa deuxième forme avec équations découplées

Nous disposons donc 2 EDP pour 3 variables dépendantes :  $\rho(t, z)$ ,  $w(t, z)$  et  $v(t, z)$  et une loi de comportement  $\rho(w)$ . Comme  $\rho$  et  $\omega$  sont liés via l'équation de fermeture (ou loi de comportement (EOS), eq 27 ), il faut que  $v$  soit présent dans les variables du problème. D'autre part, il faudra que dans l'EDP associée à  $v$  n'apparaisse aucune dérivée temporelle sur  $w$  ou  $\rho$ . Nous choisissons de travailler avec  $v$  et  $\rho$  comme variables.

On peut faire plusieurs remarques :

| Géométrie                        | Régime                    | Variables dépendantes  |                         |
|----------------------------------|---------------------------|--|-------------------------|
| 1D variable<br>$z \in [0, h(t)]$ | transitoire<br>$t \geq 0$ | $(w(t, z) \text{ ou } \rho(t, z))$<br>$0 \leq w \leq w_{eq}$   | $v(t, z)$<br>$v \geq 0$ |
|                                  |                           | $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial \rho v}{\partial z}$   | EDP 1 (25)              |
|                                  |                           | $\rho \frac{\partial w}{\partial t} = -\rho v \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D \frac{\partial w}{\partial z} \right)$ | EDP 2 (26)              |
|                                  |                           | $\frac{1}{\rho(T, P, w(T, P))} = A(T) * w(T, P) + B(T)$  | EOS (27)                |
|                                  |                           | $\frac{\partial w}{\partial z}(t, 0) = 0 \quad \forall t \geq 0$   | cond. front. (28)       |
|                                  |                           | $w(t, h(t)) = w_{eq} \quad \forall t \geq 0$   | cond. front. (29)       |
|                                  |                           | $v(t, 0) = 0 \quad \forall t \geq 0$   | cond. front. (30)       |
|                                  |                           | $v(t, h) = h'(t) + \frac{D}{1 - w_{eq}} \frac{\partial w}{\partial z}(t, h) \quad \forall t \geq 0$  | cond. front. (31)       |
|                                  |                           | $w(0, z) = 0 \quad \forall z \in [0, h(0)[$  | cond. init. (32)        |
|                                  |                           | $v(0, z) = 0 \quad \forall z \in [0, h(0)[$  | cond. init. (33)        |

### PB 1 – Le problème dans sa forme initiale

- Comme on l’a dit précédemment on aurait pu choisir le couple  $w, v$  comme variables dépendantes ;
  - Il risque d’y avoir un problème sur la valeur initiale de la dérivée spatiale de  $w$ . En effet, elle est infinie par construction puisque  $w$  est nul partout sauf en  $z = h(0)$ .
  - Enfin, on peut remarquer qu’aucune dérivée temporelle de  $v$  n’apparaît dans les EDP du problème. C’est normal puisque le bilan de quantité de mouvement n’y figure pas.
- La suite va consister à réécrire les équations afin de faciliter leur résolution par Comsol. La première étape est de découpler les équations afin de travailler uniquement avec les variables choisies.

Si on différencie l’EOS, on obtient :

$$-\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial z} = A \frac{\partial w}{\partial z} \quad (34)$$

L’EDP 1 peut être développée de la façon suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \frac{\partial v}{\partial z} - v \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (35)$$

L’EDP 2 peut ensuite être réécrite ainsi :

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial w}{\partial t} &= -\rho v \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D \frac{\partial w}{\partial z} \right) \\ \frac{-1}{A\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{v}{A\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{-D}{A\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial z} - \rho \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{D}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) &= 0\end{aligned}$$

(Cette équation est remplacée par la soustraction de l'équation 35 à cette équation.)

$$-\rho \frac{\partial v}{\partial z} - \rho \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{D}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) = 0$$

(L'intégration par rapport à z permet d'obtenir :)

$$v + \frac{D}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} = f(t)$$

À t fixé, cette fonction f(t) doit être la même quelque soit z. Or, en z = 0, la vitesse est nulle (30) et le flux de matière est nul (28). Donc la fonction f est identiquement nul. On a donc trouvé une intégrale première liant la vitesse et le flux de matière :

$$v = -\frac{D}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (36)$$

Il est d'ailleurs logique qu'une telle relation existe. En effet, dans un milieu qui n'est ni compressible ni visqueux, la vitesse à laquelle le CO<sub>2</sub> entre et diffuse dans le polymère agit directement sur son volume et donc sur la vitesse d'ascension du mélange. On peut donc maintenant substituer l'EDP 2 par cette intégrale première et réécrire l'EDP 1 en fonction de ρ seul en substituant la vitesse grâce à cette intégrale première.

On repart de la première EDP :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{\partial v \rho}{\partial z} \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial z} \left( -D \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \quad (\text{grâce à l'eq. (36)})\end{aligned}$$

et on obtient :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (37)$$

Le problème est maintenant découplé. Il reste à substituer w par ρ dans les conditions aux limites et initiales. Les équations (28) et (29) deviennent (40) et (41).

L'équation (31) est modifiée ainsi :

$$\begin{aligned}h'(t) &= v(t, h) - \frac{D}{1 - \omega_{eq}} \frac{\partial w}{\partial z}(t, h) \\ &= -\frac{D}{\rho(t, h)} \frac{\partial \rho}{\partial z}(t, h) + \frac{D}{1 - \omega_{eq}} \frac{1}{A\rho^2(t, h)} \frac{\partial \rho}{\partial z}(t, h) \quad (\text{grâce à l'eq. (36)}) \\ &= \frac{D}{\rho_{eq}} \frac{\partial \rho}{\partial z}(t, h) \left( -1 + \frac{1}{(1 - \omega_{eq})A\rho_{eq}} \right) \quad (\text{grâce à l'eq. (41)})\end{aligned}$$

On peut réécrire le problème dans sa deuxième forme comme présenté dans l'encart PB 2.

| Géométrie   | Régime                    | Variable dépendante                               |                     |      |
|---|---------------------------|---|---------------------|------|
| 1D variable<br>$z \in [0, h(t)]$  | transitoire<br>$t \geq 0$ | $\rho(t, z)$<br>$\rho_{eq} \leq \rho \leq \rho_p$ |                     |      |
| $\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}$   |                           |   | EDP 1               | (38) |
| $h'(t) = \frac{D}{\rho_{eq}} \frac{\partial \rho}{\partial z}(t, h) \left( -1 + \frac{1}{(1 - w_{eq}) A \rho_{eq}} \right)$ |                           |   | EDO dominant $h(t)$ | (39) |
| $\frac{\partial \rho}{\partial z}(t, 0) = 0 \quad \forall t \geq 0$   |                           |   | cond. lim.          | (40) |
| $\rho(t, h(t)) = \rho_{eq} \quad \forall t \geq 0$  |                           |   | cond. lim.          | (41) |
| $v(t, 0) = 0 \quad \forall t \geq 0$  |                           |   | cond. lim.          | (42) |
| $\rho(0, z) = \rho_p \quad \forall z \in [0, h(0)[$   |                           |   | cond. init.         | (43) |
| $v(0) = 0$  |                           |   | cond. init.         | (44) |
| $h(0) = h_0$  |                           |   | cond. init.         | (45) |

PB 2 – Le problème dans sa deuxième forme

### C.8 Adimensionnalisation du problème

Le problème va maintenant être adimensionné. On passe du quadruplet  $(t, z, \rho, h, v)$  à son homologue adimensionnel  $(\tilde{t}, \tilde{z}, \rho_{adim}, h_{adim}, V)$  de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{t} = \frac{t}{\tau_D} \\ \tilde{z} = \frac{z}{h_0} \\ \rho_{adim}(\tilde{t}, \tilde{z}) = \frac{\rho - \rho_{eq}}{\rho_p - \rho_{eq}} \\ h_{adim}(\tilde{t}) = \frac{h(\tilde{t})}{h_0} \\ V(\tilde{t}, \tilde{z}) = \frac{\tau_D}{h_0} v(t, z) \end{array} \right. \quad \text{avec : } \tau_D = \frac{h_0^2}{D} \quad (46)$$

Il a été choisi d'adimensionnaliser en restant dans l'espace en expansion. La simulation devra donc recourir à la technique du maillage déformé. Le problème se transforme tel que présenté dans l'encart PB 3.

Reste le problème de la dérivée spatiale de  $\rho_{adim}$  qui est infinie en  $\tilde{t} = 0$  et  $\tilde{z} = 1$  et qui pose un problème, en particulier pour l'EDO (48) pour la modélisation. Le plus simple est d'utiliser une fonction de *Heaviside*. Il faut faire porter cette fonction échelon sur la condition frontière (50) en la faisant passer de 0 à 1 en  $\tilde{t} = 0$ .

| Géométrie                         | Régime                            | Variable dépendante  |                                   |      |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|------|
| 1D variable<br>$\tilde{z} \geq 0$ | transitoire<br>$\tilde{t} \geq 0$ | $\rho_{adim}(\tilde{t}, \tilde{z})$<br>$0 \leq \rho_{adim} \leq 1$   |                                   |      |
|                                   |                                   | $\frac{\partial \rho_{adim}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 \rho_{adim}}{\partial \tilde{z}^2}$                                    | EDP 1                             | (47) |
|                                   |                                   | $\frac{\partial h_{adim}}{\partial \tilde{t}} = \tilde{K} \frac{\partial \rho_{adim}}{\partial \tilde{z}}(\tilde{t}, h_{adim}(\tilde{t}))$ | EDO donnant $h_{adim}(\tilde{t})$ | (48) |
|                                   |                                   | $\frac{\partial \rho_{adim}}{\partial \tilde{z}}(\tilde{t}, 0) = 0 \quad \forall \tilde{t} \geq 0$   | cond. lim.                        | (49) |
|                                   |                                   | $\rho_{adim}(\tilde{t}, h_{adim}(\tilde{t})) = 0 \quad \forall \tilde{t} \geq 0$   | cond. lim.                        | (50) |
|                                   |                                   | $v(\tilde{t}, 0) = 0$  | cond. lim.                        | (51) |
|                                   |                                   | $\rho_{adim}(0, \tilde{z}) = 1 \quad \forall \tilde{z} \in [0, 1[$   | cond. init.                       | (52) |
|                                   |                                   | $h_{adim}(0) = 1$  | cond. init.                       | (53) |
|                                   |                                   | $v(0, \tilde{z}) = 0$  | cond. init.                       | (54) |
| avec                              |                                   | $\tilde{K} = \frac{(\rho_p - \rho_{eq})}{\rho_{eq}} \left[ -1 + \frac{(Aw_{eq} + B)}{(1 - w_{eq})A} \right]$                               |                                   | (55) |

PB 3 – Le problème dans sa troisième forme

## D Programme de modélisation de la solubilité du CO<sub>2</sub> par l'équation de Sanchez-Lacombe développé sous Matlab

### D.1 Obtention des paramètres caractéristiques du CO<sub>2</sub> à partir des données densité de NIST

#### D.1.1 Programme principal

```

1 clear all
2 close all
3
4 global P T rhoexp r n rhoSL i MI R critt
5
6 %=====
7 % chargement des donnees experimentales.
8 %=====
9
10 A=load('rho200deg.txt');
11 B=load('rho202deg.txt');
12 C=load('rho205deg.txt');
13 D=load('rho210deg.txt');
14 E=load('rho215deg.txt');
15 F=load('rho218deg.txt');
16 G=load('rho220deg.txt');
17 H=load('rho225deg.txt');
18 I=load('rho230deg.txt');
19 T=[A(:,1); B(:,1); C(:,1); D(:,1); E(:,1); F(:,1); G(:,1); H(:,1); I(:,1)]+273;
    %en K

```

```

20 P=[A(:,2); B(:,2); C(:,2); D(:,2); E(:,2); F(:,2); G(:,2); H(:,2); I(:,2)].*1e5
    ; %
    en Pa
21 rhoexp=[A(:,3); B(:,3); C(:,3); D(:,3); E(:,3); F(:,3); G(:,3); H(:,3); I(:,3)
    ].*1e3; %passage de kg/m3 en
    g/m3;
22 n=length(T);
23
24 R=8.314; %J/mol/K
25 Ml=44; %g./mol
26
27 %=====
28 %donnees caracteristiques
29 %=====
30
31 Petoile0=464.2e6;
32 Tetoile0=328.1;
33 rhoetoile0=1.426e6;
34
35 Ptilde0=P./ Petoile0;
36 Ttilde0=T./ Tetoile0;
37 rhotilde0=rhoexp./ rhoetoile0;
38
39 V0=[Petoile0 Tetoile0 rhoetoile0];
40 Vmin=[300e6 200 9e5];
41 Vmax=[600e6 800 2e6];
42 %=====
43 %Resolution
44 %=====
45 crit=critSLCO2(V0);
46
47 options=optimset('TolFun',1e-10,'MaxFunEvals',500)
48 [V,resnorm,residual,exitflag,output]=lsqnonlin('critSLCO2',V0,Vmin,Vmax,options
    )
49
50 %=====
51 %Représentation graphique
52 %=====
53
54 plot(P,rhoexp,'o',P,rhoSL,'x')

```

### D.1.2 Fonction d'optimisation des paramètres caractéristiques (critSLCO2)

```

1 function critSLCO2=critSLCO2(V)
2
3 global P T i rhoexp Ptilde Ttilde n rhoSL Ml R r
4
5 %=====
6 %chargement des parametres caracteristiques
7 %=====
8 Petoile=V(1);
9 Tetoile=V(2);
10 rhoetoile=V(3);
11 r=Ml.* Petoile./(R.* Tetoile.* rhoetoile);
12
13 %=====
14 %adimensionnalisation
15 %=====
16
17 Ptilde=P./ Petoile;
18 Ttilde=T./ Tetoile;
19 rhotilde0=rhoexp./ rhoetoile;
20
21 %=====
22 %initialisation des variables
23 %=====

```

```

24 rhotilde=ones(1,n);
25 critSLCO2=ones(1,n);
26
27 %=====
28 %Resolution point par point
29 %=====
30 for i=1:n
31 rhotilde(i)=fzero('frhoSL2',rhotilde0(i));
32 rhoSL(i)=rhotilde(i).*rhoetoile;
33
34 %Definition du critere
35 critSLCO2(i)=(rhoSL(i)-rhoexp(i))^2;
36 end
37
38
39 end

```

### D.1.3 Calcul de la masse volumique à l'aide de l'équation de Sanchez-Lacombe (frhoSL2)

```

1 function frhoSL2=frhoSL2(rhotilde)
2 %equation de SL pour le calcul de rho
3 global Ptilde Ttilde r i
4
5 frhoSL2=rhotilde.*rhotilde+Ptilde(i)+Ttilde(i).*(log(1-rhotilde)+(1-1./r).*
   rhotilde);
6 end

```

## D.2 Calcul de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le PA 11 à partir de l'équation de Sanchez-Lacombe

### D.2.1 Programme principal d'optimisation du paramètre binaire

```

1 clear all
2 clf
3 global P T R Ptilde1 Ttilde1 rhotilde1 vtilde1 w1 rho1 r1 Petoile1 Tetoile1
   rhoetoile1 z1 vetoile1 epetoile1 M1
4 global r2 rho2 Petoile2 rhoetoile2 Tetoile2 vetoile2 epetoile2 M2
5 global rhoetoilemix vetoilemix Ptilde Ttilde rhotilde rho
6 global x1sol phi1 phi2 wmod wcor wexp
7 global flp flg critl Vex w fval
8 global i r X0 n M
9 %=====
10 %Chargement des données expérimentales
11 %=====
12 A=load('solub.txt');
13 n=size(A(:,1));
14 %1 à 5, 202 °C
15 %6 à 12 218 °C
16 %13 à 18 231 °C
17
18 %1 : CO2
19 %2 : PA
20 %P Pa
21 %T en K
22 %v* m3./mol
23 %rho g/m3
24
25 R=8.314; %J/mol/K
26 P=A(:,1).*1e5; %passage en Pa
27 T=A(:,2)+273; %passage en K
28 rho1=A(:,3).*1e3; %passage de kg/m3 en g/m3
29 rho2=A(:,4).*1e6; %passage de g/cm3 en g/m3
30 Gexp=A(:,7);

```

```

31
32 m0=A(:,6); % en g
33
34 %valeurs de solubilité expérimentales
35 w1=A(:,5);
36 w2=1-w1;
37
38 %=====
39 %Paramètres caractéristiques
40 %=====
41 %CO2
42 V=[3.465e+08,3.513e+02,1.268e+06]; %vient de l'optimisation /`a partir de Nist
43 Petoile1=V(1);
44 Tetoile1=V(2);
45 rhoetoile1=V(3); %g/m3
46 epetoile1=R*Tetoile1;
47 vetoile1=epetoile1/Petoile1;
48 M1=44; %g./mol
49 r1=M1.*Petoile1./(R.*Tetoile1.*rhoetoile1);
50
51 %PA
52 Petoile2=465.4e6;
53 Tetoile2=765;
54 rhoetoile2=1.0351e6;
55 epetoile2=R*Tetoile2;
56 vetoile2=epetoile2/Petoile2;
57 M2=45000; %g./mol
58 r2=M2.*Petoile2./(R.*Tetoile2.*rhoetoile2);
59
60 %=====
61 %Initialisation
62 %=====
63
64 rho=8.5e5.*ones(n(1),1);
65 phis01=0.01*ones(n(1),1);
66 rhotilde=0.01*ones(n(1),1);
67 crit1=ones(n(1),1);
68
69 nt=[1 19];
70 n1=[1 5];
71 n2=[6 13];
72 n3=[14 19];
73 lim1=n1;
74 lim2=n2;
75 lim3=n3;
76
77 k0=0.1; %valeur initiale du paramètre binaire
78 rhotilde0=0.85; %valeur initiale du de la masse volumique adimensionnelle
79 x10=0.02; %valeur initiale de la fraction molaire en CO2
80
81 X0=[atanh(2*rhotilde0-1); atanh(2*x10-1)]; %valeur initiale du changement de variable
82
83 %=====
84 %Résolution
85 %=====
86
87
88 options0=optimset('fminsearch');
89 options=optimset(options0,'Display','off','TolFun',1e-6);
90 [k,critglobal]=fminsearch(@(k)crit2(k,nt),k0,options) %minimisation du critère et
    résolution du système d'équations de Sanchez-Lacombe
91
92 MSD=sum((wmod-wcor)./wcor)./nt(2).*100 %calcul de la déviation standard
93
94 %exploitation des données calculées
95

```

```

96 solub=wmod./(1-wmod).*1e3; %mg/g
97 G=(rho2./rho.*(1+solub)-1)*1e-3*100;% gonflement en %
98 solubexp=wexp./(1-wexp).*1e3; %mg/g
99 solubcor=wcw./(1-wcor).*1e3; %mg/g
100 solubmod=wmod./(1-wmod).*1e3; %mg/g
101 V=m0./rho.*(1+solubcor*1e-3).*1e6; %cm3
102 Vexp=m0./rho2.*(1+Gexp/100).*1e6; %cm3
103 Videal=(m0./rho2+solubcor*1e-3.*m0./rho1).*1e6; %cm3
104 Vexces=(V-Videal)./(m0./rho1.*1e-6).*100; % en adimensionné par V0
105 Recap=[P T wmod solubmod wcor solubcor rho G Vexces];
106
107 %=====
108 %fitting par température
109 %=====
110
111 [k1,critere1,exitflag1]=fminsearch(@(k)crit2(k,n1)',k0,options)
112 [k2,critere2,exitflag2]=fminsearch(@(k)crit2(k,n2)',k0,options)
113 [k3,critere3,exitflag3]=fminsearch(@(k)crit2(k,n3)',k0,options)

```

## D.2.2 Calcul du critère et résolution de système de Sanchez-Lacombe

```

1 function crit=crit2(k,nexp)
2 global r wl rho wmod wcor wexp critl n X0 xlsol rhotilde vetoilemix
   rhoetoilemix
3 global r1 Petoile1 Tetoile1 rhoetoile1 vetoile1 phi1 M1 rho1
4 global r2 Petoile2 rhoetoile2 Tetoile2 vetoile2 i fval phi2 M2 rho2 M
5 global P T
6
7 %=====
8 %Resolution point par point avec le changement de variable
9 %=====
10
11 for i=nexp(1):nexp(2)
12     options0=optimset('fsolve');
13     options=optimset(options0,'Display','off','TolFun',1e-6);
14     [Sol,fval,exitflag]=fsolve(@(X)Syst(X,k,P,T,rho1,rho2),X0,options); %résolution
       du système d'équation de SL pour un k donné
15
16
17     rhotilde(i)=1/2*(1+tanh(Sol(1)));
18     xlsol(i,1)=1/2*(1+tanh(Sol(2)));
19     rhoetoilemix(i)=M./(r.*vetoilemix);
20     rho(i)=rhotilde(i).*rhoetoilemix(i);
21 end
22
23 %=====
24 %Calcul des valeurs reelles
25 %=====
26
27
28 x1=xlsol(nexp(1):nexp(2));
29 x2=1-x1;
30 wmod(nexp(1):nexp(2),1)=(1./(1+x2./x1.*M2./M1));
31 wexp(nexp(1):nexp(2),1)=wl(nexp(1):nexp(2));
32
33
34 rho1temp=rho1(nexp(1):nexp(2));
35 rho2temp=rho2(nexp(1):nexp(2));
36 rhotemp=rho(nexp(1):nexp(2));
37
38 wcor(nexp(1):nexp(2),1)=wexp(nexp(1):nexp(2))+rho1temp.*(1./rhotemp-1./rho2temp
   ); %calcul de la solubilité exp
   corrigée
39 %=====
40 %Calcul du critere
41 %=====

```

```

42
43 crit1(nexp(1):nexp(2))=(wmod(nexp(1):nexp(2))-wcor(nexp(1):nexp(2))).^2; %calcul
    des écarts aux carrés
44 crit=sum(crit1(nexp(1):nexp(2))); %calcul du critère (somme des écarts aux carrés)
45 end

```

### D.2.3 Système d'équation et règles de mélange de Sanchez-Lacombe

```

1  function [F]=Syst(X,k,P,T,rho1 ,rho2)
2
3  global i r R flp flg X0 M
4  global w1 r1 epetoile1 Petoile1 Tetoile1 rhoetoile1 vetoile1 Ptilde1 Ttilde1
    rhotilde1 vtilde1 z1 phil M1
5  global r2 epetoile2 Petoile2 Tetoile2 rhoetoile2 vetoile2 vetoilemix phi2
    M2
6
7  %changement de variable pour borner entre 0 et 1
8  rhotilde=1/2*(1+tanh(X(1)));
9  x1=1/2*(1+tanh(X(2)));
10
11 %=====
12 %regles de melange
13 %=====
14 x2=1-x1;
15 r=x1*r1+x2*r2;
16 M=x1*M1+x2*M2;
17 phil=x1*r1/r;
18 phi2=x2*r2/r;
19
20 vetoilemix=phil.*vetoile1+phi2.*vetoile2;
21 epetoile12=(1-k).*sqrt(epetoile1.*epetoile2);
22 epetoilemix=phil.*phil.*epetoile1+phi2.*phi2.*epetoile2+2.*phil.*phi2.*
    epetoile12;
23
24 %=====
25 %adimensionnalisation
26 %=====
27 Ptilde1=P./Petoile1;
28 Ttilde1=(T)./Tetoile1;
29 rhotilde1=rho1./rhoetoile1;
30 vtilde1=1./rhotilde1;
31 z1=Ptilde1.*vtilde1.*r1./Ttilde1;
32
33 Ptilde2=P./Petoile2;
34 Ttilde2=(T)./Tetoile2;
35 rhotilde2=rho2./rhoetoile2;
36 vtilde2=1./rhotilde2;
37
38 Ptilde=P(i).*vetoilemix./epetoilemix;
39 Ttilde=R.*T(i)./epetoilemix;
40 vtilde=1./rhotilde;
41
42
43 %Equation de Sanchez Lacombe
44 F(1)=rhotilde.*rhotilde+Ptilde+Ttilde.*(log(1-rhotilde)+(1-1./r).*rhotilde);
45
46 %=====
47 %Calcul des fugacités
48 %=====
49 z=Ptilde.*vtilde.*r./Ttilde;
50
51 derv=1/vetoilemix*(r1*(-vetoilemix+vetoile1));
52 derep=1/epetoilemix*(2*r1*(-epetoilemix+phil*epetoile1+phi2*epetoile12));
53 lnflp(i)=(-log(z)+r1.*(-2.*rhotilde./Ttilde-log(1-rhotilde)))+(z-1)./r).*derv-
    rhotilde./Ttilde.*derep);
54

```

```

55 lnflg(i)=(-log(z1(i))+r1.*(-2.*rhotilde1(i)./Ttilde1(i)-log(1-rhotilde1(i)))));
56
57 flp(i)=lnflp(i)+log(x1);
58 flg(i)=lnflg(i);
59
60 %équation de l'égalité des fugacités
61 F(2)=f1p(i)-f1g(i);

```

## E Mélangeur statique

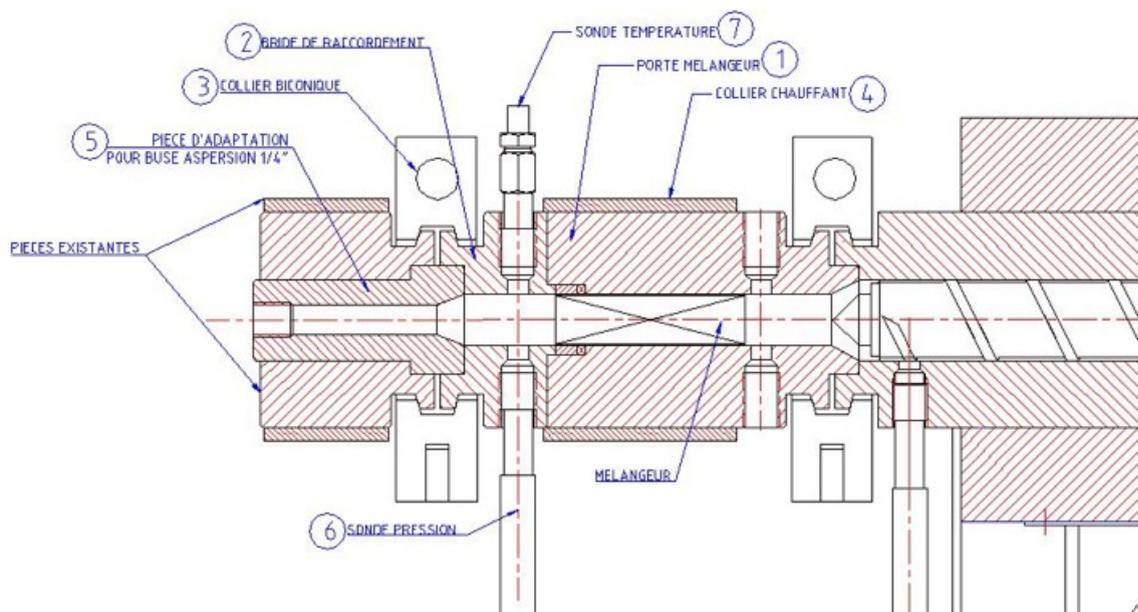


FIGURE 7 – Schéma du montage du mélangeur statique

# F DTS (Distribution des temps de séjour)

## F.1 Granulométrie du TiO<sub>2</sub>



**MASTERSIZER**



**Rapport d'analyse**

Mesuré le: lundi 20 juin 2011 14:19:47

Calculé le: lundi 20 juin 2011 14:19:48

Nom de l'échantillon: TiO<sub>2</sub>

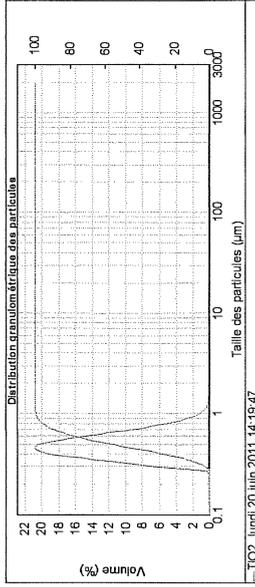
Référence de lot:

Mesuré par: accart

Particule: Titaneum Dioxide  
 Accessoires: Sirocco 2000 (A)  
 Indice de réfraction particule: 2.741  
 Absorption: 0.1  
 Dispersant : Dispersion sèche  
 Gamme: 0.020 à 2000.0... µm  
 Indice de réfraction dispersant: 1.000

Concentration: 0.0000 %/d Moyenne en volume D(4.3): 0.513 µm Surface spécifique: 12.6 m<sup>2</sup>/g  
 Span (10% - 90%): 0.796 Moyenne en surface D(3.2): 0.475 µm Uniformité: 0.243

Type de distribution: Volume  
 d(0.1): 0.347 µm d(0.5): 0.484 µm d(0.9): 0.719 µm



TiO<sub>2</sub>, lundi 20 juin 2011 14:19:47

| Taille des particules (µm) | Volume (%) |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0.1                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.2                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.3                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.4                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.5                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.6                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.8                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1.2                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1.5                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 2.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 3.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 4.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 5.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 6.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 8.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 10.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 15.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 20.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 30.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 40.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 50.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 60.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 80.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 100.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 150.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 200.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 300.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 400.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 500.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 600.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 800.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1000.0                     | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1500.0                     | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 2000.0                     | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 3000.0                     | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |

Notes de l'opérateur: dispersion dans air 3 b

Malvern Instruments Ltd  
 Malvern, UK  
 Nom de fichier: majun2011.msa  
 Numéro d'enregistrement: 12



**MASTERSIZER**



**Rapport d'analyse**

Mesuré le: lundi 20 juin 2011 14:19:44

Calculé le: lundi 20 juin 2011 14:19:44

Nom de l'échantillon: TiO<sub>2</sub>

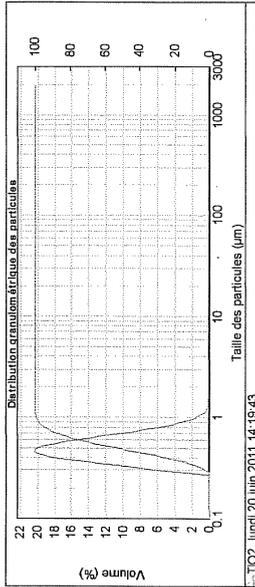
Référence de lot:

Mesuré par: accart

Particule: Titaneum Dioxide  
 Accessoires: Sirocco 2000 (A)  
 Indice de réfraction particule: 2.741  
 Absorption: 0.1  
 Dispersant : Dispersion sèche  
 Gamme: 0.020 à 2000.0... µm  
 Indice de réfraction dispersant: 1.000

Concentration: 0.0000 %/d Moyenne en volume D(4.3): 0.626 µm Surface spécifique: 12.4 m<sup>2</sup>/g  
 Span (10% - 90%): 0.796 Moyenne en surface D(3.2): 0.484 µm Uniformité: 0.249

Type de distribution: Volume  
 d(0.1): 0.351 µm d(0.5): 0.486 µm d(0.9): 0.740 µm



TiO<sub>2</sub>, lundi 20 juin 2011 14:19:43

| Taille des particules (µm) | Volume (%) |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0.1                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.2                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.3                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.4                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.5                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.6                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 0.8                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1.2                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1.5                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 2.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 3.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 4.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 5.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 6.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 8.0                        | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 10.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 15.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 20.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 30.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 40.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 50.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 60.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 80.0                       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 100.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 150.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 200.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 300.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 400.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 500.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 600.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 800.0                      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1000.0                     | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 1500.0                     | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 2000.0                     | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| 3000.0                     | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |

Notes de l'opérateur: dispersion dans air 3 b

Malvern Instruments Ltd  
 Malvern, UK  
 Nom de fichier: majun2011.msa  
 Numéro d'enregistrement: 11

FIGURE 8 – Granulométrie du TiO<sub>2</sub> réalisé au granulomètre laser (Mastersizer, Malvern)

## F.2 Caractérisation du mélange PA 11/ TiO<sub>2</sub> par étude électrostatique

Afin d'évaluer l'efficacité de l'enrobage du TiO<sub>2</sub> en surface des granulés de polyamide, une étude triboélectrique a été menée. Les produits purs puis un mélange contenant 0,5 % massique de stéarate de magnésium sont analysés. Les expériences ont été réalisées dans les conditions contrôlées de température et d'humidité relatives : de l'ordre de 21°C et à des humidités relatives de l'ordre de 30 %.

### Cinétiques de tribo-électrification

Une masse connue de chaque produit est introduite dans un récipient cylindrique (acier inox) isolé de la terre (schématisé sur la figure 9), mis en rotation (92 rotations par minute) pendant un temps donné. La charge acquise par le produit est mesurée à l'aide d'une cage de Faraday reliée à un électromètre.

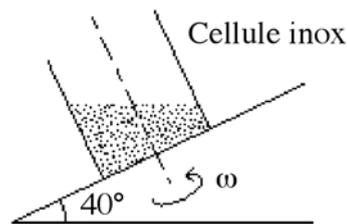


FIGURE 9 – Schéma de la cellule de tribo-électrification

Les charges massiques ainsi obtenues sont représentées sur la figure 10.

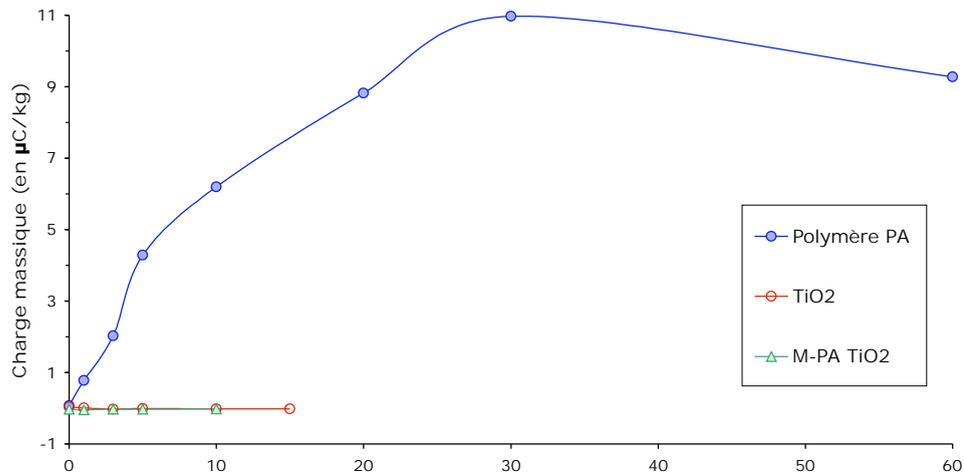


FIGURE 10 – Cinétiques de tribo-électrification pour une humidité relative de 30 %

Les charges initiales des produits ne sont pas nulles, le polymère, le TiO<sub>2</sub> et le mélange ont des charges initiales positives. Elles proviennent peut-être de manipulations antérieures aux expériences, ou peuvent être dues, tout simplement, à leur transvasement hors du récipient, dans lequel ils sont conditionnés, à la cellule utilisée puis vers la cage de Faraday, pour effectuer la mesure.

Le PA adhère rapidement aux parois de la cellule en inox et se charge positivement jusqu'à 10 μC/kg. Le TiO<sub>2</sub> ne se charge que très peu et négativement de l'ordre de -0,01 μC/kg. Le mélange se comporte comme le TiO<sub>2</sub> en ayant des mouvement type cascade<sup>[195]</sup>. La

seule différence est que le mélange ne se charge que très peu tout comme le  $\text{TiO}_2$  (de l'ordre de  $-0,02 \mu\text{C}/\text{kg}$ ).

Ceci tend à confirmer que le traceur adhère bien au polymère puisque le mélange a des capacités d'échanges de charges moins importantes. Par contre, la qualité d'enrobage des traceurs sur les polymères ne peut pas être confirmée.

### Temps de décroissance de charge

Le temps de relaxation électrostatique des produits a été mesuré à l'aide d'un appareil de mesure de décroissance de charge (John Chubb Instruments 149). Les grains ou la poudre, déposée sur une plaque métallique reliée à la terre, est chargée par une décharge Corona d'environ  $-9 \text{ kV}$  puis son potentiel de surface est mesuré au cours du temps. Par convention, le temps de relaxation correspond au temps nécessaire pour que ce potentiel atteigne 36,8 % de sa valeur initiale. Les temps de décroissances de charge correspondant à ces expériences sont répertoriés dans le tableau 1.

Tableau 1 – Temps de décroissance de charge pour une humidité relative de 30 %

| échantillon    | temps de décroissance de charge |
|----------------|---------------------------------|
| PA             | 23 min                          |
| $\text{TiO}_2$ | 33 ms                           |
| Mélange        | 166 ms                          |

Tout d'abord, il est à noter que tous les échantillons ne prennent pas les mêmes quantités du potentiel électrique délivré initialement (environ 1/4 pour le PA, 1/30 pour le mélange et un peu plus de 1/100 pour le  $\text{TiO}_2$ ). Étant donné les caractères très différents du polymère par rapport au traceur qui sont respectivement isolant et très conducteur, on peut assez facilement voir l'impact de l'ajout du traceur au sein du polymère. Il semble que le traceur enrobe bien la surface des grains de PA en faisant chuter radicalement le potentiel pris  $-340 \text{ V}$  par rapport à  $-1800 \text{ V}$ . De même, le  $\text{TiO}_2$  joue parfaitement son rôle de conducteur puisque le temps de relaxation passe de plus de 20 minutes à 160 ms.

F.3 Spectres Raman du PA 11 et TiO<sub>2</sub> purs

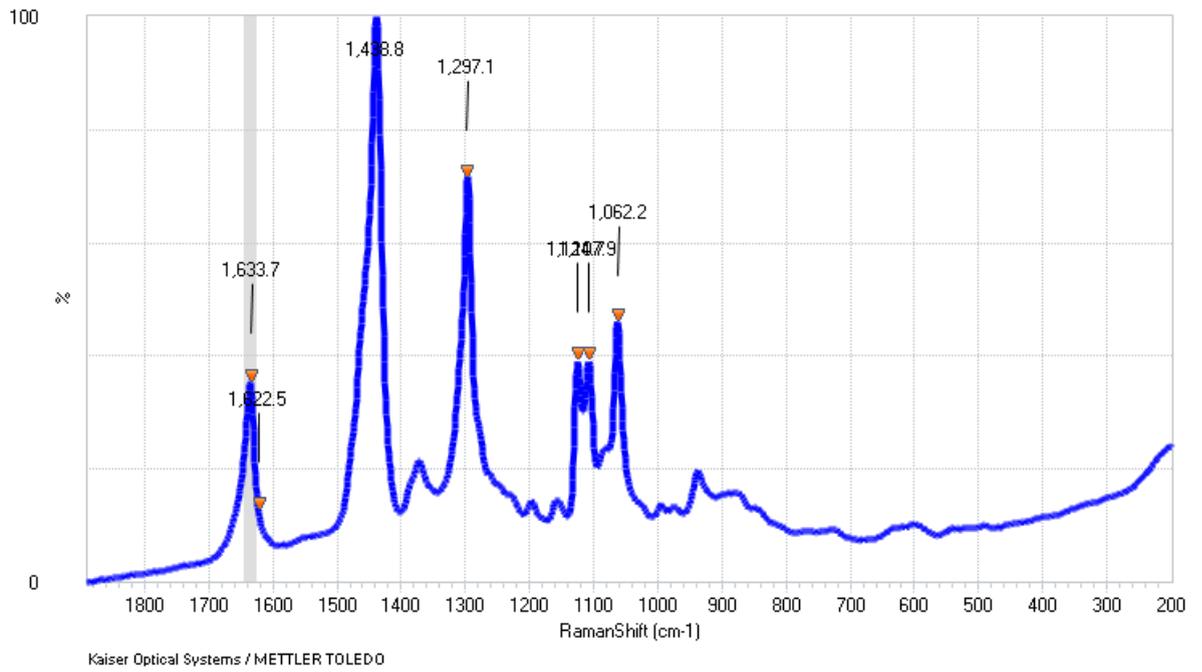


FIGURE 11 – Spectre du PA solide pur

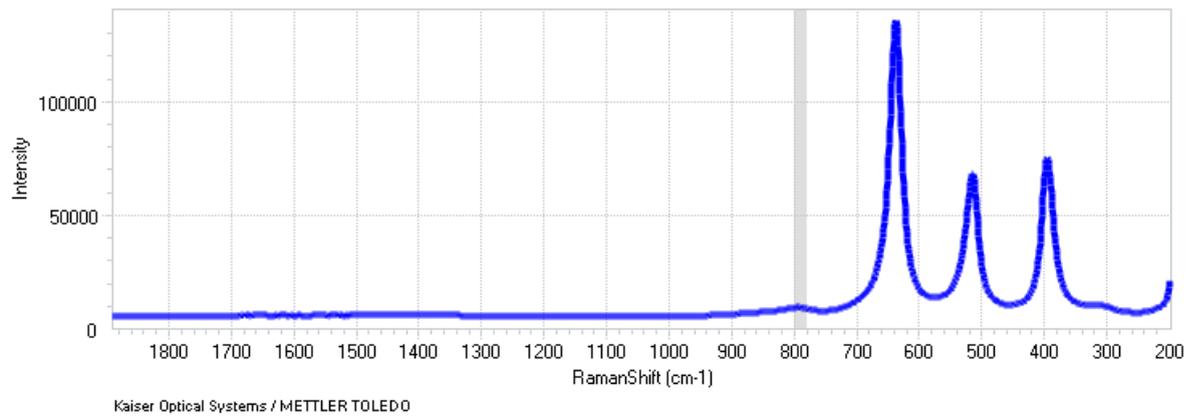


FIGURE 12 – Spectre du TiO<sub>2</sub> pur

## G Récapitulatifs des essais de production de mousses

|                | P1  | P2  | P3  | P4  | T matière | w     | w/weq <sub>1</sub> | w/weq <sub>2</sub> | w/weq <sub>3</sub> | w/weq <sub>4</sub> | rho CO <sub>2</sub> en P <sub>1</sub> | rho CO <sub>2</sub> en P <sub>2</sub> | rho CO <sub>2</sub> en P <sub>3</sub> | rho CO <sub>2</sub> en P <sub>4</sub> |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                | bar | bar | bar | bar | °C        |       |                    |                    |                    |                    | kg/m <sup>3</sup>                     | kg/m <sup>3</sup>                     | kg/m <sup>3</sup>                     | kg/m <sup>3</sup>                     |
| <b>Essai 1</b> |     |     |     |     |           |       |                    |                    |                    |                    |                                       |                                       |                                       |                                       |
| 1              | 66  | 65  | 60  | -   | 161       | 0,009 | 0,24               | 0,24               | 0,26               | -                  | 88,68                                 | 87,22                                 | 79,95                                 | -                                     |
| 2              | 68  | 69  | 52  | -   | 172       | 0,018 | 0,46               | 0,45               | 0,60               | -                  | 88,38                                 | 89,79                                 | 66,28                                 | -                                     |
| 3              | 72  | 73  | 50  | -   | 175       | 0,029 | 0,71               | 0,70               | 1,03               | -                  | 93,13                                 | 94,53                                 | 63,01                                 | -                                     |
| 4              | 73  | 75  | 51  | -   | 175       | 0,033 | 0,80               | 0,78               | 1,14               | -                  | 94,53                                 | 97,33                                 | 64,35                                 | -                                     |
| 5              | 82  | 84  | 50  | -   | 175       | 0,048 | 1,03               | 1,00               | 1,68               | -                  | 107,24                                | 110,10                                | 63,01                                 | -                                     |
| 6              | 74  | 76  | 58  | -   | 175       | 0,047 | 1,10               | 1,07               | 1,40               | -                  | 95,93                                 | 98,74                                 | 73,81                                 | -                                     |
| 7              | 84  | 85  | 49  | -   | 175       | 0,062 | 1,29               | 1,27               | 2,18               | -                  | 110,10                                | 111,53                                | 61,68                                 | -                                     |
| 8              | 84  | 85  | 49  | -   | 175       | 0,064 | 1,34               | 1,33               | 2,28               | -                  | 110,10                                | 111,53                                | 61,68                                 | -                                     |
| 9              | 84  | 85  | 49  | -   | 175       | 0,062 | 1,29               | 1,27               | 2,18               | -                  | 110,10                                | 111,53                                | 61,68                                 | -                                     |
| 10             | 84  | 85  | 49  | -   | 175       | 0,070 | 1,45               | 1,44               | 2,46               | -                  | 110,10                                | 111,53                                | 61,68                                 | -                                     |
| <b>Essai 2</b> |     |     |     |     |           |       |                    |                    |                    |                    |                                       |                                       |                                       |                                       |
| 1              | 60  | 71  | 37  | -   | 176       | 0,018 | 0,52               | 0,45               | 0,85               | -                  | 76,30                                 | 91,44                                 | 45,76                                 | -                                     |
| 2              | 60  | 71  | 37  | -   | 176       | 0,015 | 0,44               | 0,38               | 0,72               | -                  | 76,30                                 | 91,44                                 | 45,76                                 | -                                     |
| 3              | 50  | 109 | 59  | -   | 176       | 0,031 | 1,06               | 0,50               | 0,91               | -                  | 62,83                                 | 145,97                                | 74,94                                 | -                                     |
| 4              | 51  | 104 | 55  | -   | 176       | 0,041 | 1,41               | 0,71               | 1,31               | -                  | 64,17                                 | 138,62                                | 69,53                                 | -                                     |
| 5              | 51  | 104 | 55  | -   | 176       | 0,051 | 1,74               | 0,88               | 1,63               | -                  | 64,17                                 | 138,62                                | 69,53                                 | -                                     |
| 6              | 50  | 108 | 59  | -   | 176       | 0,068 | 2,34               | 1,12               | 2,00               | -                  | 62,83                                 | 144,50                                | 74,94                                 | -                                     |
| 7              | 53  | 94  | 50  | -   | 176       | 0,070 | 2,30               | 1,33               | 2,45               | -                  | 66,84                                 | 124,07                                | 62,83                                 | -                                     |
| 8              | 59  | 106 | 59  | -   | 176       | 0,083 | 2,45               | 1,40               | 2,47               | -                  | 74,94                                 | 141,56                                | 74,94                                 | -                                     |
| 9              | 58  | 117 | 63  | -   | 176       | 0,095 | 2,86               | 1,47               | 2,65               | -                  | 73,59                                 | 157,81                                | 80,40                                 | -                                     |
| 10             | 65  | 123 | 67  | -   | 176       | 0,118 | 3,17               | 1,74               | 3,10               | -                  | 83,14                                 | 166,76                                | 85,90                                 | -                                     |
| 11             | 65  | 125 | 72  | -   | 176       | 0,147 | 3,93               | 2,13               | 3,59               | -                  | 83,14                                 | 169,75                                | 92,83                                 | -                                     |
| 12             | 72  | 108 | 60  | -   | 176       | 0,164 | 3,97               | 2,71               | 4,77               | -                  | 92,83                                 | 144,50                                | 76,30                                 | -                                     |
| 13             | 96  | 143 | 82  | -   | 176       | 0,176 | 3,25               | 2,27               | 3,80               | -                  | 126,97                                | 196,87                                | 106,89                                | -                                     |
| <b>Essai 3</b> |     |     |     |     |           |       |                    |                    |                    |                    |                                       |                                       |                                       |                                       |
| 1              | 43  | -   | 131 | 102 | 180       | 0,018 | 0,73               | -                  | 0,25               | 0,32               | 52,99                                 | -                                     | 176,01                                | 133,79                                |
| 2              | 56  | -   | 124 | 99  | 180       | 0,049 | 1,53               | -                  | 0,72               | 0,89               | 70,05                                 | -                                     | 165,72                                | 129,50                                |
| 3              | 55  | -   | 109 | 86  | 180       | 0,065 | 2,10               | -                  | 1,09               | 1,37               | 68,73                                 | -                                     | 143,87                                | 111,09                                |
| 4              | 57  | -   | 149 | 112 | 180       | 0,082 | 2,54               | -                  | 1,04               | 1,34               | 71,39                                 | -                                     | 202,64                                | 148,22                                |
| 5              | 38  | -   | 149 | 117 | 180       | 0,123 | 5,69               | -                  | 1,56               | 1,94               | 46,55                                 | -                                     | 202,64                                | 155,49                                |
| 6              | 56  | -   | 161 | 124 | 180       | 0,156 | 4,93               | -                  | 1,85               | 2,33               | 70,05                                 | -                                     | 220,47                                | 165,72                                |
| 7              | 70  | -   | 172 | 130 | 180       | 0,160 | 4,06               | -                  | 1,79               | 2,28               | 88,93                                 | -                                     | 236,82                                | 174,53                                |
| 8              | 70  | -   | 164 | 125 | 180       | 0,220 | 5,57               | -                  | 2,56               | 3,25               | 88,93                                 | -                                     | 224,93                                | 167,18                                |
| 9              | 73  | -   | 129 | 180 | 180       | 0,267 | 6,50               | -                  | 3,82               | 2,86               | 93,04                                 | -                                     | 173,06                                | 248,68                                |

Tableau 2 – Conditions expérimentales des essais de production de mousses

Tableau 3 – Essai 1 : Résultats des essais avec vis normale.

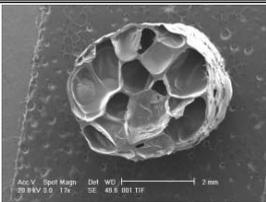
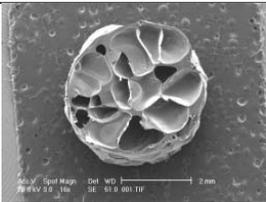
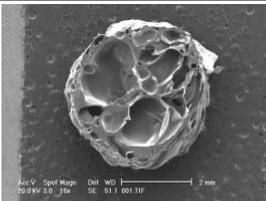
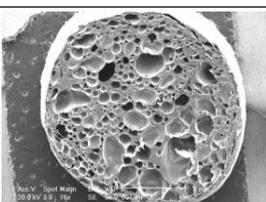
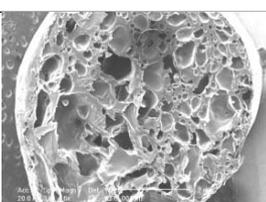
| N° ech | débit<br>CO <sub>2</sub> | fraction<br>massique | porosité<br>fermée | porosité<br>totale | photos MEB   | photos macro  |
|--------|--------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--|---|
|        | ml/min                   | % CO <sub>2</sub>    | hélium             | eau                | X 17- X15  |   |
| 1      | 0,3                      | 0,9%                 | 26,9%              | 84,4%              |    |    |
| 2      | 0,4                      | 1,8%                 | 26,2%              | 84,0%              |    |    |
| 3      | 0,5                      | 2,9%                 | 33,1%              | 82,9%              |   |   |
| 4      | 0,6                      | 3,3%                 | 43,6%              | 74,9%              |  |  |
| 5      | 0,7                      | 4,8%                 | 64,8%              | 73,8%              |  |  |
| 6      | 0,8                      | 4,7%                 | 60,8%              | 76,2%              |  |  |
| 7      | 1,0                      | 6,2%                 | 61,1%              | 71,8%              |  |  |

Tableau 3 – Essai 1 : Résultats des essais avec vis normale(suite).

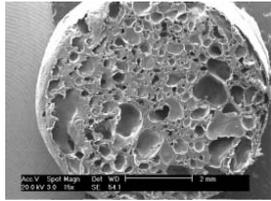
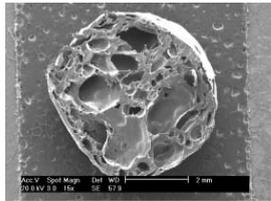
| N° ech | débit<br>CO <sub>2</sub> | fraction<br>massique<br>% CO <sub>2</sub> | porosité<br>fermée | porosité<br>totale | Photos MEB  | photos macro   |
|--------|--------------------------|---|--------------------|--------------------|---|--|
|        | ml/min                   |   | hélium             | eau                | X 17- X15   |  |
| 8      | 1,0                      | 6,4%                                      | 65,9%              | 71,6%              |   |   |
| 9      | 1,1                      | 6,2%                                      | 62,1%              | 74,1%              |   |   |
| 10     | 1,3                      | 7,0%                                      | 62,1%              | 70,7%              |  |  |

Tableau 4 – Essai 2 : Résultats des essais avec embout de mélange.

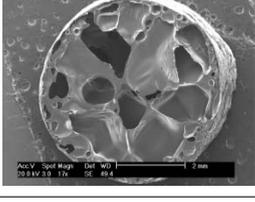
| échantillons | débit<br>CO <sub>2</sub> | fraction<br>massique<br>% CO <sub>2</sub> | porosité<br>fermée | porosité<br>totale | photos MEB   | photos macro  |
|--------------|--------------------------|---|--------------------|--------------------|--|---|
|              | ml/min                   |   | hélium             | eau                | X 17- X15  |   |
| 1            | 0,2                      | 1,8%                                      | 33%                | 82%                |  |  |
| 2            | 0,2                      | 1,5%                                      | 41%                | 84%                |  |  |
| 3            | 0,5                      | 3,1%                                      | 32%                | 84%                |  |  |

Tableau 4 – Essai 2 : Résultats des essais avec embout de mélange (suite).

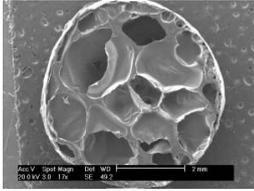
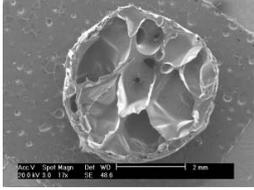
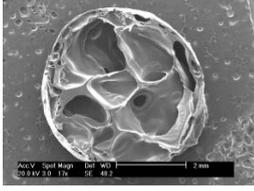
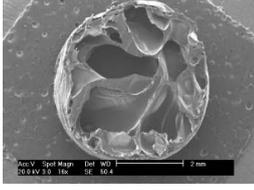
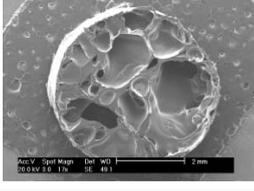
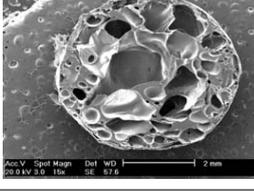
| échantillons | débit<br>CO <sub>2</sub><br>ml/min | fraction<br>massique<br>% CO <sub>2</sub> | porosité<br>fermée<br>hélium | porosité<br>totale<br>eau | Photos MEB   | photos macro  |
|--------------|------------------------------------|---|------------------------------|---------------------------|--|---|
|              |                                    |   |                              |                           | X 17- X15  |   |
| 4            | 0,7                                | 4,1%                                      | 38%                          | 85%                       |    |    |
| 5            | 0,9                                | 5,1%                                      | 24%                          | 83%                       |    |    |
| 6            | 1,1                                | 6,8%                                      | 34%                          | 83%                       |    |    |
| 7            | 1,3                                | 7,0%                                      | 29%                          | 85%                       |  |  |
| 8            | 1,5                                | 8,3%                                      | 34%                          | 81%                       |  |  |
| 9            | 1,7                                | 9,5%                                      | 33%                          | 83%                       |  |  |
| 10           | 2,0                                | 11,8%                                     | 32%                          | 82%                       |  |  |
| 11           | 2,5                                | 14,7%                                     | 40%                          | 81%                       |  |  |

Tableau 4 – Essai 2 : Résultats des essais avec embout de mélange (suite).

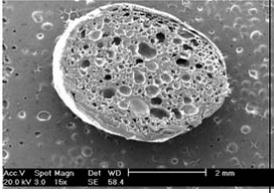
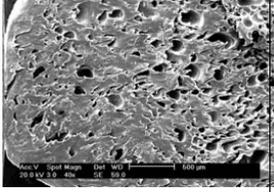
| échantillons | débit<br>CO <sub>2</sub> | fraction<br>massique | porosité<br>fermée | porosité<br>totale | Photos MEB   | photos macro  |
|--------------|--------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--|---|
|              | ml/min                   |                      |                    |                    | % CO <sub>2</sub>  |   |
| 12           | 3,0                      | 16,4%                | 54%                | 60%                |  |  |
| 13           | 3,5                      | 17,6%                | 39%                | 43%                |  |  |

Tableau 5 – Essai 3 : Résultats des essais avec vis normale. et mélangeur statique

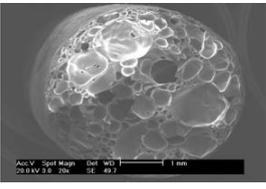
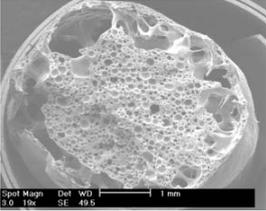
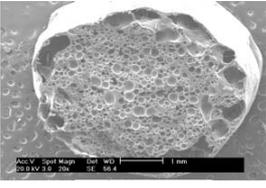
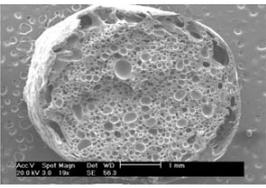
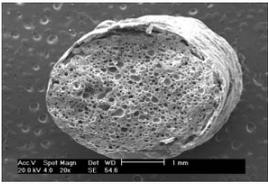
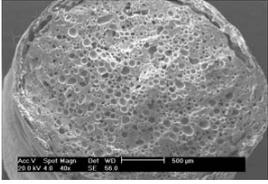
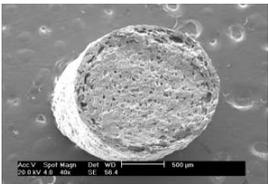
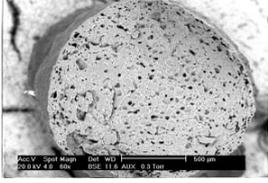
| N° ech | débit<br>CO <sub>2</sub> | fraction<br>massique | porosité<br>fermée | porosité<br>totale | photos MEB   | photos macro  |
|--------|--------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--|---|
|        | ml/min                   |                      |                    |                    | % CO <sub>2</sub>  |   |
| 2      | 0,5                      | 4,9%                 | 66,6%              | 71,1%              |  |  |
| 3      | 0,75                     | 6,5%                 | 43,2%              | 61,0%              |  |  |
| 4      | 1                        | 8,2%                 | 47,7%              | 61,0%              |  |  |
| 5      | 1,5                      | 12,3%                | 45,8%              | 59,7%              |  |  |

Tableau 5 – Essai 3 : Résultats des essais avec vis normale et mélangeur statique (suite).

| N° ech | débit<br>CO <sub>2</sub> | fraction<br>massique | porosité<br>fermée | porosité<br>totale | Photos MEB   | photos macro  |
|--------|--------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--|---|
|        | ml/min                   | % CO <sub>2</sub>    | hélium             | eau                | X 17- X15  |   |
| 6      | 2                        | 15,6%                | 32,6%              | 38,1%              |    |    |
| 7      | 2,5                      | 16,0%                | 24,2%              | 28,9%              |    |    |
| 8      | 3,0                      | 22,0%                | 9,5%               | 16,5%              |   |   |
| 9      | 4,0                      | 26,7%                | 14,4%              | 17,5%              |  |  |

## **Doctorat de l'Université de Toulouse.**

Développé par l'Institut National polytechnique de Toulouse.

École doctorale MEGeP, Spécialité Génie des Procédés et de l'Environnement.

Thèse soutenue le 25 novembre 2011 par Audrey COMMON

---

### **Développement d'un procédé propre assisté par CO<sub>2</sub> supercritique pour la production de particules de polyamide : caractérisation et faisabilité.**

#### **Résumé :**

Cette thèse vise à la production de poudre de polymère par un procédé continu, en une seule étape et supprimant l'utilisation des solvants organiques en faveur de celle du CO<sub>2</sub> supercritique.

Avant de développer le procédé, une caractérisation du mélange CO<sub>2</sub>/polymère a été effectuée. Des mesures de solubilité, de gonflement et de coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> ont été réalisées et représentées par différents modèles. De plus, une technique de rhéologie capillaire en ligne a été développée, permettant la mesure de viscosité du polymère, seul ou en mélange, avec le CO<sub>2</sub> dans les conditions du procédé.

Un montage batch a ensuite permis de tester l'influence des paramètres opératoires sur de faibles quantités. Parallèlement, le procédé continu a été étudié sur une extrudeuse équipée d'outils de mélange du CO<sub>2</sub> dans le polymère fondu. L'efficacité et l'homogénéité du mélange ont été étudiées à travers la fabrication de mousses de polymères et la réalisation de distributions de temps de séjour par spectroscopie Raman en ligne. L'ajout d'un dispositif de pulvérisation spécifique a conduit à l'obtention de poudres d'aspect fibreux avec deux populations de tailles.

*Mots-clés : diffusion, extrusion, polymères, poudre, rhéologie capillaire, Sanchez-Lacombe.*

---

### **Development of a green process of polymer powders production assisted by supercritical CO<sub>2</sub>.**

#### **Abstract:**

Polymer powders are widely used in industry and are traditionally manufactured by processes using organic solvent or by grinding low molecular weight polymers with a post-polymerization step. This thesis aims at the generation of polymer powders with a single-step continuous process, based on the use of supercritical CO<sub>2</sub>, hence without organic solvent.

Before developing this process, the characterization of the mixture CO<sub>2</sub>/polymer was done. Solubility measurements were carried out and fitted with the Sanchez-Lacombe equation of state. Moreover, a capillary rheometry technique was implemented on-line, allowing the measurement of the viscosity of the polymer alone or in mixture with CO<sub>2</sub>, under process conditions. The modeling of swelling as a function of time led to the evaluation of the diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> into the polymer.

Afterwards, two experimental devices were designed. A batch process with a pressurized autoclave was used to determine the influence of experimental parameters on powder production, with small amounts of material. Formation of small fibrous particles was obtained. In parallel, the continuous process was studied on an extruder adapted to CO<sub>2</sub> introduction and equipped with mixing devices. This study, which led to foam manufacture, was used to evaluate efficiency and homogeneity of the mixing. Residence time distributions were determined by Raman spectroscopy on the die in order to evaluate the flowing in the extruder under different conditions. The equipment was also fitted with a specific nozzle allowing co-injection of hot air. Production of fibrous particles with two different size ranges was obtained.

*Key words: diffusion, extrusion, polymers, powder, capillary rheology, Sanchez-Lacombe.*

---

Centre RAPSODEE (Centre de Recherche d'Albi en Génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement).-FRE EMAC-CNRS 3213  
École des Mines d'Albi-Carmaux-Campus Jarlard-F-81013 Albi Cedex 09

---