



HAL
open science

Etude du procédé d'homogénéisation de polyéthylènes à distribution bimodale des masses molaires par extrusion en conditions supercritiques

Matthieu Nobelen

► To cite this version:

Matthieu Nobelen. Etude du procédé d'homogénéisation de polyéthylènes à distribution bimodale des masses molaires par extrusion en conditions supercritiques. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL005N . tel-01748882

HAL Id: tel-01748882

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748882>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Institut National

Département de formation doctorale en génie des procédés

Polytechnique de Lorraine

École doctorale RP2E

ÉTUDE DU PROCÉDÉ D'HOMOGENÉISATION DE POLYÉTHYLÈNES À DISTRIBUTION BIMODALE DES MASSES MOLAIRES PAR EXTRUSION EN CONDITIONS SUPERCRITIQUES

THÈSE

présentée en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité: Génie des Procédés et des Produits

par

Matthieu NOBELEN

Ingénieur ENSIACET

Soutenue à huit clos le 14 février 2006

Composition du jury

Président : P. HOBBS, Professeur (INSA de Rouen)

Rapporteurs : M. BOUSMINA, Professeur (Université Laval, Canada)
M. DUPIRE, Department Manager (Total Petrochemicals)

Examineurs : C. FONTEIX, Professeur (ENSGSI)
S. HOPPE, Chargée de Recherche (CNRS)
F. PLA, Professeur (ENSIC)

A mes parents,

사랑하는 부모님께

“L'écriture est la mémoire du futur”

Remerciements

Ce travail de thèse est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique et Total Petrochemicals Research Feluy. Il a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, dans le groupe du Génie de la Réaction Chimique et plus particulièrement au sein de l'équipe de Génie des Procédés de Polymérisation.

Je voudrais en premier lieu remercier Monsieur Michel SARDIN, directeur du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, pour m'y avoir accueilli.

J'ai été encadré au cours de ce travail par Monsieur Fernand PLA. Pour tout ce qu'il m'a apporté, à la fois de par sa compétence scientifique et son esprit de chercheur, mais aussi sur le plan humain, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je veux aussi exprimer ma gratitude à Monsieur Christian FONTEIX et Mademoiselle Sandrine HOPPE, tout d'abord pour avoir accepté de co-encadrer ce travail, mais aussi et surtout pour leurs conseils, leur pléthore d'idées et leur gentillesse. Ils ont su également me montrer ce qu'être un chercheur signifie vraiment, et je les en remercie. Je me souviendrai longtemps des charmantes journées à la Halle bien au chaud près de l'extrudeuse ainsi que des heures de fonteixage¹.

Je tiens à remercier Monsieur Mosto BOUSMINA pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de se déplacer d'aussi loin pour assister à ma soutenance. Je remercie aussi vivement Monsieur Marc DUPIRE, mon responsable industriel, pour ses conseils tout au long de la thèse ainsi que son travail en tant que rapporteur. Ses collègues Messieurs Éric DAMME, Bernard JACQUES, Arnaud KOSCHER et Jacques MICHEL de Total Petrochemicals Research Feluy sont également remerciés. J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Philippe HOBBS que j'ai eu la chance de cotoyer pendant mon stage dans la société Cray Valley d'avoir accepté de juger ce travail et d'assurer la présidence du jury. De plus, c'est par son intermédiaire que j'ai eu l'opportunité de faire cette thèse.

Sans l'aide précieuse des services Atelier et EMI du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, je doute que ce travail aurait abouti ; je voudrais ici leur exprimer ma gratitude.

Je remercie particulièrement mes collègues et néanmoins amis Alexandra, Barbara, Sandrine, Virginie, Georges, Rabih et Thierry qui m'ont accompagné tout au long de cette thèse. Je souhaite un bon courage aux futurs thésards qui viennent de rejoindre l'équipe, Christian, Jean-Marie et Jonathan. C'est avec plaisir que j'ai aussi retrouvé Anne et Suel, nos docteurs brésiliens. Merci à tout ce petit monde pour les nombreuses soirées barbecue, fondue, raclette, etc. Un certain Monsieur Rabelais serait probablement très content de voir à quel point nous avons su apprécier les plaisirs de la bouche mais heureusement pour nous, cela n'a été qu'un complément, certes fort agréable, à une multitude d'activités plus ou moins cérébrales : discussions sur *msn*, films géniaux

¹ Appellation pas encore approuvée par l'Académie Française

et pourris, parties de bowling mythiques, conseils sur les derniers jeux Playstation 2. Quelque soit la direction que chacun d'entre nous va prendre, j'espère que nos chemins se recroiseront souvent. Un grand merci aux cochons dindes toulousains pour leur soutien et leurs courriels incessants.

Je voudrais remercier également mes parents ainsi que ma famille pour leur amour et la confiance qu'ils m'ont toujours manifesté. Pour finir, très chère ALEXANDRA, bien plus qu'une collègue, bien plus qu'une amie, merci encore d'avoir répondu oui.

여보 사랑해요

Résumé

Les polyéthylènes présentant une distribution bimodale des masses molaires sont très intéressants car ils combinent la bonne aptitude à l'extrusion de la fraction de faible masse molaire avec les propriétés mécaniques supérieures de la fraction de haute masse molaire. Cependant, la présence d'agglomérats de haute masse molaire dans la phase continue nuit à la qualité du produit final. Cette étude a porté sur la mise au point d'un procédé d'homogénéisation de ces polymères par extrusion en conditions super-critiques.

Après une étude du comportement rhéologique du polyéthylène fondu en présence de CO₂ supercritique, l'influence de conditions opératoires comme la vitesse de rotation des vis, le débit de polymère ou la concentration en CO₂ sur la morphologie a été évaluée. Une efficacité de mélange de 98% a pu être obtenue dans certaines conditions avec l'utilisation du CO₂. L'élaboration d'une stratégie expérimentale adaptée a ensuite permis de modéliser les propriétés morphologiques et l'énergie spécifique. L'identification paramétrique suivie d'une validation expérimentale et statistique a conduit à des modèles de comportement simples permettant de rendre compte de l'influence des conditions opératoires. Ceci a conduit à réaliser l'optimisation multicritère du procédé. L'utilisation d'outils de génie décisionnel adaptés a ensuite permis de proposer les paramètres du procédé les mieux adaptés en tenant compte des objectifs fixés, à savoir une maximisation de l'efficacité de mélange avec un coût énergétique minimal. En conclusion, ce travail de recherche a montré l'efficacité ainsi que les limites de l'action du dioxyde de carbone supercritique dans l'homogénéisation de polyéthylènes bimodaux.

Mots-clés: polyéthylène, homogénéisation, extrusion, fluide supercritique, modélisation, optimisation multicritère

Abstract

Polyethylenes having a bimodal molecular weight distribution are of great interest because they combine the good processability of the low molecular weight (LMW) component and the superior mechanical properties of the high molecular weight (HMW) fraction. However, the presence of HMW gels in the continuous phase hinders the final product quality. A method for the homogenization of these polymers by supercritical fluid assisted extrusion has been investigated.

After having assessed the contribution of supercritical carbon dioxide in the reduction of the melt viscosity of polyethylene, the influence of operating conditions like screw rotation speed, polymer flow rate or CO₂ content on the product morphology was evaluated. It was shown that under certain conditions, the mixing efficiency reached 98% upon injection of CO₂. The elaboration of an experimental strategy led to the modeling of morphological properties and the specific energy. The development of these models required the use of the experimental data for parametric identification. Both experimental and statistical validations were carried out. The modeling of the homogenization process was then used to propose an optimized extrusion process. Multicriteria analysis of the process consisted in obtaining the best compromise from the fixed objectives, that is maximization of the mixing efficiency along with the lowest specific energy possible. Collectively, this work provides a better understanding of the efficiency and the limits of the supercritical fluid assisted extrusion of bimodal polyethylenes.

Keywords: polyethylene, homogenization, extrusion, supercritical fluid, modeling, multicriteria optimization

TABLE DES MATIÈRES

Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xvii
NOMENCLATURE	1
INTRODUCTION	11
1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	17
1.1 Introduction	19
1.2 Polyéthylène	19
1.3 Mélanges de polymères	23
1.4 Fluides supercritiques	31
1.5 Conclusion	41
2 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	43
2.1 Introduction	45
2.2 Description des matériaux	45
2.3 Dispositif expérimental	48
2.4 Méthodes de caractérisation	56
2.5 Expériences préliminaires	60
3 ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DES MÉLANGES PE/CO₂ SUPERCRITIQUE	69
3.1 Introduction	71
3.2 État de l'art	71
3.3 Méthodologie générale	72
3.4 Stratégie expérimentale	74
3.5 Intervalles de confiance sur les coefficients	78
3.6 Techniques expérimentales	79
3.7 Résultats expérimentaux	82

3.8	Modèle de pression	83
3.9	Modèle rhéologique	91
3.10	Simulations	95
3.11	Conclusion	101
4	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU PROCÉDÉ	103
4.1	Introduction	105
4.2	Procédure	105
4.3	Conditions d'extrusion	105
4.4	Analyse de différents produits	108
4.5	Homogénéisation des PE métallocènes	114
4.6	Développement du procédé	122
4.7	Conclusion	132
5	MODÉLISATION	135
5.1	Introduction	137
5.2	Modélisation	138
5.3	Efficacité de mélange	139
5.4	Densité de particules	146
5.5	Énergie spécifique	151
5.6	Simulation	157
5.7	Conclusion	159
6	OPTIMISATION MULTICRITÈRE DU PROCÉDÉ	161
6.1	Introduction	163
6.2	Principe et méthodes	164
6.3	Optimisation multicritère : détermination d'un ensemble de com- promis	166
6.4	Aide à la décision	176
6.5	Conclusion	186

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	189
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195
ANNEXES	205
A Profils de vis	207
B Expériences préliminaires	215
B.1 Polyéthylène monomodal PE1	215
B.2 Polyéthylène bimodal Ziegler-Natta PE2	216
C Rappels sur les régressions multilinéaires	219
D Résultats expérimentaux	223
D.1 Distribution des masses molaires	223
D.2 Morphologie des produits	224
E Résultats de simulations	229

TABLE DES FIGURES

1.1	Évolution des technologies de production du PE	20
1.2	Distribution des masses molaires (indice de polymolécularité, I_p) et distribution du comonomère selon le type de catalyseur	22
1.3	Principales fonctions et opérations unitaires réalisables dans une extrudeuse bavis	27
1.4	Géométrie et mode d'écoulement pour deux types de vis	28
1.5	Diagramme de phases d'un corps pur	32
1.6	Principaux effets entre les fluides supercritiques et les polymères, et applications résultantes	35
1.7	Représentation schématique d'un procédé d'élimination des impuretés de polymères par CO_2 supercritique	36
2.1	Structure du polyéthylène	45
2.2	Transitions de phase du dioxyde de carbone	47
2.3	Formules chimiques des composants de l'Irganox B225	48
2.4	Schéma global du dispositif expérimental	48
2.5	Schéma général de l'extrudeuse bavis corotative Clextral BC21	49
2.6	Représentation schématique d'un fourreau et de son évent de dégazage pour des opérations de dévolatilisation	50
2.7	Tronçons de vis et arbres cannelés	50
2.8	Évolution de la longueur de remplissage en amont d'un élément de vis à pas inverse	51
2.9	Schéma de l'unité d'injection du dioxyde de carbone	53
2.10	Évolution de l'état du CO_2 le long de l'unité d'injection	54
2.11	Dispositif de dévolatilisation	55
2.12	Distribution des masses molaires de la poudre initiale de PE5	58
2.13	Évolution des bulles de CO_2 dans le PE au cours du temps	61
2.14	Profils de température le long de l'extrudeuse	62
2.15	Représentation de la zone sous pression – Expériences avec produit PE1	63
2.16	Représentation de la zone sous pression des profils n° 4 et 5	64
2.17	Variations de la pression en zone 6 en fonction du titre massique du CO_2 (100 min^{-1} – 0.84 kg/h – Profil de vis n°4)	65
2.18	Photographies d'extrudats de PE2 (<i>profil n° 4</i>)	65
3.1	Méthodologie adoptée dans l'étude rhéologique du système PE5/sc CO_2	73
3.2	Représentation 2D de la région de confiance des coefficients et de l'intervalle de confiance réduit	78
3.3	Schéma général de l'extrudeuse avec la filière capillaire	79
3.4	Représentation schématique de la filière capillaire à usage rhéologique	80
3.5	Distribution de Student centrée sur \hat{Z}	86

3.6	Pression dans le capillaire : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées	90
3.7	Contrainte de cisaillement : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées	94
3.8	Influence de la température sur la pression	96
3.9	Influence du débit sur la pression	96
3.10	Influence de la vitesse de rotation des vis sur la pression	97
3.11	Influence de la concentration en dioxyde de carbone sur la pression	98
3.12	Influence de la température sur la viscosité	99
3.13	Influence de la pression sur la viscosité	100
3.14	Influence de la concentration du CO ₂ sur la viscosité	101
4.1	Masses molaires moyennes en nombre, poids et z en fonction de la concentration en CO ₂	106
4.2	Influence de l'azote sur la distribution des masses molaires ($N=100 \text{ min}^{-1}$, $Q_m=2.3 \text{ kg/h}$)	107
4.3	Représentation de la zone sous pression (<i>Profil n°9</i>)	108
4.4	Comparaison des morphologies du PE2 après extrusion sans et avec CO ₂ (<i>profil n° 9</i>)	109
4.5	Comparaison des morphologies du PE2 modifié avec 10 wt% PE3 après extrusion sans et avec CO ₂ (<i>profil n°9</i>)	111
4.6	Comparaison des morphologies du PE2 modifié avec 2.5 wt% PE4 après extrusion sans et avec CO ₂ (<i>profil n° 9</i>)	112
4.6	Comparaison des morphologies du PE2 modifié avec 2.5 wt% PE4 après extrusion sans et avec CO ₂ (<i>profil n° 9</i>) (suite)	113
4.7	Comparaison des morphologies du PE5 après extrusion avec et sans CO ₂ (<i>profil n° 9</i> , $Q_m=1.6 \text{ kg/h}$)	113
4.8	Morphologie du polyéthylène PE5 avant extrusion	115
4.9	Représentation de la zone sous pression	116
4.10	Comparaison des morphologies du PE5 après extrusion sans et avec CO ₂ (<i>profil n° 10</i>)	117
4.11	Efficacité de mélange en fonction de la vitesse de rotation des vis	118
4.12	Comparaison des morphologies du PE5 après extrusion sans et avec CO ₂ (<i>profil n° 11</i>)	118
4.13	Efficacité de mélange en fonction du titre massique en CO ₂ (<i>profil n° 11</i> , $N=100 \text{ min}^{-1}$, $Q_m=1 \text{ kg/h}$)	119
4.14	Efficacité de mélange en fonction du titre massique en CO ₂ (<i>profil n°12</i>)	119
4.15	Nouvelle configuration d'extrudeuse avec $L/D=20$ (<i>profil n° 13</i>)	120
4.16	Influence du CO ₂ sur la morphologie - 1.8 kg/h , 200 min^{-1}	121
4.17	Représentation de la longueur sous pression – Profil n° 14	123
4.18	Mélangeur statique SULZER	124
4.19	Tube d'adaptation pour le mélangeur statique	124
4.20	Dimensions de la filière utilisée avec le mélangeur statique	125
4.21	Influence du CO ₂ et de la vitesse de rotation des vis sur l'efficacité de mélange selon la configuration d'extrudeuse ($Q_m=1.8 \text{ kg/h}$)	130

4.22	Influence du CO ₂ et de la vitesse de rotation des vis sur la densité de particules selon la configuration d'extrudeuse ($Q_m=1.8$ kg/h)	130
4.23	Influence du CO ₂ sur la taille des particules selon la configuration d'extrudeuse ($Q_m=1.8$ kg/h, $N=100$ min ⁻¹)	131
4.24	Évolution de l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique .	132
5.1	Méthodologie expérimentale mise au point dans le cadre de cette étude	137
5.2	Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle d'efficacité de mélange (<i>profil n° 14</i>)	142
5.3	Efficacité de mélange (<i>profil n° 14</i>) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées	143
5.4	Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle d'efficacité de mélange (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>)	145
5.5	Efficacité de mélange (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées	146
5.6	Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle de densité de particules (<i>profil n° 14</i>)	148
5.7	Densité de particules (<i>profil n° 14</i>) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées	148
5.8	Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle de densité de particules (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>)	150
5.9	Densité de particules (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées	151
5.10	Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle d'énergie spécifique (<i>profil n° 14</i>) .	153
5.11	Énergie spécifique (<i>profil n° 14</i>) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées	154
5.12	Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle d'énergie spécifique (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>)	156
5.13	Énergie spécifique (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées	157
5.14	Simulations de l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique à vitesse de rotation des vis donnée	158
6.1	Méthodologie expérimentale mise au point dans le cadre de cette étude	163
6.2	Exemple de détermination du front de Pareto (cas d'une maximisation) .	167
6.3	Couplage modèle/procédure d'optimisation	171
6.4	Zone de Pareto (<i>profil n° 14</i>)	173
6.5	Front de Pareto (<i>profil n° 14</i>)	174
6.6	Zone de Pareto (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>)	175
6.7	Front de Pareto (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>)	176

6.8	Représentation graphique de l'indice de concordance local, $c_k[i, j]$, en fonction de la différence des critères, $\Delta_k[i, j]$	178
6.9	Représentation graphique de l'indice de discordance local, $D_k[i, j]$, en fonction de la différence des critères, $\Delta_k[i, j]$	179
6.10	Classement de la zone de Pareto (<i>profil n° 14</i>)	182
6.11	Classement du front de Pareto (<i>profil n° 14</i>)	183
6.12	Classement de la zone de Pareto (<i>profil n° 14 et mélangeur statique</i>)	184
6.13	Classement du front de Pareto (<i>profil n° 14 et mélangeur statique</i>)	185
A.1	Profil de vis n° 1	207
A.2	Profil de vis n° 2	208
A.3	Profil de vis n° 3	208
A.4	Profil de vis n° 4	209
A.5	Profil de vis n° 5	209
A.6	Profil de vis n° 6	210
A.7	Profil de vis n° 7	210
A.8	Profil de vis n° 8	211
A.9	Profil de vis n° 9	211
A.10	Profil de vis n° 10	212
A.11	Profil de vis n° 11	212
A.12	Profil de vis n° 12	213
A.13	Profil de vis n° 13	213
A.14	Profil de vis n° 14	214
B.1	Représentation de la zone sous pression – Expériences avec le PE1	215
B.2	Variations de pression dans les zones 6 et 7 en fonction du titre massique du CO ₂ (100 min ⁻¹ – 0.9 kg/h – Profil de vis n° 5 – T=250 °C)	217
B.3	Représentation de la zone sous pression des profils n° 6 et 7	217
B.4	Variations de pression (100 min ⁻¹ – 1 kg/h – Profil de vis n° 6 – T=200 °C)	218
B.5	Variations de pression (100 min ⁻¹ – 1 kg/h – Profil de vis n° 7 – T=200 °C)	218
D.1	Influence de l'azote sur la distribution des masses molaires ($N=100 \text{ min}^{-1}$, $Q_m=2.3 \text{ kg/h}$)	223
E.1	Simulations de l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique à vitesse de rotation des vis donnée (<i>profil n°14</i>)	229
E.2	Simulations de l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique à vitesse de rotation des vis donnée (<i>profil n°14 avec mélangeur statique</i>)	230

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Caractéristiques critiques de plusieurs fluides	33
1.2	Ordres de grandeur de quelques propriétés pour un fluide	33
2.1	Caractéristiques des polyéthylènes utilisés dans ce travail	46
2.2	Principales caractéristiques du dioxyde de carbone	46
2.3	Caractéristiques techniques de l'extrudeuse Clextral BC21	49
2.4	Exemple d'éléments de vis disponibles sur l'extrudeuse Clextral BC21	52
2.5	Pressions en zones 6 et 7 – Extrusion avec le profil de vis n° 5	66
3.1	Domaines de variation des facteurs étudiés	74
3.2	Expériences retenues pour l'étude rhéologique du système PE5/scCO ₂	77
3.3	Paramètres caractéristiques de Sanchez-Lacombe	81
3.4	Plan d'expériences complet (conditions opératoires et mesures réalisées)	82
3.5	Valeurs estimées et intervalles de confiance <i>apparent</i> des coefficients du modèle de pression initial pour un risque à 5 %	85
3.6	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de pression final pour un risque à 5 %	87
3.7	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle rhéologique initial avec un risque de 5 %	92
3.8	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle rhéologique final avec un risque de 5 %	93
3.9	Résultat du test de Fisher-Snedecor sur le modèle rhéologique	95
3.10	Valeur des facteurs lorsqu'ils sont gardés constants	95
4.1	Caractéristiques des polyéthylènes utilisés dans cette étude	108
4.2	Conditions opératoires des expériences réalisées avec PE2	109
4.3	Conditions opératoires des expériences avec PE2 et PE3	110
4.4	Nouvelles compositions à base de PE2	112
4.5	Domaines de variation des conditions opératoires (<i>profil n° 13</i>)	120
4.6	Domaines de variation des différents paramètres du procédé	125
4.7	Plan d'expériences (<i>profil n° 14</i>)	127
4.8	Plan d'expérience (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>)	128
5.1	Conditions opératoires et plages de variations	138
5.2	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle initial d'efficacité de mélange (<i>profil n° 14</i>)	140
5.3	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle d'efficacité de mélange (<i>profil n° 14</i>)	141
5.4	Résultat du test de Fisher-Snedecor	143
5.5	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle d'efficacité de mélange (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>)	144

5.6	Résultat du test de Fisher-Snedecor	145
5.7	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de densité de particules (<i>profil n° 14</i>)	147
5.8	Résultat du test de Fisher-Snedecor	149
5.9	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de densité de particules (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>)	149
5.10	Résultat du test de Fisher-Snedecor	151
5.11	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle d'énergie spécifique (<i>profil n° 14</i>)	152
5.12	Résultat du test de Fisher-Snedecor	154
5.13	Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle d'énergie spécifique (<i>profil n° 14 avec mélangeur statique</i>)	155
5.14	Résultat du test de Fisher-Snedecor	157
6.1	Méthodes usuelles d'aide à la décision	165
6.2	Classement des individus de la génération k selon leur fonction de domination	170
6.3	Définition des poids et des seuils de l'algorithme par bilan de flux	181
6.4	Caractéristiques de la meilleure et de la plus mauvaise solution après classement	186
B.1	Pression dans la zone 6 pour différentes conditions opératoires	216
D.1	Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 10	224
D.2	Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 11	224
D.3	Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 12	225
D.4	Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 13	226
D.5	Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 14	227
D.6	Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 14 avec mélangeur statique	228

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

Symboles latins

A	constante	-
a	constante	-
B	constante	-
C	indice de concordance	-
c_k	indice de concordance local pour le critère k	-
c_{ijp}	variable intermédiaire	-
C	titre massique du CO ₂	wt%
D	diamètre du capillaire	m
d_{jp}	indice de domination entre le point x_j et le point x_p	-
D	diamètre des vis	m
D_k	indice de discordance local pour le critère k	-
E	énergie spécifique	kJ/kg
e	entraxe	m
E_η	énergie d'activation	J/mol
E_{mel}	efficacité de mélange	%
F_α	valeur de la fonction de Fisher-Snedecor avec un risque α	-
$f(T, P, C)$	fraction de volume libre	-
$f_i(x)$	fonction à optimiser	-

NOMENCLATURE

F	fonction d'optimisation ou de domination	-
ΔG_m	enthalpie libre de mélange	J
ΔH_m	enthalpie de mélange	J
h	coefficient d'échange thermique	$W/m^2 \cdot K$
HLMI	high load melt index	g/10 min
I_p	indice de polymolécularité	-
K	constante	-
L	longueur entre les capteurs de pression	m
L/D	rapport longueur/diamètre du capillaire	-
L	longueur totale de la vis	m
L_f	longueur d'un fourreau	m
L_p	longueur sous pression dans l'extrudeuse	m
\overline{M}_n	masse molaire moyenne en nombre	g/mol
\overline{M}_w	masse molaire moyenne en poids	g/mol
\overline{M}_z	masse molaire moyenne z	g/mol
MFI	melt flow index	g/10 min
N	vitesse de rotation des vis	min^{-1}
n	coefficient dans la loi rhéologique	-
N_{part}	nombre de particules	-
ΔP	perte de charge	Pa
\tilde{P}	pression réduite	-

p_k	seuil de préférence pour le critère k	-
p_t	paramètre de mortalité infantile	-
P_c	pression critique	Pa
P^*	pression caractéristique	Pa
Q_m	débit massique	kg/h
Q_v	débit volumique	m ³ /s
q_k	seuil d'indifférence pour le critère k	-
\mathfrak{R}	constante des gaz parfaits	8.314 J/mol · K
R	rayon du capillaire	m
ΔS_m	entropie de mélange	J/K
S	surface d'échange	m ²
S_0	surface d'amas de haute masse molaire dans le polyéthylène d'origine	%
S_m	surface d'amas de haute masse molaire après mélange	%
\tilde{T}	température réduite	-
t	seuil de mortalité infantile	-
T_{amb}	température ambiante	°C
T_c	température critique	°C
T_f	température de fusion	°C
T_g	température de transition vitreuse	°C
T_r	température de référence	°C
T^*	température caractéristique	°C

NOMENCLATURE

$\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})$	matrice des variances-covariances	-
v_k	seuil de veto pour le critère k	-
W	puissance consommée par l'extrudeuse	W
w_k	poids pour le critère k	-
$(\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}$	matrice de dispersion	-
\mathbf{X}	matrice des effets	-
$\mathbf{X}^t\mathbf{X}$	matrice d'information	-
\mathbf{Z}^t	transposée de la matrice \mathbf{Z}	-
$ \mathbf{Z} $	déterminant de la matrice \mathbf{Z}	-

Symboles grecs

α	niveau de risque	-
β	constante	-
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement	s^{-1}
η_0	viscosité du palier newtonien à faible taux de cisaillement	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
η	viscosité	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\hat{\boldsymbol{\theta}}$	vecteur des coefficients	-
$\boldsymbol{\theta}$	vecteur des coefficients estimés	-
Θ	rapport des extrema de l'intervalle de confiance <i>apparent</i>	-
κ	constante	-
λ	constante	-
ν	nombre de degrés de liberté	-

Δ_k	fonction de différence pour le critère k	-
$\tilde{\rho}$	masse volumique réduite	
ρ	masse volumique du polymère	kg/m ³
ρ^*	masse volumique caractéristique	kg/m ³
$\Sigma(\hat{\theta})$	matrice des degrés de corrélation	-
$\sigma[]$	degré de surclassement	-
σ_i	bilan de flux pour le point i	-
σ_i^+	flux sortant pour le point i	-
σ_i^-	flux entrant pour le point i	-
σ_m^2	variance d'erreur de mesure	-
σ_r^2	variance des résidus	-
τ	contrainte de cisaillement	Pa
ϕ	constante	-
Ω	espace de recherche	-
Ω_{part}	densité de particules	1/mm ²

Exposants

app apparent

red réduit

Indices

exp expérimental

id identification

max	maximum
min	minimum
rep	répétition
sim	simulé

Abréviations

ABS	acrylonitrile butadiène styrène
AHP	procédure d'analyse hiérarchique
AI	analyse d'image
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitrile)
BHT	butylhydroxytoluène
CFC	chlorofluorocarbone
CFS	chromatographie de fluide supercritique
DMM	distribution des masses molaires
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
fMM	faible masse molaire
FP	front de Pareto
FSC	fluide supercritique
GPC	chromatographie par perméation de gel
hMM	haute masse molaire
HPLC	chromatographie liquide haute performance
MAUT	théorie de l'utilité multiattribut

N ₂	azote
nddl	nombre de degrés de liberté
PBT	polybutylène téréphtalate
PCTFE	polychlorotrifluoroéthylène
PDMS	polydiméthylsiloxane
PE	polyéthylène
PEbd	polyéthylène basse densité
PEbdl	polyéthylène basse densité linéaire
PEhd	polyéthylène haute densité
PET	polyéthylène téréphtalate
PEUHMM	polyéthylène à ultra haut masse molaire
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PO	polyoléfine
PP	polypropylène
ppm	partie par million
PPO	poly(oxyde de phénylène)
PS	polystyrène
PVC	polychlorure de vinyle
scCO ₂	dioxyde de carbone supercritique
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
TCB	trichlorobenzène

NOMENCLATURE

ZN	Ziegler-Natta
ZP	zone de Pareto

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le commencement de toutes les sciences, c'est
l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles
sont

ARISTOTE – *Métaphysique*

Ce travail est issu d'une collaboration entre le Centre de Recherche de la société Total Petrochemicals à Feluy, Belgique et l'équipe de Génie des Procédés de Polymérisation du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) de Nancy. Il a pour objectif l'étude du procédé d'homogénéisation de polyéthylènes à distribution bimodale des masses molaires par extrusion en conditions supercritiques.

Les polyéthylènes ayant une distribution des masses molaires bimodale sont particulièrement intéressants car ils combinent les propriétés mécaniques supérieures des fractions de haute masse molaire avec la bonne aptitude à l'extrusion des fractions de faible masse molaire.

Ainsi, Total Petrochemicals a, dans un passé récent, développé avec succès un grade de polyéthylène haute densité (PEhd) destiné à la fabrication de tuyaux résistants à la pression et caractérisé par des meilleures propriétés par rapport aux grades existants. Des grades bimodaux pour la fabrication de films et le moulage par extrusion-soufflage ont également été développés.

Cependant, cette technologie des résines bimodales présente un inconvénient. En effet, même si ces résines sont produites dans des réacteurs couplés (mélanges chimiques), la fraction de haute masse molaire n'est pas dispersée de manière homogène dans le produit à la sortie des réacteurs. Une étape d'extrusion bien adaptée est nécessaire pour développer au mieux les propriétés mécaniques et maintenir un faible taux d'agglomérats de haute masse molaire. Plus le caractère bimodal du matériau est marqué, plus la difficulté pour l'homogénéiser est grande et les procédés classiques d'extrusion ne sont alors plus assez performants. Le problème provient de la grande différence de viscosité entre les deux fractions : le mélange de polymères ayant des teneurs en comonomères et des masses molaires très différentes est régi par la thermodynamique et la rhéologie et, cela, même s'ils sont, comme dans le cas présent, parfaitement compatibles.

Réduire la viscosité du polymère par l'adjonction d'un solvant approprié agissant comme plastifiant pourrait résoudre le problème. Cependant, les solvants efficaces, classiquement utilisés dans l'industrie, sont très difficiles à éliminer du produit après extrusion et leurs résidus affectent de manière permanente les propriétés finales du produit. Eu égard à leurs exceptionnelles propriétés solvatantes, les fluides supercritiques ont été récemment introduits dans la technologie des polymères, par exemple comme milieu de polymérisation, d'extraction ou de fractionnement, solvant et plas-

tifiant, agent de dévolatilisation ou agent d'expansion pour la fabrication de mousses, etc. En raison de sa non-toxicité et de ses coordonnées critiques modérées, le dioxyde de carbone supercritique (scCO₂) apparaît comme un bon candidat.

Compte tenu des acquis de Total Petrochemicals dans le domaine de l'extrusion en conditions supercritiques, l'objectif de cette thèse a été axé sur l'évaluation de l'intérêt des fluides supercritiques dans l'extrusion de polyéthylènes bimodaux, ceci pour obtenir des produits parfaitement homogènes.

Organisation de la thèse

Le premier chapitre, qui est une synthèse bibliographique, comprend trois parties concernant :

- les polyoléfines, notamment le polyéthylène, ses procédés de fabrication et ses applications,
- les mélanges de polymères et leurs méthodes de mise en oeuvre,
- les fluides supercritiques, leurs propriétés et applications dans la technologie des polymères.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et de l'unité expérimentale conçue pour cette étude. Les techniques d'analyse utilisées y sont également précisées. Enfin, les expériences préliminaires nécessaires à la prise en main des appareils sont explicitées.

Le troisième chapitre présente l'étude de l'influence du CO₂ supercritique sur la viscosité des polyéthylènes à distribution bimodale des masses molaires. La stratégie expérimentale ainsi que le modèle développés afin de pouvoir décrire le comportement rhéologique d'une solution de PE/scCO₂ sont décrits de façon détaillée.

Le quatrième chapitre rassemble les résultats de l'étude expérimentale du procédé d'homogénéisation de PE bimodaux par extrusion en conditions supercritiques. L'influence des conditions opératoires et des différentes configurations d'extrudeuse sur les propriétés morphologiques des produits sont étudiées.

Les chapitres 5 et 6 sont dédiés au développement de relations simples permettant de rendre compte de l'évolution des propriétés morphologiques en fonction des paramètres opératoires du procédé ainsi qu'à l'optimisation du procédé.

Dans le cinquième chapitre, la méthodologie appliquée pour modéliser la morphologie du produit ainsi que l'énergie spécifique nécessaire à sa production est présentée. La procédure inclut entre autres l'identification paramétrique, l'évaluation des incertitudes sur les coefficients des modèles et la validation aussi bien expérimentale que statistique de ces modèles.

Le dernier chapitre propose une optimisation multicritère du procédé couplée à un système d'aide à la décision dans le but de fournir les conditions opératoires les mieux

adaptées pour l'obtention de matériaux présentant la meilleure homogénéité possible pour un coût énergétique minimal.

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Celui qui ne progresse pas chaque jour, recule
chaque jour

CONFUCIUS

Sommaire

1.1	Introduction	19
1.2	Polyéthylène	19
1.2.1	Historique	19
1.2.2	Procédés de fabrication du polyéthylène	20
	– Procédés de polymérisation sous haute pression	20
	– Procédés de polymérisation sous basse pression	21
	– Procédés de polymérisation de polyéthylènes bimodaux	21
1.3	Mélanges de polymères	23
1.3.1	Généralités	23
	– Intérêt des mélanges de polymères	23
	– Utilisation des mélanges dans l'industrie	23
1.3.2	Notions théoriques de miscibilité thermodynamique	24
1.3.3	Méthodes de mélange	25
1.3.4	Procédés de mélange par extrusion	26
	– Mise en oeuvre de polymères par extrusion	26
	– Types d'extrudeuses bivis	27
1.3.5	Morphologie des mélanges	29
	– Développement de la morphologie pendant la mise en oeuvre	29
	– Effet du rapport des viscosités des polymères à mélanger	29
1.3.6	Mélanges de polyoléfines (PO)	30
1.4	Fluides supercritiques	31
1.4.1	Propriétés	31
1.4.2	Applications des fluides supercritiques aux polymères	34
	– Procédés de séparation en milieu supercritique	34
	Extraction par extrusion	36
	Fractionnement de polymères	36
	– Polymérisation en présence de fluides supercritiques	37

– Fabrication de mousse de polymères	38
1.4.3 Utilisation des fluides supercritiques pour le mélange de polymères	39
– Réduction de la viscosité des polymères	39
– Élaboration de polymères de morphologie contrôlée . .	40
1.5 Conclusion	41

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons quelques brefs rappels sur le polyéthylène, son développement technologique ainsi que ses principales applications. Les polyéthylènes (PE) étudiés durant cette thèse étant composés de fractions de masses molaires très différentes que l'on cherchera à homogénéiser, une partie de cette synthèse bibliographique sera également consacrée aux mélanges de polymères et à leur mise en oeuvre. Par ailleurs, l'objectif principal de ce travail étant d'évaluer l'intérêt des fluides supercritiques (FSC) dans l'homogénéisation de mélanges de polymères difficilement miscibles par extrusion, nous rappellerons ensuite les propriétés des FSC et l'état de l'art sur leurs principales applications dans le domaine des polymères.

1.2 Polyéthylène

Les polyoléfines (PO) constituent le groupe le plus important des thermoplastiques au vu du tonnage et de la diffusion. Elles comprennent des plastiques de grand tonnage ainsi que des polymères de spécialité.

La famille des polyoléfines est ainsi composée de :

- (a) polyéthylènes de grades différents : polyéthylène basse densité (PEbd), basse densité linéaire (PEbdl), haute densité (PEhd) ;
- (b) polypropylène (PP) ;
- (c) copolymères éthylène-propylène ;
- (d) copolymères d'éthylène avec différents comonomères comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les ionomères ;
- (e) polyoléfines de spécialité comme le poly(4-méthyl, 1-pentène), poly(1-butène),...

En 2003, 60 millions de tonnes de PE et 40 millions de tonnes de PP ont été produites à travers le monde.

1.2.1 Historique

De nos jours, le polyéthylène est le thermoplastique le plus utilisé dans le monde. Depuis la découverte en 1933 du procédé de polymérisation de l'éthylène par Fawcett et Gibson dans les laboratoires d'Imperial Chemical Industries (ICI), des développements scientifiques et technologiques importants ont eu lieu. La figure 1.1 résume les grandes étapes dans l'évolution des améliorations apportées à la production du polyéthylène (Knuutila *et al.*, 2004).

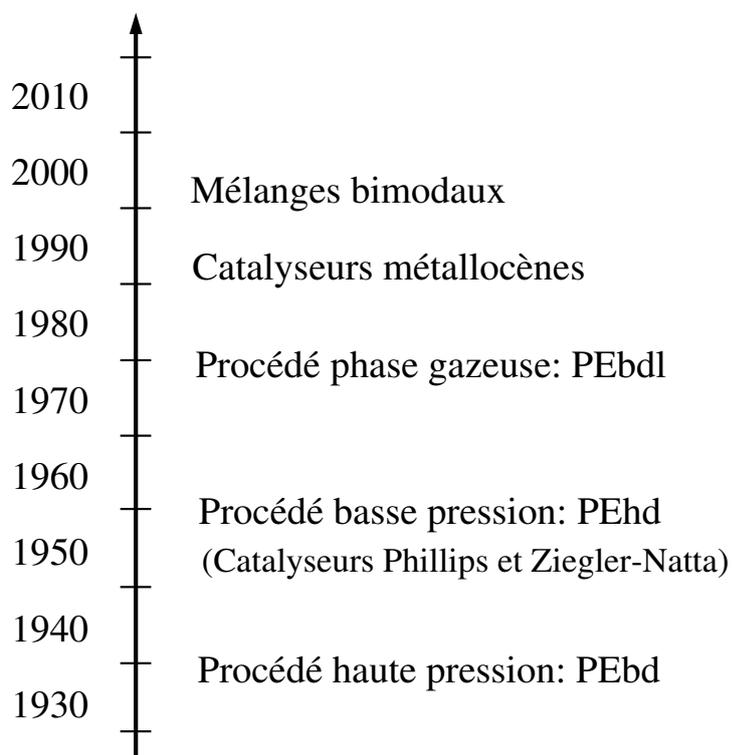


Figure 1.1. Évolution des technologies de production du PE

1.2.2 Procédés de fabrication du polyéthylène

Aujourd'hui, plusieurs procédés sous haute et basse pression sont utilisés pour la production des différents grades de polyéthylène. Les différents procédés existants sont brièvement présentés ici. De plus amples informations concernant ces technologies sont rapportées par Kaminsky (1992) et Wells (1999) entre autres.

• Procédés de polymérisation sous haute pression

Deux procédés ont été développés; ils diffèrent principalement par le type de réacteur : l'un utilise un réacteur autoclave agité (développé à l'origine par ICI), l'autre un réacteur tubulaire (développé à l'origine par BASF). Les conditions opératoires sont spécifiques à chaque type de réacteur et par conséquent, la gamme des polyéthylènes produites sera différente (Arlie, 1987). Le procédé à réacteur tubulaire est actuellement le plus utilisé pour la production du polyéthylène basse densité.

Le soufflage de gaines pour la production de toutes sortes de films représente le débouché le plus important du PEbd. Ce polyéthylène est aussi utilisé pour la lamination.

• Procédés de polymérisation sous basse pression

Les procédés de polymérisation sous basse pression peuvent être classés en trois catégories selon les conditions de réaction (Kaminsky, 1992) :

- procédé en **solution** dans lequel l'éthylène dissout est polymérisé pour se retrouver en solution dans le solvant,
- procédé en **suspension** dans lequel l'éthylène polymérisé forme des particules solides de polymères suspendues dans un diluant du polyéthylène,
- procédé en **phase gazeuse** dans lequel l'éthylène polymérisé forme des particules solides suspendues dans le monomère sous forme de vapeur.

Les polyéthylènes basse pression qui présentent des densités plus élevées que celles du PEbd, sont utilisés dans des applications où la rigidité, la résistance à la chaleur et/ou aux contraintes mécaniques et environnementales sont importantes. Certaines de ces applications sont le conditionnement, la tuyauterie, la câblerie, ...

• Procédés de polymérisation de polyéthylènes bimodaux

Dans tous les procédés sous basse pression, le polymère est formé en polymérisation par coordination. Trois types de catalyseurs sont utilisés : oxyde de chrome (Phillips), Ziegler-Natta (ZN) et métallocène (catalyseur à site actif unique). Le choix du catalyseur et du procédé définit la structure et les propriétés du polyéthylène produit. En raison de leur nature multi-sites, les catalyseurs chrome et ZN conduisent à la production d'homo- et de copolymères d'éthylène ayant une structure hétérogène avec une large distribution des masses molaires (DMM) (figure 1.2). Avec le catalyseur chrome, la distribution du comonomère se fait principalement sur les chaînes courtes. Avec le catalyseur ZN, la répartition est un peu plus homogène et, pour les catalyseurs à site unique, le polymère a une structure beaucoup plus homogène et la répartition du comonomère est uniforme.

Un polymère à distribution bimodale des masses molaires est composé de deux fractions qui diffèrent généralement par leur masse molaire et leur taux de branchement résultant du type de comonomère utilisé (Scheirs *et al.* (1996), Maréchal (2002)). Les technologies utilisées pour produire les polyéthylènes bimodaux sont la combinaison des différents procédés de polymérisation sous basse pression. En règle générale, cinq procédés commerciaux prédominent utilisant :

- deux ou trois réacteurs agités en cascade (polymérisation en solution ou en suspension) ;
- deux réacteurs en série (polymérisation en phase gazeuse) ;
- deux réacteurs à boucle (polymérisation en suspension) ;
- un réacteur à boucle couplé à un réacteur phase gazeuse.

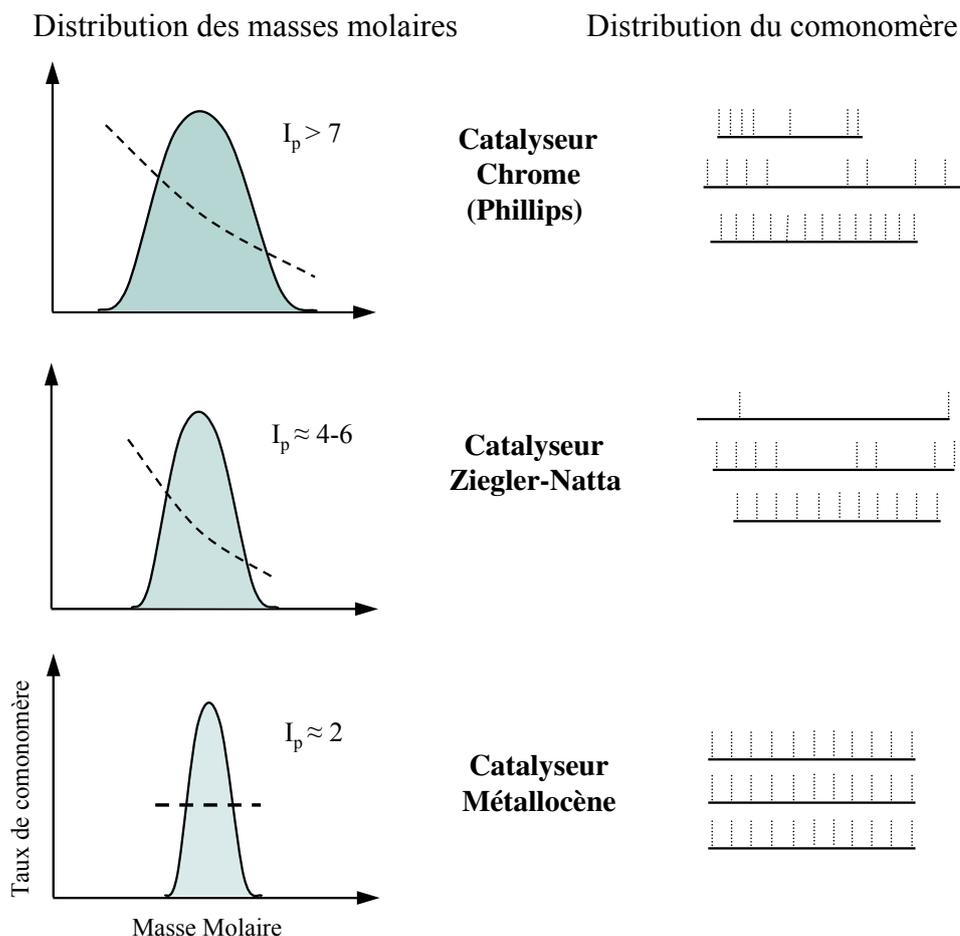


Figure 1.2. Distribution des masses molaires (indice de polymolécularité, I_p) et distribution du comonomère selon le type de catalyseur

Ces procédés de fabrication comportant plusieurs étapes donnent la possibilité de contrôler la DMM. L'incorporation de comonomère permet de régler le taux de branchement en fonction de la masse molaire.

Les applications des polyéthylènes bimodaux sont sensiblement les mêmes que celles des PE monomodaux correspondants. Cependant, l'amélioration sensible des propriétés rend ces produits plus performants. De plus, la quantité de matière nécessaire pour réaliser le même objet sans compromettre ses propriétés, peut être diminuée. Par exemple, l'épaisseur d'une feuille mince peut ainsi être réduite de 10 à 30 %. Enfin, sans ces PE bimodaux et le contrôle sur la DMM et l'incorporation de comonomère, le développement du PEhd destiné aux applications tuyaux sous pression n'aurait pas pu avoir lieu en raison de normes de plus en plus strictes (Scheirs *et al.*, 1996). Pour cette dernière application, des matériaux avec une distribution bimodale très large sont produits. Ceux-ci combinent une bonne processabilité provenant de la fraction de faible masse molaire (fMM) et de bonnes propriétés mécaniques dues à la fraction de haute masse molaire (hMM). Malheureusement, il est alors très difficile d'obtenir un mélange

complètement homogène par le biais d'un simple mélange mécanique des deux fractions de PE.

1.3 Mélanges de polymères

1.3.1 Généralités

- **Intérêt des mélanges de polymères**

Il existe trois voies principales pour préparer de nouveaux matériaux polymères :

- (a) **Synthèse** de nouveaux monomères et/ou développement de nouvelles méthodes de polymérisation ;
- (b) **Copolymérisation** d'au moins deux monomères. Les propriétés du matériau final sont liées à sa structure :
 - *Copolymère statistique* : extension de la fenêtre d'utilisation des homopolymères correspondants ;
 - *Copolymère à blocs* : système hétérogène, propriétés originales (exemple : élastomères thermoplastiques).
- (c) **Mélange** de deux polymères ou plus :
 - Mélange de deux polymères *miscibles* : systèmes homogènes, propriétés moyennes par rapport aux homopolymères qui les composent ;
 - Mélange de deux polymères *immiscibles* : systèmes hétérogènes, propriétés intéressantes et parfois inattendues.

Les propriétés susceptibles d'être atteintes par mélange de deux polymères ou plus sont multiples. Cette voie ne nécessite ni investissement dans de nouvelles unités de fabrication, ni modification de lignes de production. À partir de produits existants, il est possible d'élargir la gamme de propriétés ou d'obtenir des matériaux avec des compromis de propriétés avantageux pour l'application recherchée. Le mélange de polymères constitue donc une voie très intéressante pour l'obtention de nouveaux matériaux.

- **Utilisation des mélanges dans l'industrie**

À l'origine, l'objectif de l'élaboration de mélanges de polymères était d'améliorer une propriété donnée de la matrice, le plus souvent sa résistance aux chocs. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts, la réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût, la diminution des stocks et du nombre de grades à produire ou encore l'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique ou chimique). Environ 80 % de

la production de plastiques est utilisée pour les alliages ou mélanges de polymères et les matériaux composites (Utracki, 2002).

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le récent développement des polyéthylènes bimodaux a ouvert la voie à des produits combinant des propriétés inaccessibles avec des PE monomodaux. Cependant, ces mélanges chimiques très intéressants présentent un inconvénient. À la sortie du réacteur, la fraction de haute masse molaire n'est pas dispersée de manière homogène dans le produit. Lorsque la distribution des masses molaires est très large, une étape d'extrusion classique n'est plus suffisante pour obtenir un matériau homogène.

Avant de développer les possibilités offertes par les fluides supercritiques, un résumé général relatif aux connaissances concernant les mélanges de polymères est présenté dans cette partie. Le mélange de polymères ayant des masses molaires et des teneurs en comonomères très différentes est régi par la thermodynamique et la rhéologie, et cela même s'ils sont parfaitement compatibles.

1.3.2 Notions théoriques de miscibilité thermodynamique

La miscibilité de deux polymères est une notion thermodynamique. L'énergie libre de mélange, ΔG_m , s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

où ΔH_m est l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température.

Les conditions pour que les composants du mélange soient miscibles sont :

$$\Delta G_m < 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} > 0$$

L'entropie de mélange, ΔS_m , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Elle est d'autant plus faible que les composants du mélange ont des masses molaires élevées. L'enthalpie de mélange, ΔH_m , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre les composants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et donc, ΔH_m est positive. En revanche, elle peut être négative, si des interactions favorables entre les molécules existent. Dans le cas des macromolécules, ΔS_m est positive, mais proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔH_m soit négatif ou proche de 0.

La théorie de Flory-Huggins permet de calculer l'énergie libre d'un mélange de polymères. Ce mélange est traité comme une solution régulière représenté par un maillage régulier où chaque noeud est occupé par une unité d'une chaîne macromoléculaire. Différentes hypothèses simplificatrices ont été utilisées dans le développement de ce modèle (Flory (1941), Huggins (1941)).

Dans le modèle de Flory-Huggins, l'énergie libre de mélange de deux polymères, A et B, est donnée par l'équation 1.2 :

$$\Delta G_m = \Re T \left(\chi_{AB} \phi_A \phi_B + \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right) \quad (1.2)$$

avec :

- χ_{AB} le paramètre d'interaction de Flory-Huggins qui caractérise l'interaction effective entre A et B,
- ϕ_A et ϕ_B les fractions volumiques des polymères A et B,
- N_A et N_B les degrés de polymérisation de A et B,
- T la température,
- \Re la constante des gaz parfaits.

On peut citer comme exemple de polymères miscibles les couples polystyrène (PS) / poly(oxyde de phénylène) (PPO) et polyéthylène téréphtalate (PET)/polybutylène téréphtalate (PBT).

1.3.3 Méthodes de mélange

La préparation des mélanges de polymères peut être conduite de différentes façons par :

- (a) mélange mécanique ;
- (b) dissolution dans un cosolvant suivie soit d'une formation de feuille par coulée, d'une lyophilisation ou d'un séchage par atomisation ;
- (c) mélange de poudres fines ;
- (d) utilisation de monomère(s) comme solvant de l'autre composant du mélange puis polymérisation de tous les monomères comme dans la fabrication du polystyrène choc ;
- (e) autres méthodes utilisées dans la technologie des réseaux interpénétrés (IPN).

Pour des raisons économiques, le mélange mécanique est le plus utilisé. Il est important d'optimiser la taille de la phase dispersée en fonction des propriétés d'usage désirées pour le mélange. Par exemple, l'optimisation de la résistance aux chocs du PS choc requiert une plage de diamètre de la phase élastomère allant de 1 à 3 μm ; des particules de taille plus petites sont nécessaires pour l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) ou le polychlorure de vinyle (PVC). Des domaines plus grands sont requis afin d'obtenir des structures feuilletées.

Pour améliorer les performances des mélanges immiscibles, une compatibilisation est souvent nécessaire. Le rôle d'un compatibilisant est semblable à celui d'un émulsifiant dans les technologies d'émulsion ; la migration du compatibilisant à l'interface permet donc :

- (a) De réduire la tension interfaciale pour faciliter la dispersion,

- (b) De stabiliser la morphologie,
- (c) D'augmenter l'adhésion entre les phases à l'état solide pour améliorer les propriétés mécaniques des mélanges obtenus.

Parmi les nombreuses stratégies cités dans la littérature, deux méthodes de compatibilisation de mélanges peuvent être retenues (Aji et Utracki, 1996) :

- (a) méthode non réactive :
 - ajout d'une petite quantité d'un troisième composant (co-solvant) miscible avec chacune des phases,
 - ajout d'un copolymère aux propriétés amphiphiles, pour un mélange de polymères A et B, le copolymère peut être de type A-B ou X-Y, où le bloc X devant être miscible avec le polymère A mais immiscible avec le polymère B, et vice-versa. Un copolymère bloc est généralement utilisé.
- (b) méthode réactive :
 - cette méthode est connue sous le nom de compatibilisation réactive. L'agent à l'interface est produit *in situ*, en utilisant des polymères susceptibles de réagir entre eux ou en introduisant un troisième composant possédant des groupes fonctionnels appropriés.

La méthode (a) diminue l'énergie interfaciale, entraînant une meilleure dispersion et une augmentation de l'adhésion entre les phases. Cependant, l'expérience montre que cette méthode a moins d'impact sur la stabilisation de la morphologie du mélange. La compatibilisation réactive engendre une interface qui permet de stabiliser la morphologie face aux contraintes de mise en oeuvre. La méthode (b) est plus économique que l'ajout d'un copolymère spécialement conçu pour la compatibilisation.

1.3.4 Procédés de mélange par extrusion

• Mise en oeuvre de polymères par extrusion

La plupart des mélanges de polymères sont produits en continu dans des équipements de mise en oeuvre tels que des extrudeuses monovis ou bivis et des malaxeurs. La machine la plus utilisée pour la transformation en continu de polymères est l'extrudeuse monovis. Cependant, il est fait de plus en plus souvent appel aux extrudeuses bivis en raison de leur souplesse d'utilisation et de leur capacité de production. Grâce aux fourreaux segmentés et aux configurations multiples des profils de vis, différentes étapes dans la transformation des matériaux peuvent être réalisées en différentes zones successives du même appareil. Le taux de cisaillement, le temps de séjour et la température dans chacune de ces zones peuvent être modifiés en changeant l'ordre et/ou le type d'éléments de vis (transport ou malaxage) et en utilisant des systèmes de chauffage indépendants. Les extrudeuses bivis possèdent aussi des points d'insertion pour l'injection de réactifs ou des événements permettant d'effectuer une dévolatilisation.

La figure 1.3 illustre les différentes opérations réalisables dans une extrudeuse bavis à travers l'exemple de l'élaboration du mélange de deux polymères.

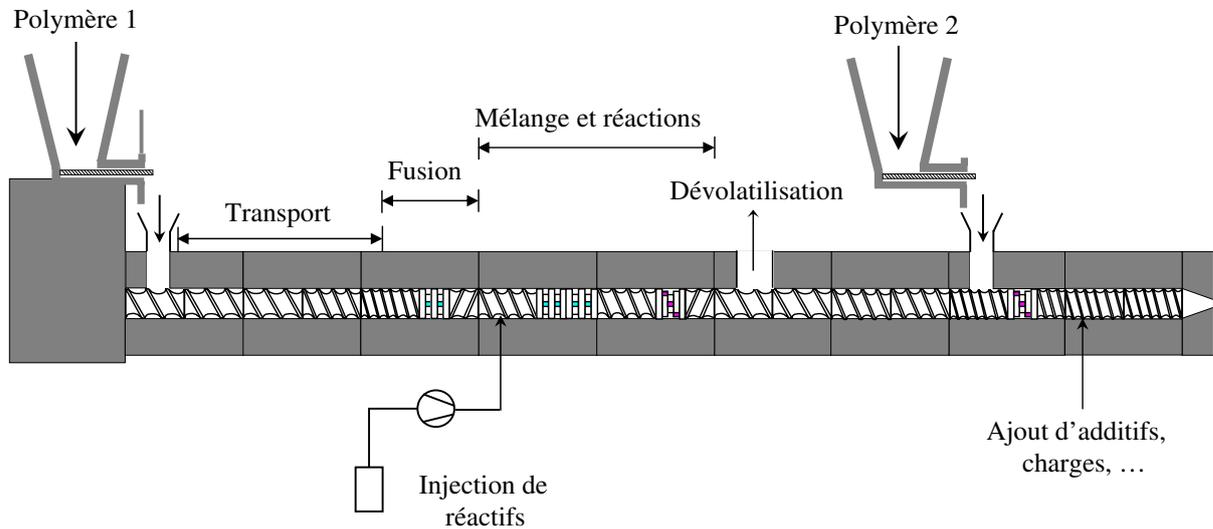


Figure 1.3. Principales fonctions et opérations unitaires réalisables dans une extrudeuse bavis

Le polymère à fonctionnaliser est introduit dans une extrudeuse bavis corotative. Sa fusion et son mélange avec un agent de greffage et un amorceur sont réalisés dans la première zone. La dévolatilisation permet alors l'élimination des composés volatils et de ceux n'ayant pas réagi. Le polymère fonctionnalisé est ensuite mélangé avec le second polymère. D'autres composants (additifs, charges, ...) peuvent être ajoutés par le biais des points d'injection. La température et les conditions de cisaillement dans ces zones sont telles que le mélange y est optimal. Ainsi, toutes les étapes d'un procédé relativement complexe de mélange sont effectuées au travers d'un seul passage en extrudeuse.

• Types d'extrudeuses bavis

Dans une extrudeuse bavis, deux vis parallèles sont contenues dans un fourreau cylindrique à section en forme de 8. Deux critères principaux permettent de classer les différents systèmes bavis :

- **le sens de rotation** : les vis sont dites *corotatives* si elles tournent dans le même sens et *contrarotatives* si elles tournent en sens inverse l'une de l'autre. Ceci a une grande importance sur les conditions d'écoulement,
- **l'interpénétration** : les vis sont dites *interpénétrées* lorsque le filet de l'une d'elles pénètre plus ou moins profondément dans le chenal de la vis voisine. On parle alors de vis partiellement ou totalement interpénétrées. Dans le cas contraire, on aura affaire à des vis tangentes ou *non interpénétrées*.

En fonction de l'application recherchée, le type d'extrudeuse bavis adapté sera choisi. Par exemple, les systèmes contrarotatifs interpénétrés sont très utilisés pour l'extrusion de tubes ou profilés en PVC, alors que les systèmes corotatifs interpénétrés sont plutôt recherchés pour des applications de compoundage, de dispersion de charges ou de modifications chimiques. Les systèmes non interpénétrés, plus rares, sont le plus souvent employés pour le développement de réactions chimiques ou la dévolatilisation (extraction de substances volatiles).

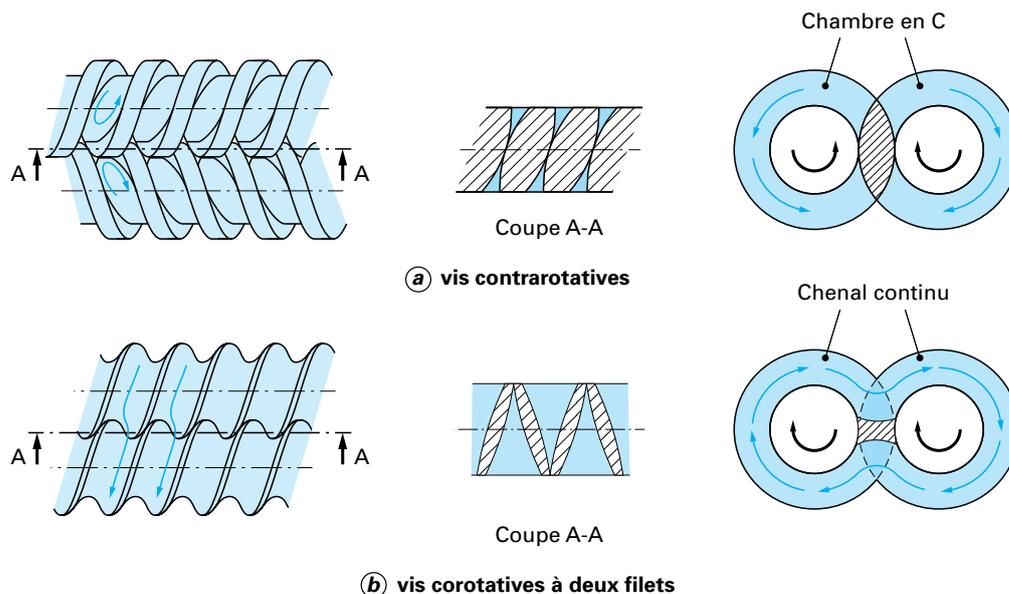


Figure 1.4. Géométrie et mode d'écoulement pour deux types de vis (Vergnes et Chapet, 2001)

Suivant le type d'extrudeuse, les propriétés géométriques des chenaux de vis et donc les caractéristiques d'écoulement sont différentes. Comme on peut le voir sur la figure 1.4, le passage d'une vis à l'autre dans la zone d'interpénétration est plus ou moins ouvert et aisé suivant la configuration. Pour des vis contrarotatives (figure 1.4(a)), ce passage est très limité. Le polymère occupe sur chacune des vis un espace en forme de C, au sein duquel il recircule, avec très peu d'échanges avec les chambres en C voisines. La matière progresse de l'amont vers l'aval grâce à la rotation des vis, qui jouent ici le rôle de pompes volumétriques. Pour des vis corotatives autonettoyantes à deux filets (figure 1.4(b)), ce passage est au contraire très ouvert et la matière passe très facilement d'une vis sur l'autre, en suivant une trajectoire hélicoïdale en forme de huit. On a ici un écoulement de type « chenal continu », très semblable à celui que l'on pourrait observer sur une extrudeuse monovis.

Pour favoriser le mélange ou la dispersion, on incorpore très souvent dans le profil de vis des éléments particuliers :

- éléments malaxeurs ;
- contre-filets (éléments à pas inverse, dont les flancs sont percés d'ouvertures axiales) ;

- disques mélangeurs (sortes de roues dentées, destinées à séparer et recombinaer les flux de matière).

1.3.5 Morphologie des mélanges

La morphologie d'un mélange de polymères a un impact très important sur ses propriétés d'usage. En changeant les conditions opératoires de mélange, il est possible de contrôler ou modifier la morphologie de ces systèmes.

- **Développement de la morphologie pendant la mise en oeuvre**

Lors de la préparation d'un mélange de polymères dans un malaxeur, Scott et Macosko (1991) ont constaté que la réduction maximale des tailles de particules est obtenue au cours des toutes premières minutes. Plochocki *et al.* (1990) ont proposé un mécanisme initial de dispersion correspondant à l'abrasion des granulés solides ou partiellement fondus sur les parois de l'appareillage de mise en oeuvre.

De nombreuses études sur le développement de la morphologie pendant la mise en oeuvre dans les extrudeuses bivis ont également été réalisées. Sundararaj *et al.* (1992) ont expliqué l'évolution de la morphologie, depuis les granulés jusqu'aux particules de taille submicronique, dans une extrudeuse bivis corotative. Ils ont expliqué la dispersion d'une phase dans l'autre par la formation de films et de rubans se rompant rapidement sous l'effet de la tension interfaciale et du cisaillement, pour donner une taille de particules de l'ordre du micromètre. Bourry et Favis (1998) ont montré que le maximum de réduction de taille avait lieu dans la zone de fusion des granulés. D'autres auteurs ont montré que la morphologie peut aussi dépendre des conditions de cisaillement subies par le matériau juste avant sa sortie de l'extrudeuse (Machado *et al.* (1999), Lee et Han (2000)).

- **Effet du rapport des viscosités des polymères à mélanger**

Dans les mélanges de polymères, la taille des domaines de la phase dispersée est minimale quand le rapport des viscosités des polymères considérés est proche de 1 et augmente avec ce dernier (Grace, 1982). Yang *et al.* (1999) ont rapporté des résultats similaires pour des mélanges de polycarbonate (PC)/acrylonitrile butadiène styrène (ABS). Ils ont montré que la qualité du mélange se détériore avec l'augmentation de la différence entre les viscosités des polymères constituant le mélange.

1.3.6 Mélanges de polyoléfines (PO)

Généralement, les polyoléfines semi-cristallines comme les PEhd et le polypropylène sont mélangées avec des polyoléfines élastomères comme le PEbd, le copolymère éthylène-propylène ou le polyisobutylène afin d'améliorer la ténacité. La plupart des mélanges de PO renforcés sont obtenus mécaniquement par extrusion sans utilisation de compatibilisant. De récents progrès dans la technologie des polyoléfines ont conduit au développement d'une nouvelle génération de produits possédant une distribution bimodale des masses molaires. Ces produits combinent les bonnes propriétés mécaniques dues aux fractions de hautes masses molaires et une meilleure processabilité grâce aux fractions de faibles masses molaires. La mise en oeuvre classique de ces mélanges ne permet cependant pas de disperser totalement les gels (amas de hautes masses molaires). Dupire *et al.* (2003) ont montré que plusieurs extrusions successives sont nécessaires pour obtenir une bonne homogénéisation de polyéthylènes bimodaux.

Cette homogénéité alliée à un coût énergétique de production peu élevé sont les critères recherchés dans la mise en oeuvre de polyéthylène avec une DMM bimodale. Cependant, pour ces produits, le rapport de viscosité des fractions qui les composent est généralement supérieur à 100. Grace (1982) a montré que dans les systèmes présentant un rapport des viscosités élevé, les conditions de mélange sont meilleures dans un écoulement en élongation qu'en cisaillement. Cependant, durant le mélange dans des extrudeuses baxis, l'effet du cisaillement est prédominant ce qui peut expliquer le fait que ces matériaux à distribution bimodale des masses molaires contiennent encore une quantité relativement importante d'amas de hautes masses molaires mal dispersés. En s'appuyant sur les travaux de Susaka (1982), Nguyen et Utracki (1995) ont conçu un nouveau type de mélangeur à flux élongationnel, EFM, basé sur le principe du passage des mélanges de polymères présentant des viscosités très différentes à travers une série de convergents et de divergents. En utilisant comme matériaux du polyéthylène à ultra haute masse molaire (PEUHMM) ajouté à du PEhd, Luciani et Utracki (1996) ont étudié l'avantage de l'utilisation d'une extrudeuse monovis équipée de ce nouveau mélangeur par rapport à une extrudeuse baxis pour obtenir une meilleure dissolution de la fraction de ultra hautes masses molaires. Ils ont rapporté que la dissolution du PEUHMM obtenue est meilleure avec le système équipé d'un EFM.

Rische *et al.* (1999) ont recherché des conditions spécifiques d'extrusion afin de pouvoir développer davantage un flux élongationnel. Ils ont développé une zone dédiée à l'homogénéisation du PE bimodal dans l'extrudeuse et ont eu recours à un élément de type Venturi dont la section pouvait varier entre 0.5 et 1 fois le diamètre de l'extrudeuse pour favoriser un écoulement élongationnel. Ils n'ont observé aucune rupture des gels présents qui sont de forme allongée alors que la théorie de rupture des gouttes pour des mélanges de polymères immiscibles suppose une rupture due à la tension interfaciale entre les composants (Utracki et Shi, 1992). Ce résultat indique qu'il n'y a pas de tension interfaciale au sein du polyéthylène bimodal entre la matrice et les amas. Les auteurs ont réussi à obtenir un produit final contenant moins de 1 % d'inhomogénéités

(résultat issu de la mesure de surface d'une coupe d'échantillon). Cependant, aucune information quant à la dégradation éventuelle des produits n'est fournie.

Meller *et al.* (1999) ont étudié l'influence de la géométrie de la filière et du débit de polymère sur l'efficacité de mélange d'un polyéthylène bimodal. Ils ont utilisé un rhéomètre capillaire avec des filières présentant des profils d'entrée de géométries différentes. En réalisant des conditions d'écoulement convergent avec ces filières, les auteurs ont pu développer un flux élongationnel et ainsi atteindre une efficacité de mélange de 93 % dans le meilleur des cas (avec un profil du convergent à 60°). Un débit critique correspondant à l'efficacité maximale a été observé pour chaque type de filière.

En résumé, il convient de noter que les mélanges de polymères constituent une partie prépondérante de l'industrie des matières plastiques. Nous n'avons présenté ici que les notions générales sur la miscibilité et l'importance de la morphologie dans ces mélanges. À ce jour, peu de travaux ont été publiés sur l'homogénéisation de ces produits qui reste encore difficile et coûteuse. Aussi, dans le cadre de cette étude, avons nous décidé d'analyser l'apport éventuel de l'utilisation des fluides supercritiques pour améliorer cette dernière.

1.4 Fluides supercritiques

1.4.1 Propriétés

Les fluides sont généralement divisés en deux classes : les liquides et les gaz. Cependant, la distinction n'est pas toujours claire en particulier lorsque les phases liquide et gaz deviennent indissociables. Le point critique d'un corps pur est défini thermodynamiquement par les conditions suivantes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right)_T = 0 \quad (1.3)$$

où P est la pression, V le volume molaire et T la température.

La figure 1.5 montre le diagramme de phase d'un corps pur. Au-delà de ce point, le fluide est appelé fluide supercritique (FSC) plutôt que gaz ou liquide. Une phase est généralement considérée comme liquide si elle peut être vaporisée par une réduction de la pression à température constante. Elle est considérée comme étant un gaz si elle peut être condensée par une réduction de température à pression constante. Puisque la région définie au-delà du point critique ne correspond à aucune de ces définitions, elle n'est considérée ni comme un liquide, ni comme un gaz. Ainsi, un liquide peut être transformé en gaz et vice-versa sans changement de phase. Le point critique identifié par sa température et sa pression critiques est unique pour chaque corps. La température et la pression critiques représentent les plus hautes température et pression pour

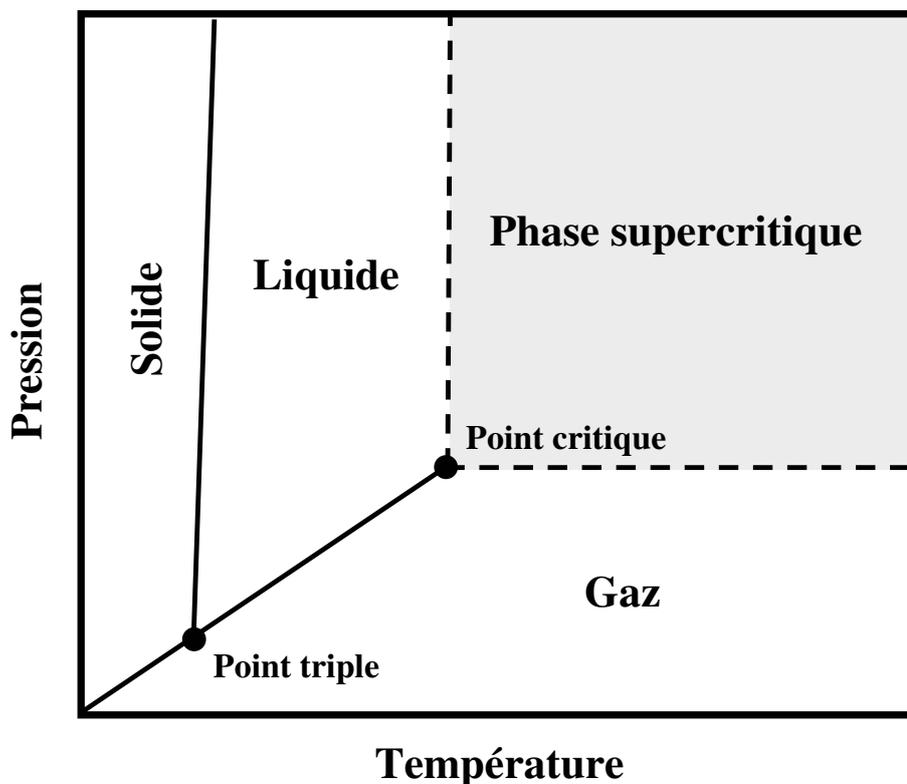


Figure 1.5. Diagramme de phases d'un corps pur

lesquelles un corps pur existe en équilibre liquide-vapeur. Les points critiques d'un certain nombre de fluides courants sont présentés dans le tableau 1.1.

Les fluides supercritiques possèdent des caractéristiques uniques de solubilité, densité, diffusivité et viscosité. Hannay et Hogarth (1879) ont été les premiers à montrer le pouvoir solvatant unique des FSC lors d'une conférence de la Société Royale de Londres. Ils ont découvert qu'une augmentation de la pression d'un système éthanol/sels inorganiques entraînait une dissolution des sels dans l'éthanol et qu'une diminution de la pression faisait précipiter le produit quand le mélange était chauffé au-dessus de la température critique de l'éthanol ($T_c=234^\circ\text{C}$). Comme l'on peut s'y attendre d'après l'équation 1.3, la compressibilité d'un fluide supercritique est variable. Quand la densité se rapproche de celle d'un liquide, le FSC commence à agir comme un solvant liquide et son pouvoir solvant dépend alors de sa densité.

Les autres caractéristiques d'un FSC sont sa diffusivité et sa viscosité. Ces propriétés ont des ordres de grandeur situés entre les valeurs des gaz et des liquides (Tableau 1.2). Par exemple, le coefficient d'auto-diffusion du dioxyde de carbone est supérieur d'un ou deux ordres de grandeur à la diffusivité de solutés dans un liquide. La viscosité

Tableau 1.1. Caractéristiques critiques de plusieurs fluides (Reid *et al.*, 1987)

Fluides	Température critique	Pression critique
	T_c (°C)	P_c (bar)
Dioxyde de carbone	31.1	73.8
Ethane	32.2	48.8
Ethylène	9.3	50.4
Propane	96.7	42.5
Propylène	91.9	46.2
Cyclohexane	280.3	40.7
Isopropanol	235.2	47.6
Benzène	289	48.9
Toluène	318.6	41.1
<i>p</i> -Xylène	343.1	35.2
Chlorotrifluorométhane	28.9	39.2
Trichlorotrifluorométhane	198.1	44.1
Eau	374.2	220.5

du CO₂ est inférieure d'un ordre de grandeur aux viscosités des solvants organiques usuels.

Tableau 1.2. Ordres de grandeur de quelques propriétés pour un fluide

Propriétés	Liquide	FSC	Gaz
Masse volumique (g/cm ³)	1	0.1-0.5	10 ⁻³
Diffusivité (cm ² · s ⁻¹)	10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁻¹
Viscosité (Pa · s)	10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶

Les deux fluides les plus communément utilisés sont le dioxyde de carbone et l'eau. Puisqu'ils sont non toxiques et non combustibles, ce sont des solvants de choix pour tous types d'industries, même pour l'industrie alimentaire, et peuvent être utilisés sans

réglementation spécifique. De plus, ils sont peu coûteux et abondants. L'avantage supplémentaire du CO₂, et de loin le plus important, est d'avoir des caractéristiques critiques (T_c=31 °C, P_c=73.8 bar) qui permettent son emploi à une température voisine de l'ambiante et à des pressions acceptables. L'eau supercritique nécessite des conditions bien plus sévères avec une température et une pression supérieures à 374 °C et 220 bar, respectivement. Ceci a bien entendu motivé notre choix pour l'utilisation du **dioxyde de carbone** dans cette étude.

1.4.2 Applications des fluides supercritiques aux polymères

Alors que l'éthylène supercritique est utilisé depuis des décennies comme milieu de polymérisation pour la production de polyéthylène basse densité, un intérêt nouveau pour les fluides supercritiques dans les années 1970 et 1980 s'est manifesté sur les techniques d'extraction et de séparation. Les principaux succès commerciaux des fluides supercritiques sont liés à l'industrie agroalimentaire. Par exemple, Pfizer a lancé une unité d'extraction de houblon en 1985 et Kraft General Foods a utilisé les FSC dans une usine de décaféination en 1987. En plus des procédés d'extraction, de nombreuses nouvelles applications ont été découvertes durant ces dernières années, notamment dans le domaine des polymères et de leur mise en oeuvre.

Afin de pouvoir exploiter pleinement le potentiel du dioxyde de carbone et des autres fluides dans ces procédés, il est très important de comprendre comment les matériaux interagissent avec les FSC. Shieh *et al.* (1996a,b) ont étudié les interactions de différents polymères cristallins et amorphes avec le CO₂ supercritique (scCO₂) sur une grande plage de température et de pression (25-70 °C et 69-209 bar). Les principales applications potentielles de polymère traités par des FSC sont regroupées dans la figure 1.6.

Dans ce qui suit, nous présenterons différentes applications ayant trait à la transformation des polymères. L'utilisation des fluides supercritiques pour l'élaboration de mélanges de polymères sera ensuite revue dans le paragraphe 1.4.3.

• Procédés de séparation en milieu supercritique

Scholsky (1987) a passé en revue les principes du procédé de séparation. Le concept basique est de pressuriser le produit à séparer dans une cuve qui est exposée à un courant de solvant supercritique possédant une grande sélectivité pour un des composés qui se dissout alors dans le fluide supercritique. Le solvant est ensuite éliminé et dépressurisé afin de faire précipiter le produit dissout.

Les procédés de purification et/ou de fractionnement de polymères représentent des applications majeures des fluides supercritiques (Krukoni (1985), Kokturk et Howdle (2001)). De nombreux brevets, traitant de la purification de polymères, de l'extraction de monomères résiduels et d'oligomères par exemple, ont été ainsi déposés (Kimura *et al.* (1991), Roby et Totakura (1995), Krupinski et McQueen (1997), Yoshida (1999)).

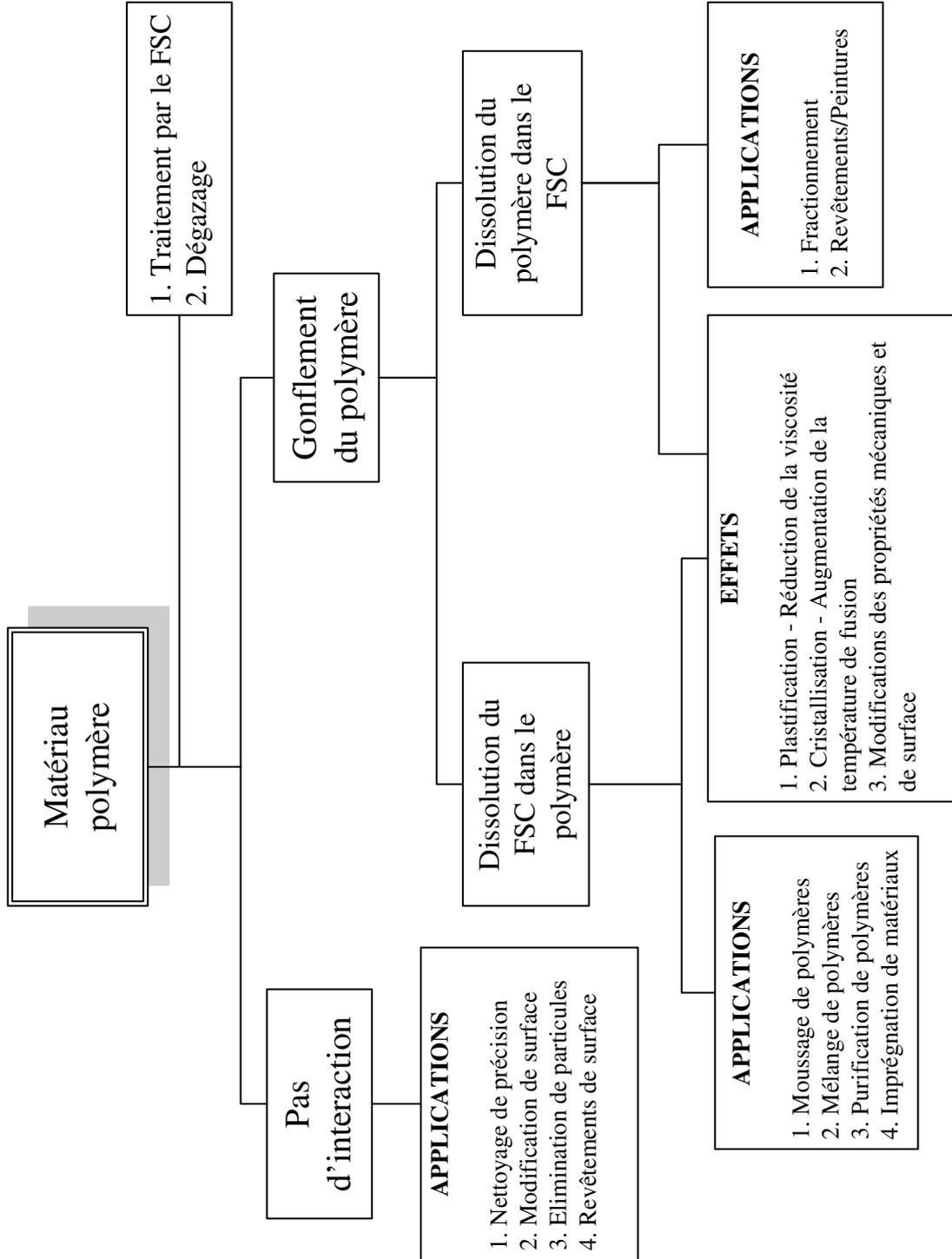


Figure 1.6. Principaux effets entre les fluides supercritiques et les polymères, et applications résultantes (Shieh *et al.*, 1996a)

Extraction par extrusion Hermann et Rath (1988) ont déposé un brevet pour une extraction *in-situ* en utilisant un dispositif composé de deux extrudeuses en série. La première extrudeuse est conçue pour dissoudre le scCO₂ dans le polymère, le FSC et le polymère s'écoulant dans le même sens. La seconde est nécessaire pour dévolatiliser le FSC et les impuretés. La première extrudeuse est connectée latéralement à la seconde et le profil de vis est choisi de sorte à inverser l'écoulement du CO₂ par rapport à celui du polymère dans une partie de l'extrudeuse. La figure 1.7 montre un schéma simplifié du procédé utilisé.

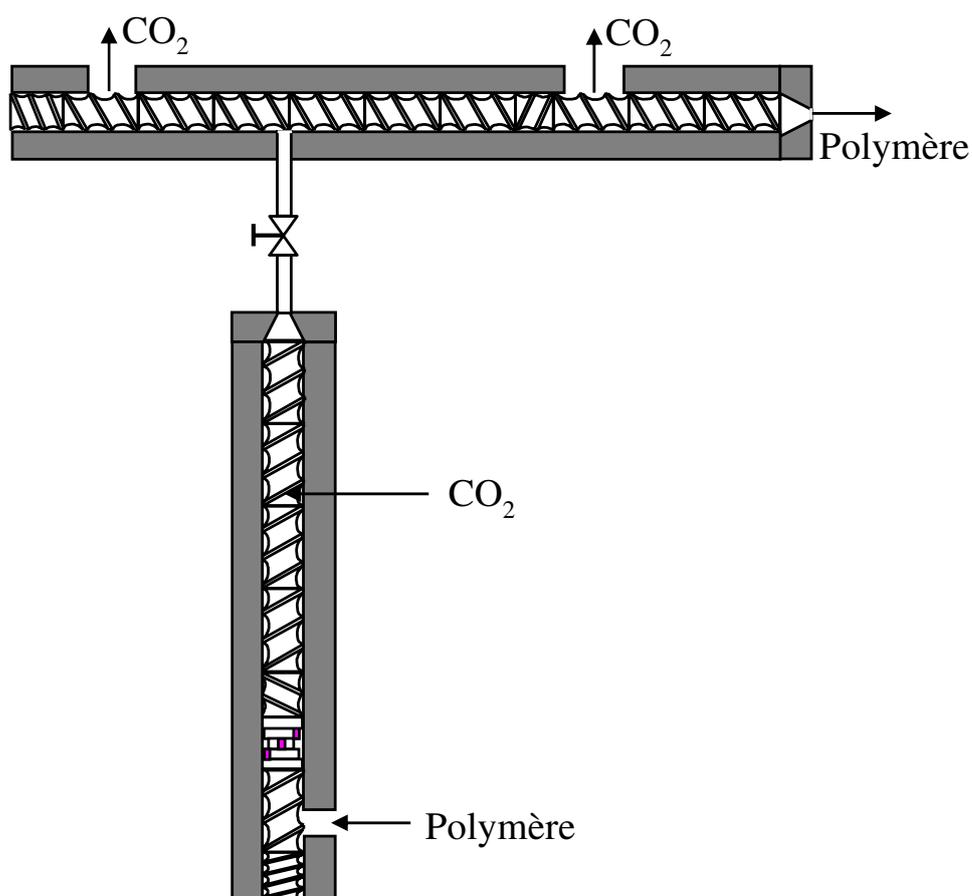


Figure 1.7. Représentation schématique d'un procédé d'élimination des impuretés de polymères par CO₂ supercritique (Hermann et Rath, 1988)

Fractionnement de polymères Il est souvent souhaitable de pouvoir produire des polymères avec des masses molaires plus petites que ce qui peut être obtenu durant la polymérisation. Ceci est d'autant plus vrai pour la fabrication de matériaux à haut degré de pureté et dans la détermination d'une distribution optimale des masses molaires pour une application spécifique du produit considéré. Puisqu'il est presque impossible de réussir à obtenir ce genre de DMM étroite durant la réaction, un fractionnement du polymère est souvent nécessaire. Les techniques de séparation habituelles comme la

distillation, la précipitation et la filtration ne fournissent pas la sélectivité requise pour l'obtention de fractions de polymères présentant une DMM très étroite (Via *et al.* (1994), Ute *et al.* (1995), Nieuwoudt *et al.* (2002)).

Les fluides supercritiques possèdent de nombreuses propriétés qui en font des candidats potentiels pour leur utilisation dans les procédés de séparation liés à la transformation des polymères. La viscosité des FSC est inférieure et leur diffusivité supérieure d'un ordre de grandeur par rapport à la plupart des liquides, ce qui permet une meilleure pénétration dans la matrice polymère tout en maintenant un bon pouvoir solvant. Une autre propriété importante des FSC est leur compressibilité, le paramètre de solubilité d'un fluide supercritique peut ainsi être varié de façon précise en changeant la température ou la pression. Ainsi, un fractionnement difficile par rapport à la masse molaire peut être effectué en changeant les conditions de température et/ou de pression.

• Polymérisation en présence de fluides supercritiques

Les FSC ont été utilisés dans les réactions chimiques et la polymérisation. Les raisons allant en faveur de réactions chimiques dans des FSC ont été exposées par Clifford (1994). La raison la plus évidente est que le contrôle de la réaction avec la pression et la température peut permettre aux réactifs d'être présents dans une ou deux phases. Par exemple, l'eau supercritique qui a un comportement polaire beaucoup moins prononcé peut homogénéiser une quantité non négligeable de composés organiques apolaires et les rendre disponibles pour réagir. La deuxième raison est une diffusivité rapide. Dans les fluides supercritiques, les coefficients de diffusivité sont généralement plus élevés que dans la plupart des autres fluides (tableau 1.2), ce qui peut améliorer les vitesses de réactions. Kiran (1999) a dressé une revue des polymérisations et modifications de polymères dans les FSC, avec une recherche particulière sur la polymérisation radicalaire, en masse et les modifications de polymères.

DeSimone *et al.* (1992) ont effectué la polymérisation de fluoropolymères dans le CO₂ supercritique. Les fluoropolymères sont généralement insolubles dans la plupart des solvants exceptés les Chloro Fluoro Carbures (CFC) connus pour leur nocivité envers l'environnement. Ils ont tenté de s'affranchir de ce problème environnemental en polymérisant des monomères acryliques fluorés dans du scCO₂. La cinétique de décomposition et l'efficacité d'amorceurs de polymérisation radicalaire dans le scCO₂ ont été étudiées par Guan *et al.* (1993). En utilisant la décomposition du 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN) dans le dioxyde de carbone supercritique, ils ont conclu qu'une efficacité très élevée peut être obtenue dans le CO₂ comparée à celle obtenues dans des solvants liquides comme le benzène. Ce résultat a été expliqué par le fait que le scCO₂ a une viscosité d'un ordre de grandeur plus bas que le benzène.

Watkins et McCarthy (1995) ont préparé un mélange de polystyrène et de polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE). La teneur en polystyrène et sa distribution dans le mélange ont été contrôlées en ajustant la concentration de styrène dans le FSC ou le temps de

contact entre le fluide et le film de PCTFE. La synthèse de tels mélanges a été étendue à six polymères semi-cristallins. L'influence du temps de trempage, de la concentration en monomère et de la pression ont été étudiés. Les résultats ont montré que la plasticisation du PCTFE par le CO₂ augmente de façon significative la vitesse de diffusion du styrène dans la matrice.

Hayes et McCarthy (1997, 1998) ont effectué des expériences de greffage sur des polymères gonflés par le scCO₂ et ont constaté une augmentation du taux de greffage, qui atteint cependant un maximum et qui diminue ensuite si l'on augmente la pression. Ce résultat peut être expliqué par deux effets contraires : le gonflement de polymère est meilleur à basse pression mais le scCO₂ devient un bon solvant à pression élevée.

• Fabrication de mousse de polymères

Les mousses de polymères peuvent être produites en mode batch ou continu, à partir de matériaux fondus ou solides, et ceci avant ou après leur mise en forme. Le principe de séparation des deux phases, soluté et FSC, est provoqué par la génération d'une instabilité thermodynamique, comme une augmentation de température ou une dépressurisation. Le FSC précipite et une mousse à structure cellulaire est finalement produite.

Des plastiques microcellulaires ont été produits pour la première fois en mode batch par Martini-Vvedensky *et al.* (1984). Dans ce procédé, un échantillon de polymère est tout d'abord placé dans une chambre où le matériau est saturé en CO₂ ou N₂ sous haute pression et à température ambiante. Ensuite, la pression est relâchée et la température augmentée, ce qui provoque la nucléation d'une multitude de microcellules puis leur accroissement menant à une expansion de la mousse. Un des inconvénients du procédé en mode batch est le temps très long requis pour atteindre la saturation du polymère en gaz puisque la diffusivité est lente à température ambiante.

L'extrusion et le moulage par injection ont été considérés pour des procédés continus de formation de mousse. Afin de produire une structure microcellulaire dans un procédé continu, deux étapes sont essentielles, la formation continue d'une solution de polymère et de fluide, puis la nucléation microcellulaire. Park et Suh (1996) ont intégré ces deux étapes dans un procédé d'extrusion. Ils ont proposé un système utilisant une extrudeuse monovis. Le FSC est injecté dans un fourreau de l'extrudeuse et dissous dans le polymère pour former une phase unique. La création d'une solution homogène polymère/FSC est liée au degré de mélange et à la diffusivité du fluide supercritique. Le temps requis pour une diffusion complète est estimé à partir de la diffusivité et de l'épaisseur de striation qui est définie comme la distance moyenne entre des interfaces semblables des composants de la solution. Ils ont montré que les paramètres critiques dans l'extrusion de structures microcellulaires sont la solubilité du FSC, le degré de mélange et les conditions de température et de pression.

1.4.3 Utilisation des fluides supercritiques pour le mélange de polymères

- Réduction de la viscosité des polymères

La réduction de viscosité des polymères est d'un grand intérêt pour l'industrie de leur transformation. Leur mise en oeuvre à des températures pour lesquelles leur viscosité est plus faible permet d'améliorer la productivité d'une façon significative. Malheureusement, cela implique généralement des coûts énergétiques élevés puisque la plupart des polymères présentent un écoulement d'autant meilleur que la température est éloignée du point de fusion. Un agent plastifiant présentant une viscosité faible peut être ajouté au polymère pour en baisser la viscosité à l'état fondu. Le problème est que les plastifiants sont généralement intégrés au produit final parce qu'effectuer leur séparation est souvent économiquement non viable. Il peut alors en résulter une baisse des propriétés mécaniques, de la qualité de la surface et des propriétés d'usage des matériaux.

Un grand avantage lié à l'utilisation des fluides supercritiques dans la transformation des polymères est que ces fluides ne restent pas présents dans le produit final. Durant la dépressurisation du système, le FSC est dégazé et on récupère alors juste le produit désiré. Le dioxyde de carbone a été utilisé comme plastifiant afin de diminuer la viscosité de plusieurs polymères à l'état fondu. Gerhardt *et al.* (1997), Lee *et al.* (1999) et Elkovitch *et al.* (1999) ont montré que l'ajout de scCO_2 réduit probablement la viscosité à l'état fondu du produit, ce qui doit permettre un mélange des produits plus efficace. Ce phénomène s'explique par la théorie du volume libre. Le dioxyde de carbone gonfle le polymère fondu, provoquant une augmentation de son volume libre et entraînant une plus grande mobilité des chaînes, ce qui a pour résultat de réduire la viscosité à l'état fondu (Garg *et al.*, 1994).

Durant ces dernières années, l'attention des chercheurs s'est portée sur la quantification de la plastification des polymères fondus induite par le dioxyde de carbone et plus particulièrement la réduction de la viscosité produite par l'ajout de CO_2 . Gerhardt *et al.* (1997) ont utilisé un rhéomètre capillaire à haute pression avec un système de contre-pression pour mesurer la baisse de viscosité du polydiméthylsiloxane (PDMS) fondu avec du CO_2 . Kwag *et al.* (1999) ont utilisé le même rhéomètre capillaire pour mesurer les effets du CO_2 sur le polystyrène (PS). Dans ces deux cas, une diminution de viscosité de 50 % ou plus a été obtenue après incorporation de CO_2 dans le polymère. La mesure de la viscosité à l'état fondu, avec des diluents gazeux comprimés, est également effectuée à l'aide d'une extrudeuse équipée d'un rhéomètre à filière plate. L'extrudeuse permet un équilibre et une dissolution plus rapide du fluide dans le produit fondu en utilisant l'action de mélange de la vis (avec en plus des mélangeurs statiques) pour former une phase unique à haute température, où la diffusion est optimale. Bien que ce dispositif ne soit pas équipé d'un système de contre-pression comme le rhéomètre capillaire, l'utilisation de buses permet un certain contrôle de la pression.

Elkovitch *et al.* (1999) et Lee (2000) ont étudié les effets du CO₂ sur la viscosité du PS et du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ils ont montré qu'une baisse de 70 % de la viscosité pouvait être atteinte dans le cas du système PMMA/CO₂.

Areerat *et al.* (2002) ont utilisé un rhéomètre capillaire connecté à l'extrémité d'une extrudeuse pour étudier l'influence du CO₂ sur la viscosité à l'état fondu du LDPE. Les résultats expérimentaux ont montré que la viscosité du système LDPE/CO₂ baissait de 30 % avec une dissolution de dioxyde de carbone de l'ordre de 5 wt% à une température de 150 °C.

Dupire *et al.* (2003) ont montré que la mise en oeuvre de polyéthylènes présentant une distribution bimodale des masses molaires pouvait être améliorée conduisant à une meilleure homogénéisation du matériau. Le même polymère qui nécessitait trois étapes d'extrusion successives pour présenter une bonne dispersion peut être homogénéisé efficacement en utilisant du scCO₂. Du polyéthylène additivé d'un antioxydant conventionnel a été introduit dans un viscosimètre couette avec du CO₂ à haute température et haute pression (conditions supercritiques). Le dispositif décrit en détail par Oh et Lindt (2002), a permis de réduire la viscosité d'un facteur 10. Cependant, après traitement du PE dans le viscosimètre pendant plusieurs heures, moins de 1 % en surface de la fraction de hMM n'était pas dispersée dans la matrice de faible masse molaire.

• Élaboration de mélanges de polymères de morphologie contrôlée

Un paramètre qui a une forte influence sur les mélanges de polymères est le rapport de viscosité des polymères à l'état fondu (cf § 1.3.5). Elkovitch *et al.* (1999) ont étudié les effets du dioxyde de carbone supercritique sur des mélanges PMMA/PS ayant des rapports de viscosité différents. Ils ont trouvé que la solubilité du CO₂ est plus élevée dans le PMMA que dans le PS provoquant une plus grande diminution de la viscosité du PMMA et donc aussi une réduction du rapport de viscosité.

Elkovitch *et al.* (2000) ont observé une diminution nette de la taille de la phase dispersée près du point d'injection de CO₂ dans une extrudeuse bivio pour des mélanges de PMMA/PS ayant un rapport de viscosité de 7.3 pour un taux de cisaillement de 100 s⁻¹. La taille finale des particules est plus petite quand le dioxyde de carbone est ajouté. Cependant, les mélanges obtenus ne sont pas stables puisque le dégazage du fluide injecté entraîne un retour à la morphologie obtenue sans injection de CO₂. Elkovitch *et al.* (2001) ont aussi étudié les effets du scCO₂ sur les mélanges PMMA/élastomère et PS/élastomère. Le rapport de viscosité a été réduit de 15.5 à 3.5 après injection de 2 wt% de CO₂ dans le cas du système PMMA/élastomère. Pour le système PS/élastomère, le rapport de viscosité est passé de 2.5 à 1.3 pour la même quantité de CO₂ injectée. Une diminution de la taille de la phase dispersée a pu être observée dans les deux cas.

Lee *et al.* (1998) ont effectué des expériences sur des mélanges de PE/PS en présence de scCO₂ dans des extrudeuses monovis et bivio. Ils ont estimé *in situ* la viscosité à

l'état fondu et étudié la structure des mousses produites ainsi que la morphologie de la phase dispersée. Une baisse significative de la viscosité a été observée pour un mélange PE/PS (80/20). Ils ont aussi observé qu'une pression dans l'extrudeuse et une concentration en CO₂ plus élevées conduisent à des cellules de tailles plus petites dans les mousses produites.

1.5 Conclusion

Cette synthèse bibliographique montre que l'élaboration de mélanges de polymères est d'une grande importance aussi bien d'un point de vue industriel qu'économique. La conception des polyéthylènes à distribution bimodale des masses molaires permet d'obtenir des produits combinant les bonnes propriétés mécaniques de la fraction de haute masse molaire et une meilleure processabilité apportée par la fraction de faible masse molaire.

Les propriétés d'un mélange de polymères dépendent non seulement de la composition et des caractéristiques de ses composants mais aussi de sa morphologie qui dépend notamment des conditions de mise en oeuvre. Contrairement au cas des mélanges de polymères immiscibles, pour lesquels il existe une littérature abondante, les études sur les techniques d'homogénéisation de polymères homologues sont peu nombreuses (Rische *et al.* (1999), Meller *et al.* (1999)). Aucun auteur n'a mentionné l'utilisation de fluides supercritiques pour l'obtention d'une morphologie uniforme.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

La réalisation réside dans la pratique

BOUDDHA

Sommaire

2.1	Introduction	45
2.2	Description des matériaux	45
2.2.1	Polyéthylène	45
2.2.2	Dioxyde de carbone supercritique	46
2.2.3	Additif	47
2.3	Dispositif expérimental	48
2.3.1	Configuration globale	48
2.3.2	Extrudeuse	49
	– Fourreaux et filière	49
	– Éléments de vis	50
	– Choix du profil de vis	51
	– Équipement complémentaire	52
2.3.3	Unité d'injection du dioxyde de carbone	53
2.3.4	Dispositif de dévolatilisation	54
2.4	Méthodes de caractérisation	56
2.4.1	Calorimétrie différentielle à balayage	56
	– Principe de fonctionnement	56
	– Conditions opératoires	56
2.4.2	Chromatographie d'exclusion stérique à haute température	56
	– Principe de fonctionnement	57
	– Protocole expérimental	57
2.4.3	Analyse d'images	58
	– Préparation des échantillons	58
	– Microscopie optique	59
	– Analyse quantitative d'image	59
2.5	Expériences préliminaires	60
2.5.1	Dissolution du CO ₂ dans le PE	60
2.5.2	Extrusion en conditions supercritiques	61

- Conditions opératoires	62
- Polyéthylène monomodal PE1	63
- Polyéthylène bimodal Ziegler-Natta PE2	63
Extrusion avec le profil de vis n° 4	64
Extrusion avec le profil de vis n° 5	66
2.5.3 Conclusion	66

2.1 Introduction

L'extrusion de polymères et d'alliages de polymères en présence d'un fluide supercritique (FSC) requiert des techniques spéciales pour l'injection et la complète dissolution de ce fluide. Au cours de cette thèse, différentes configurations d'extrusion ont été utilisées afin d'évaluer et de clarifier les effets du dioxyde de carbone supercritique (scCO₂) sur la viscosité des polymères et l'homogénéisation de polyéthylènes (PE) ayant des masses molaires très différentes. Plusieurs systèmes basés sur l'élément principal de cette étude, l'extrudeuse bivis, ont été mis au point afin de mener à bien les expériences. Une description générale des matériaux, de l'équipement et des techniques de caractérisation est donnée dans ce chapitre. Les détails plus particuliers comme les conditions opératoires, la configuration des profils de vis seront explicités dans les chapitres suivants.

2.2 Description des matériaux

2.2.1 Polyéthylène

Différents grades de polyéthylène, dont la formule est rappelée figure 2.1, ont été utilisés durant cette étude :

- Des polyéthylènes obtenus par catalyse Ziegler-Natta (ZN) ou par catalyse métallocène, et présentant une distribution bimodale des masses molaires,
- Des PE de masses molaires correspondant aux fractions des faibles masses ainsi qu'à celles des hautes masses du polyéthylène ZN,
- Un PE monomodal (catalyseur chrome) pour des expériences préliminaires.

Les caractéristiques principales des PE sont reportées dans le tableau 2.1. Pour des raisons de confidentialité, les grades de PE fournis par Total Petrochemicals et utilisés durant cette thèse seront nommés PE1 à PE5, et certaines de leurs caractéristiques ne seront pas indiquées ici.

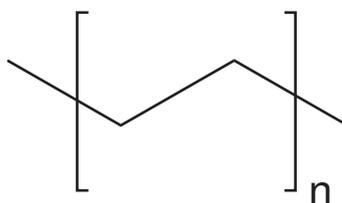


Figure 2.1. Structure du polyéthylène

Les indices de viscosité (Melt Flow Index et High Load Melt Index (MFI et HLMI)) donnent une indication qualitative de la viscosité d'un polymère. Ils représentent la masse de polymère fondu qui s'écoule pendant une durée déterminée, à température

Tableau 2.1. Caractéristiques des polyéthylènes utilisés dans ce travail

Désignation	Aspect	Catalyseur	MFI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	\bar{M}_w (g/mol)
PE1	Granulés	Cr	-	8	220 000
PE2	Poudre	ZN	-	16	260 000
PE3	Poudre	ZN	-	nd [†]	487 000
PE4	Poudre	ZN	113	-	30 000
PE5	Poudre	Met	-	13.6	207 000

[†]nd : non disponible

donnée, à travers une filière de dimensions normalisées, sous l'action d'un piston lesté. Les tests standards ont été effectués à une température de 190 °C et avec une masse de 2.16 et 21.6 kg, respectivement pour le MFI et le HLMI. Le résultat est donné en g/10 min.

2.2.2 Dioxyde de carbone supercritique

Le dioxyde de carbone a été utilisé comme fluide supercritique. Il est fourni par Messer France S.A. à l'état liquide dans une bouteille pressurisée à environ 60 bar. Ses principales caractéristiques sont rappelées dans la tableau 2.2.

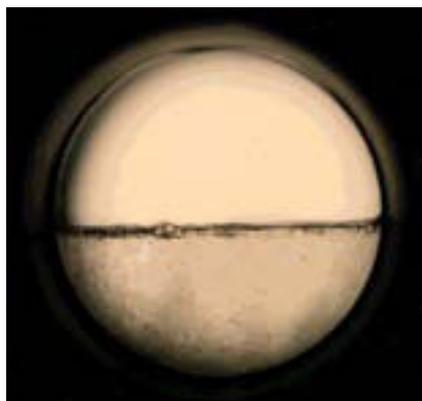
Tableau 2.2. Principales caractéristiques du dioxyde de carbone

Produit	Dioxyde de carbone
Abréviation	CO ₂
Formule chimique	O=C=O
Masse molaire (g/mol)	44.01
Température critique (°C)	31.1
Pression critique (bar)	73.8

La figure 2.2^[1] montre les différentes phases du dioxyde de carbone jusqu'à l'état supercritique observées dans une cellule à haute-pression^[2].

[1] <http://www.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/criticalpics.html>.

[2] <http://www.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/equipment.html>.



Deux phases bien distinctes peuvent être observées. Le ménisque est bien visible au milieu de la cellule.



Les densités des phases gaz et liquide se rapprochent en raison de l'augmentation de la température. Le ménisque se trouble.



Une fois la température et la pression critique atteintes, les deux phases ne sont plus visibles séparément. Le ménisque a disparu.

Figure 2.2. Transitions de phase du dioxyde de carbone

2.2.3 Additif

Les poudres de PE fournies par Total Petrochemicals pour cette étude sont issues directement de l'unité de production industrielle. Elles sont stabilisées par un antioxydant composé d'Irganox® 1010 et d'Irgafos® 168 dont les températures de fusion sont respectivement égales à 117.5 °C et 183.5 °C. La formule chimique de ces deux composants est rappelée à la figure 2.3. Ce stabilisant a été utilisé à une concentration de 2500 ppm pour toutes les expériences ; il est fourni par Total Petrochemicals.

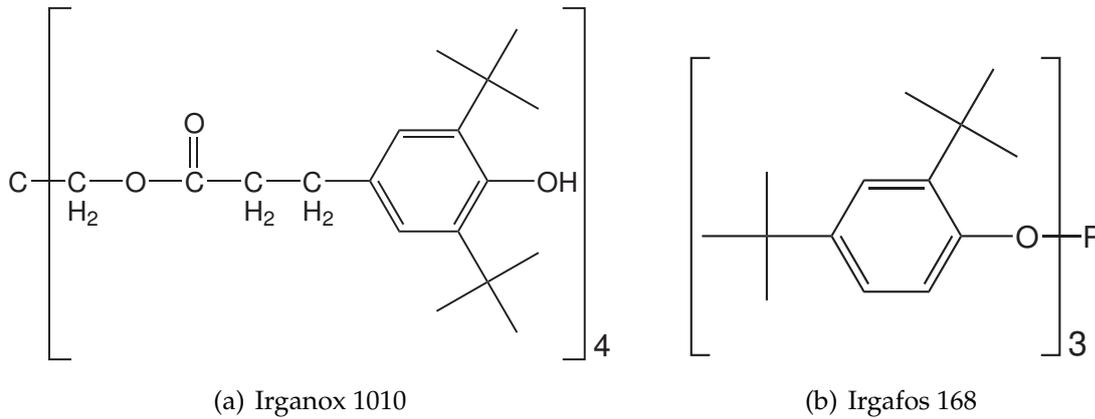


Figure 2.3. Formules chimiques des composants de l'Irganox B225

2.3 Dispositif expérimental

2.3.1 Configuration globale

Les différentes étapes nécessaires au bon déroulement des expériences sont schématisées dans la figure 2.4. Elles consistent en une étape de fusion et de mélange du polymère, une étape dédiée à l'action du CO₂ et, optionnellement, une étape de dévolatilisation. Le dispositif expérimental global peut être donc scindé en trois groupes qui sont détaillés dans les paragraphes suivants.

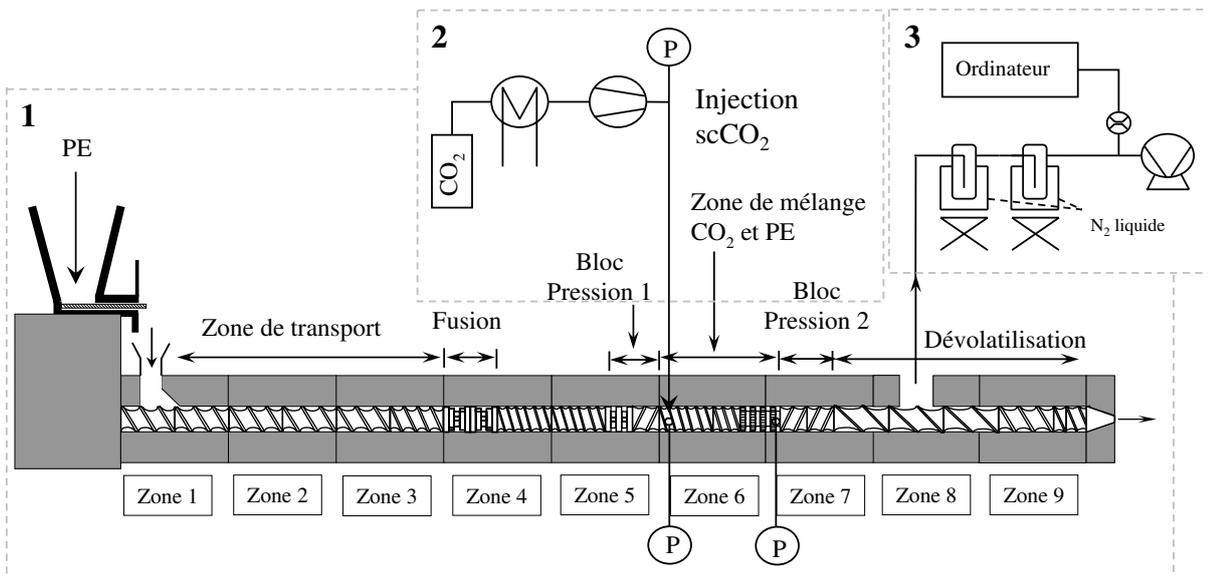


Figure 2.4. Schéma global du dispositif expérimental

2.3.2 Extrudeuse

L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse bivis Clextral BC21 à vis corotatives, interpénétrées et auto-nettoyantes (figure 2.5). Elle est constituée de plusieurs fourreaux dans lesquels les éléments de vis sont positionnés bout à bout sur deux arbres cannelés. Ses principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau 2.3.

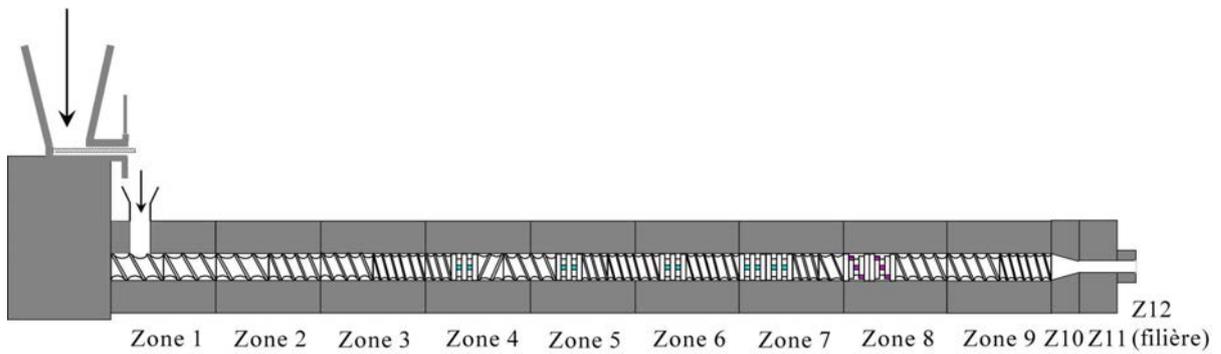


Figure 2.5. Schéma général de l'extrudeuse bivis corotative Clextral BC21

Tableau 2.3. Caractéristiques techniques de l'extrudeuse Clextral BC21

Désignation	Symbole	Dimension
Diamètre des vis	D	25 mm
Entraxe	e	21 mm
Profondeur du chenal des vis	h	4 mm
Longueur d'un fourreau	L_f	100 mm
Longueur totale de la vis	L	900 mm

• Fourreaux et filière

Ce sont des éléments modulaires, qui sont chauffés par l'intermédiaire de résistances électriques et refroidis à l'aide d'un circuit dans lequel circule de l'eau. La zone utile de l'extrudeuse est composée de neuf fourreaux, qui délimitent neuf zones correspondant à la longueur totale des vis, L. La position sur le profil de vis est généralement exprimée en prenant le diamètre des vis, D, pour référence. Ainsi, pour l'extrudeuse Clextral BC21, la longueur totale de la vis (900 mm) sera désignée par $L/D = 36$.

Les zones 10 et 11 (Z10, Z11), servant à réduire la section de passage de la matière, et la zone 12 (Z12) constituent la filière. Sur chaque fourreau, deux orifices, latéraux et

diamétralement opposés, permettent l'injection de fluides ainsi que l'insertion de capteurs. La température mesurée dans chaque zone représente la température du fourreau, excepté dans la zone 12 où la température de la matière est mesurée. Certains éléments de fourreaux peuvent être ouverts en vue d'opérations de dévolatilisation. Dans ce cas, un évent de dégazage, possédant une ouverture de 25 mm de longueur, recouvre le fourreau. La figure 2.6 montre une représentation schématique de ce type de fourreau dans une direction perpendiculaire à l'axe des vis.

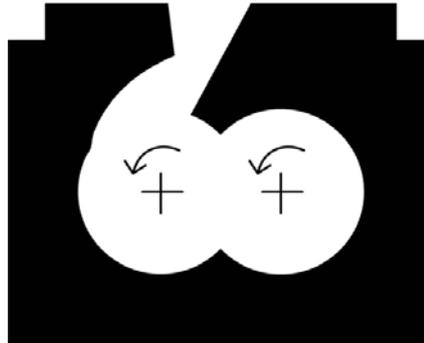


Figure 2.6. Représentation schématique d'un fourreau et de son évent de dégazage pour des opérations de dévolatilisation

• Éléments de vis

Les arbres de vis, également modulaires, sont composés d'éléments de vis de différentes longueurs (12.5 à 50 mm) qui sont juxtaposables sur les arbres cannelés. Ils constituent une gamme complète de pas et de formes qui permet, pour chaque série d'expériences, d'utiliser un profil bien adapté (figure 2.7^[3]).



Figure 2.7. Tronçons de vis et arbres cannelés

[3] http://www.clextral.com/fr_twin-open&d=twin_clextralequipement.htm.

On distingue deux types d'éléments : les éléments de transport et les éléments de malaxage. Les premiers, lorsqu'ils sont à pas direct, sont utilisés pour l'alimentation, le convoyage et la mise sous pression de la matière à traiter mais également pour le dégazage. Ces éléments peuvent également comporter des rainures destinées à diviser le flux de matière en créant un flux de retour opposé à celui de l'avancement de la matière. Les éléments de transport à pas inverse favorisent le mélange distributif ainsi que le cisaillement au sein de la matière. Ils vont permettre de créer, en amont, une zone remplie de polymère et donc de générer une montée en pression. Cette zone est généralement appelée bouchon dynamique puisqu'elle est continuellement renouvelée en polymère. À titre d'exemple, la figure 2.8 montre l'évolution de la longueur de remplissage en amont d'un élément de vis à pas inverse en fonction des conditions opératoires dans une extrudeuse Clextral BC45.

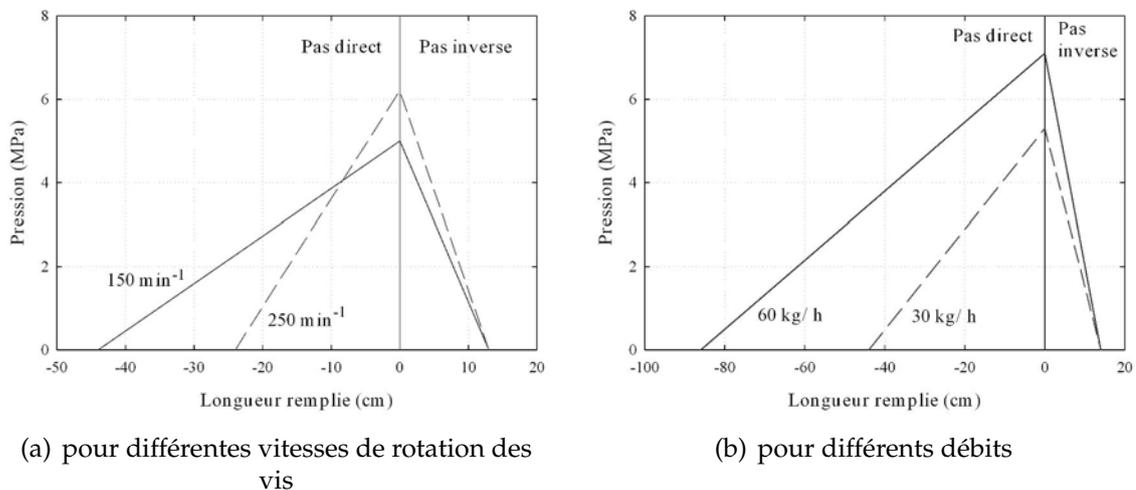


Figure 2.8. Évolution de la longueur de remplissage en amont d'un élément de vis à pas inverse (Vergnes et Chapet, 2001)

Les éléments de malaxage permettent, quant à eux, d'homogénéiser la matière et de favoriser le mélange distributif ou dispersif suivant leurs caractéristiques. Les blocs de malaxage sont donc utilisés afin de faciliter la fusion et le mélange du polymère. Le degré de cisaillement obtenu dépend de l'inclinaison des palettes. Par exemple, à 90° le cisaillement est plus intense et le transport nul tandis qu'à 45°, les éléments ont la double fonction de convoyage et de malaxage. Une sélection de ces éléments de vis accompagnée de leurs caractéristiques et désignations est donnée dans le tableau 2.4.

• Choix du profil de vis

La figure 2.4 rassemble les différentes opérations qui ont pu être effectuées durant les expériences de cette étude. En règle générale, la conception des profils de vis suit certaines règles qui sont rappelées ici. Pour d'autres profils plus particuliers, les choix et motivations seront détaillés dans les chapitres suivants.

Tableau 2.4. Exemple d'éléments de vis disponibles sur l'extrudeuse Clextral BC21

Symbole	Caractéristiques de l'élément	Désignation
	Transport à pas direct Pas : 33 mm Longueur : 50 mm	33/50
	Transport à pas inverse Pas : 25 mm Longueur : 25 mm	RE 25/25
	Transport à pas inverse 3 rainures Pas : 16.66 mm Longueur : 25 mm	RE S3 17/25
	Malaxage Inclinaison des palettes : 90° Largeur : 5 mm Longueur : 25 mm	KB 90/5/25
	Malaxage Turbines neutres Longueur d'une turbine : 10 mm Longueur totale : 30 mm	GM 10/30

Dans l'extrudeuse, juste avant le point d'injection du dioxyde de carbone supercritique, des éléments de vis permettant la formation d'un bouchon dynamique sont nécessaires pour que le CO₂ ne se déplace que dans le sens du polymère et soit alors correctement dissous. Un bloc de malaxage suivi d'un élément à pas inverse sont utilisés pour former le bouchon de polymère qui empêche le scCO₂ de s'échapper vers la trémie, comme l'ont suggéré Rizvi *et al.* (1995). Quand la dévolatilisation est faite dans l'extrudeuse, des tronçons à pas larges sont utilisés pour permettre l'augmentation des surfaces d'échanges. Un second bouchon dynamique, similaire au premier, est alors requis en amont de l'évent de dégazage. En l'absence de dévolatilisation, un deuxième bouchon peut être utilisé mais la filière peut également jouer ce rôle. Sa position dépend alors de la longueur que l'on veut maintenir sous pression dans l'extrudeuse.

• Équipement complémentaire

L'alimentation en polymère est assurée par des doseurs pondéraux bivis KCL KT20 fournis par la société K-TRON dans lesquels des granulés et des poudres peuvent être utilisés. Afin de vérifier que le débit d'alimentation est conforme à la consigne imposée, une pesée chronométrée est systématiquement effectuée en sortie d'extrudeuse.

2.3.3 Unité d'injection du dioxyde de carbone

Le montage expérimental utilisé permet d'injecter avec des débits précis le CO_2 dans une des zones de l'extrudeuse par l'intermédiaire des orifices existants sur les fourreaux. Le schéma de l'unité d'injection de CO_2 est présenté figure 2.9. L'état du CO_2 le long de l'unité d'injection est fourni par le diagramme pression-température figure 2.10.

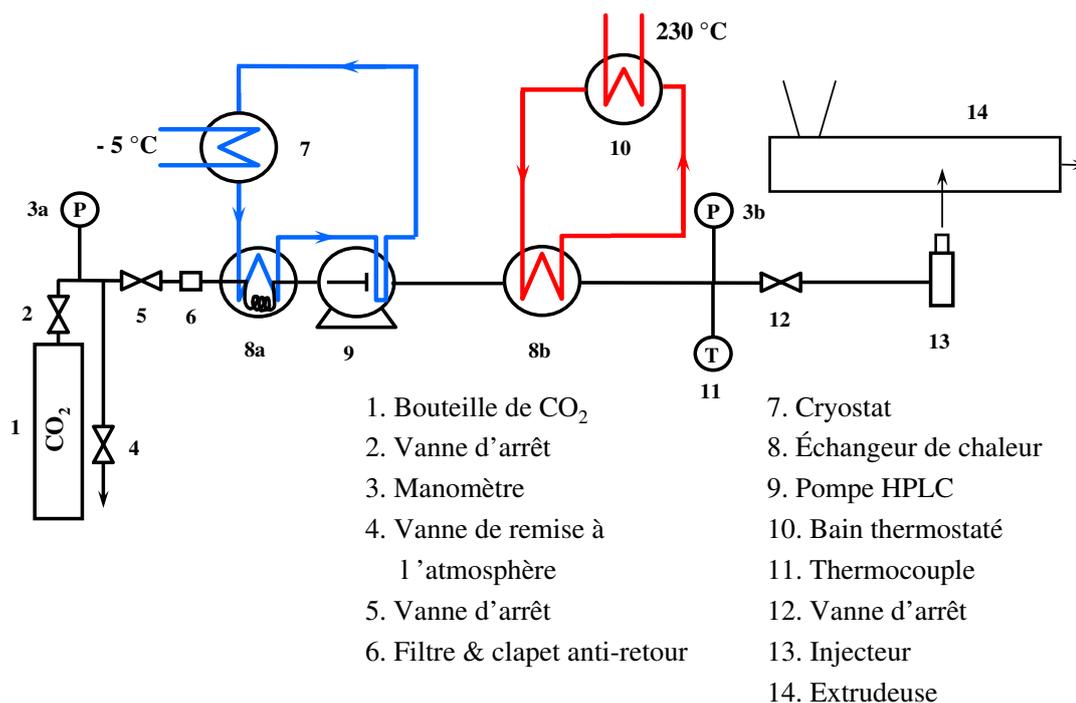


Figure 2.9. Schéma de l'unité d'injection du dioxyde de carbone

La bouteille (1) contient du dioxyde de carbone à l'état liquide sous une pression d'environ 50 à 60 bar. Un manomètre (3a) permet de vérifier la pression dans la bouteille. En cas de problème, il est possible de dépressuriser le système à l'aide de la vanne de remise à l'atmosphère (4). Le dioxyde de carbone est à l'état gazeux dès sa sortie de la bouteille jusqu'à l'échangeur de chaleur (8a). Cet échangeur, dans lequel circule du glycérol refroidi par le cryostat (7), permet de diminuer la température jusqu'à -5 °C . La pompe HPLC (9) (modèle 305 équipé d'une tête thermostatée de marque Gilson) peut alors être utilisée pour fournir un débit constant de CO_2 . Après passage dans la pompe HPLC, le CO_2 est réchauffé à travers un échangeur de chaleur (8b) régulé à l'aide d'un bain thermostaté (10) dont la température est fixée à 230 °C . Ceci permet au CO_2 d'être porté à une température d'environ 50 °C au niveau de la vanne (12). Le fluide est réchauffé pour éviter la formation d'un point de froid au niveau de l'injection dans l'extrudeuse. Un injecteur (13) connecté à l'extrudeuse (14) au moyen des orifices situés sur les fourreaux est ensuite utilisé pour incorporer le dioxyde de carbone dans le polymère.

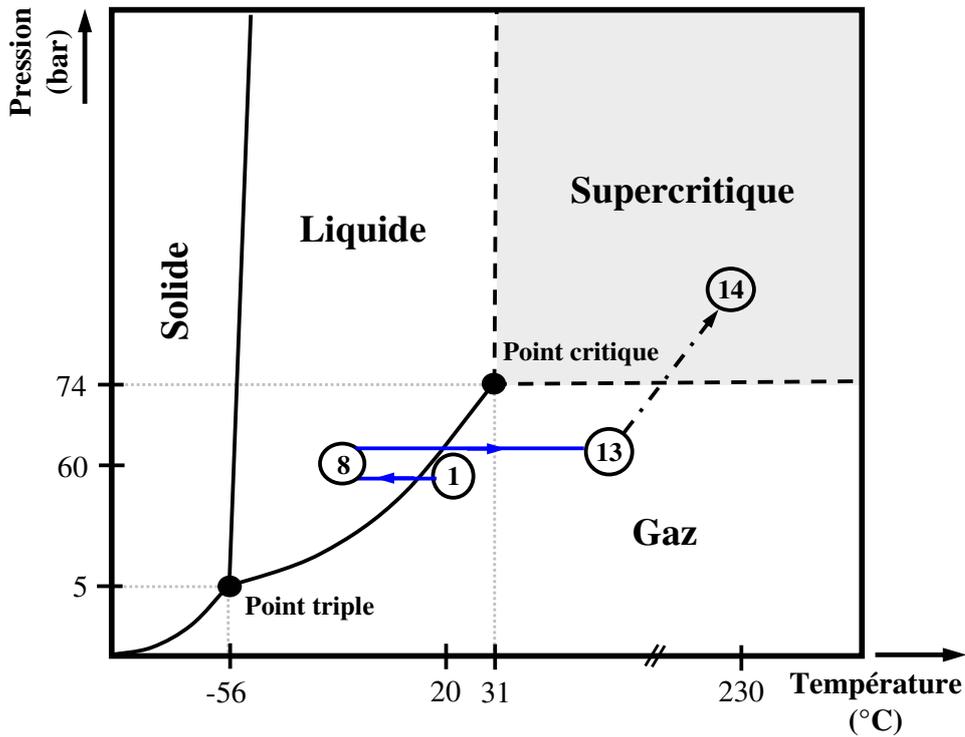


Figure 2.10. Évolution de l'état du CO₂ le long de l'unité d'injection

2.3.4 Dispositif de dévolatilisation

La dévolatilisation peut être effectuée avec le dispositif décrit par la figure 2.11. Pour une partie des expériences, ce dispositif a été utilisé pour dégazer le dioxyde de carbone afin d'obtenir à la filière de l'extrudeuse un jonc de PE exempt de toute trace de fluide. La ligne de vide est connectée à un fourreau comportant un évent comme décrit dans la section 2.3.2. Le dispositif de vide mis au point au laboratoire est composé de deux parties (Zusatz (2001), Piernot (2002)).

La partie située entre l'extrudeuse et les pièges à vide est modulaire. Le bouchon (1) peut être remplacé par un vacuomètre pour vérifier le niveau de vide atteint. Pour une dévolatilisation à pression atmosphérique, la vanne de remise à l'atmosphère (2) est maintenue ouverte. La vanne d'arrêt (3a) est fermée pour protéger le dispositif en cas de refoulement du polymère par l'évent de dégazage ou d'augmentation trop importante de la pression impliquant une projection de mousse de polymère. Lors de la mise sous vide pour effectuer la dévolatilisation, la vanne (2) est fermée et la vanne (3a) est ouverte. Une connection flexible (4a) a été choisie pour permettre de corriger les défauts d'alignement entre les différentes parties du circuit. Des adaptateurs (5) servent à réaliser la jonction entre la canalisation en acier de type NW25 (diamètre extérieur de 25 mm) et les tubes plastiques en Tygon® (de diamètre intérieur 9 mm) qui réalisent la jonction entre les pièges en verre (6).

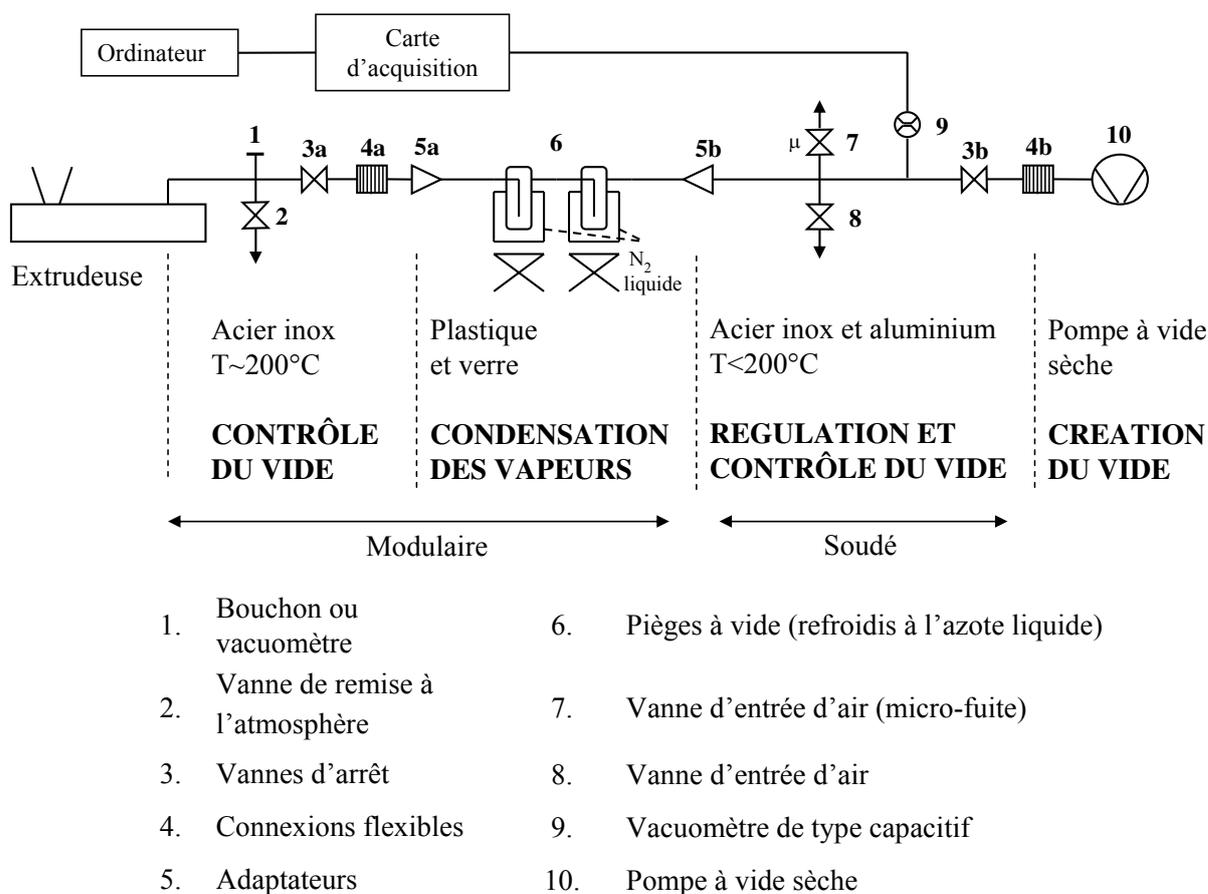


Figure 2.11. Dispositif de dévolatilisation

La seconde partie du dispositif est utilisée pour la régulation du vide dans le circuit et la mesure du vide en aval de la pompe. Une vanne d'entrée d'air à aiguille (7) permet d'engendrer des micro-fuites pour mieux régler le niveau de vide. Une vanne d'entrée d'air (8) sert à remettre la pompe à la pression atmosphérique. Le vide est mesuré à l'aide d'un vacuomètre de type capacitif (9) (modèle 600 Barocel®) permettant des mesures sur la plage $[10^{-1}; 10^3]$ mbar. Le signal électrique (analogique) fourni en sortie (0-10 V linéaire) est converti en signal numérique à l'aide d'une carte DAS1402 fournie par Keithley Instruments Inc., permettant ainsi l'acquisition des données. Le logiciel Testpoint est ensuite utilisé comme interface entre l'ordinateur et l'utilisateur pour enregistrer l'évolution du vide en fonction du temps. Une vanne d'arrêt (3b) a été rajoutée pour isoler la pompe tandis qu'une autre connexion flexible (4b) permet d'absorber les vibrations générées par la pompe.

Le vide est obtenu grâce à une pompe à vide sèche XDS10 (10) avec un débit maximum de $9.3 \text{ m}^3/\text{h}$. Les vacuomètres et la pompe à vide sont fournis par BOC Edwards.

2.4 Méthodes de caractérisation

2.4.1 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet de mettre en évidence et de suivre les variations d'une grandeur physique d'un matériau en fonction de la température. C'est une technique assez simple d'utilisation permettant de caractériser plusieurs transitions telles que la cristallisation, la fusion ou la transition vitreuse pour des polymères. Cette technique a été utilisée lors de cette étude pour déterminer la température de fusion du PE5. Cette mesure sera justifiée dans le chapitre suivant.

• Principe de fonctionnement de la DSC

Le four contient deux creusets où sont placés, d'un côté, une capsule vide (référence) et de l'autre, une capsule contenant l'échantillon à analyser. Chacun des creusets dispose de son propre dispositif de chauffage contrôlé par un ordinateur et ils sont chauffés à la même vitesse. Dans le cas d'un processus exothermique, la capsule de référence étant vide, une plus grande quantité d'énergie doit lui être fournie pour que la température de la capsule contenant l'échantillon augmente à la même vitesse, et vice-versa dans le cas d'un processus endothermique. Cette différence d'énergie est enregistrée et décrite en fonction de la température du four. Elle est équivalente à l'énergie absorbée ou dégagée par le matériau en question au cours de la transition étudiée.

• Conditions opératoires

Le calorimètre utilisé dans la cadre de cette étude est un appareil Perkin-Elmer PYRIS 1 DSC. L'acquisition est réalisée par le logiciel Pyris. L'analyse est effectuée dans des creusets en aluminium dans lesquels on a introduit une petite quantité de matière (de l'ordre de 10 mg) à analyser. Une presse est utilisée pour sceller les capsules.

L'échantillon à analyser est soumis deux fois au cycle de température suivant : stabilisation d'1 min à 50 °C, puis chauffage de 50 à 200 °C à 10 °C/min, isotherme pendant 1 min à 200 °C, refroidissement de 200 °C à 50 °C à 10 °C/min.

2.4.2 Chromatographie d'exclusion stérique à haute température

Dans la cadre de cette thèse, il a été nécessaire de déterminer les distributions de masses molaires (DMM) des différents PE extrudés avec ou sans CO₂ supercritique, ceci afin de pouvoir détecter une éventuelle dégradation des produits.

Ces DMM sont classiquement obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (Size-Exclusion Chromatography – SEC), encore appelée chromatographie par perméation de gel (Gel Permeation Chromatography – GPC). Contrairement à des polymères comme le polystyrène qui sont solubles à température ambiante, le PE doit être analysé à haute température. Le laboratoire n'étant pas équipé d'un dispositif fonctionnant à haute température, ces analyses ont été effectuées par Total Petrochemicals au Centre de Recherche de Feluy en Belgique.

• Principe de fonctionnement

Dans les colonnes chromatographiques, la séparation s'effectue selon le volume hydrodynamique des macromolécules en solution. Une solution diluée d'un échantillon polymoléculaire est éluée dans une colonne contenant, comme phase stationnaire, des grains de gel réticulé présentant une structure poreuse. Ces grains sont plus ou moins gonflés par le solvant du polymère qui sert d'éluant. La séparation est basée sur la différence de pénétration des macromolécules à l'intérieur des pores du gel. Les macromolécules de masses molaires élevées sont éluées les premières, leur taille étant supérieure à celle des pores. Les macromolécules, dont la taille est inférieure à celle des pores, cheminent à l'intérieur des grains et présentent des temps de rétention plus ou moins longs. A la sortie des colonnes, un détecteur acquiert puis envoie un signal proportionnel à la concentration des macromolécules éluées.

• Protocole expérimental

L'instrument utilisé pour effectuer les analyses est un GPCV2k de la société Waters. L'acquisition des données est faite à l'aide du logiciel Empower™ de Waters et un logiciel développé par Total Petrochemicals est utilisé pour le calcul des masses molaires.

Le polymère est mis en solution dans le trichlorobenzène (TCB) (1 mg/ml), additivé de 1000 ppm de butylhydroxytoluène (BHT) pour éviter la dégradation, pendant 60 min à 155 °C sans agitation.

Les températures du carousel d'échantillons, du compartiment injecteur ainsi que celle du compartiment des colonnes et du détecteur sont toutes fixées à 145 °C. Le débit de solvant TCB est de 1 ml/min. La séparation est effectuée à l'aide de trois colonnes (2 Shodex® AT806MS et 1 Styragel® HT6E) en 45 min. La solution est préalablement filtrée à chaud sur des membranes de porosité 0.5 µm. Environ 400 µl de solution à 0.1 % sont injectés. La calibration est effectuée avec un standard de PE et les masses inférieures à 1000 g/mol sont ignorées.

La figure 2.12 montre la distribution des masses molaires de la poudre de PE5 avant extrusion, produit qui a été le plus utilisé au cours de cette étude.

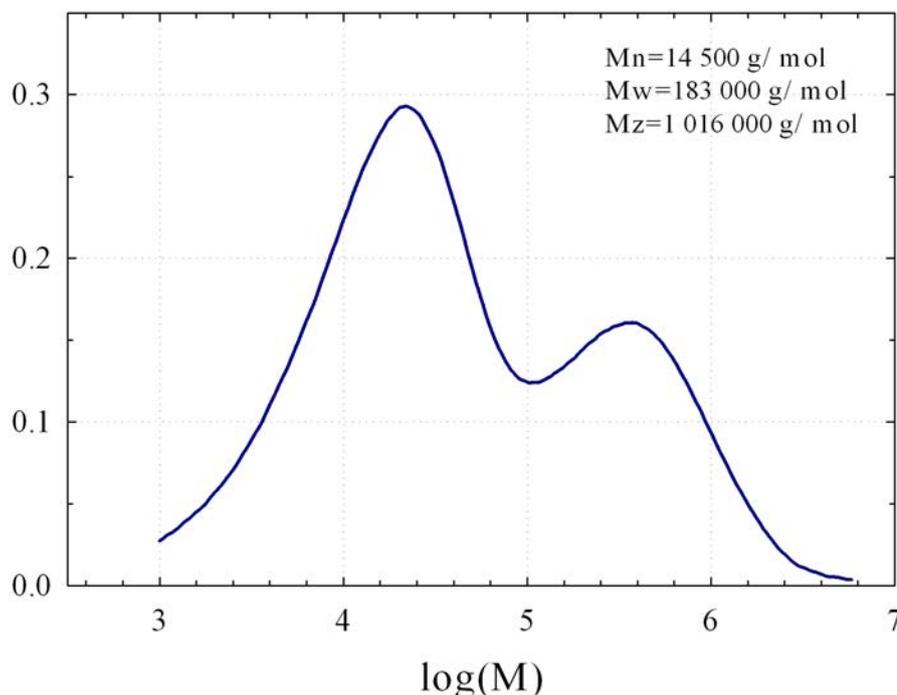


Figure 2.12. Distribution des masses molaires de la poudre initiale de PE5

2.4.3 Analyse d'images

• Préparation des échantillons

Afin de permettre une observation de la morphologie des différents mélanges par microscopie optique, il est nécessaire d'obtenir des coupes fines de ces matériaux.

Dans le cadre de ce travail, des échantillons d'une épaisseur de 20 μm ont été coupés à l'aide d'un microtome RM2165 de marque LEICA, ceci sans avoir recours à un groupe de froid. Les coupes sont effectuées à l'aide d'un couteau en carbure de tungstène de 16 cm de long qui peut coulisser sur le portant de l'appareil quand la lame est ébréchée. Elles sont recueillies sur une goutte d'huile de cèdre déposée sur une lame porte-objet et protégées par une lamelle couvre-objet. Une partie des analyses d'image a été effectuée selon la même procédure au Centre de Recherche de Feluy. La seule différence réside dans l'utilisation de lames jetables en acier.

Lors d'extrusions sans dévolatilisation, un dégazage de la mousse de PE obtenue en sortie d'extrudeuse est nécessaire avant que toute coupe au microtome soit envisageable. Une presse hydraulique Carver est utilisée pour obtenir les échantillons. Les deux plateaux de cette presse sont chauffés à une température à laquelle le matériau n'est pas dégradé et peut être mis en forme (230 °C). On introduit alors entre ces deux plateaux deux plaques en acier entre lesquelles sont pris en sandwich deux feuilles de tissu de verre téflonné sur lesquelles les produits n'adhèrent pas et, au centre, un

moule en acier de 11.25 mm d'épaisseur, percée de seize orifices de diamètre 7.5 mm remplis de mousse du produit à analyser. L'ensemble est chauffé pendant 15 min puis refroidi par de l'eau. Les échantillons sont ensuite récupérés et analysés.

- **Microscopie optique**

Le microscope optique à contraste de phase utilisé lors de ce travail est un Nikon Eclipse E600. Les photos ont été prises avec un appareil photo numérique Nikon Coolpix 995 monté sur un adaptateur MDC2.

- **Analyse quantitative d'image**

Les images obtenues par microscopie optique à contraste de phase fournissent une description qualitative de la microstructure des mélanges préparés. Le recours à l'analyse d'image (AI) permet une quantification des morphologies au moyen de paramètres géométriques et autorise la recherche de corrélations entre les morphologies obtenues et les paramètres de mise en oeuvre utilisés. Ainsi, dans ce travail, l'utilisation de l'AI permet d'estimer l'influence du CO₂ supercritique sur l'homogénéisation des différents mélanges de PE.

Le logiciel de traitement d'image utilisé a été développé par le Département des Sciences Dentaires de l'Université du Texas à San Antonio : Image Tool Version 3.0^[4]. Il est disponible gratuitement sur internet.

La première opération élémentaire consiste à binariser l'image numérique. Chaque pixel est associé à la valeur de l'intensité lumineuse mesurée en ce point, valeur variant entre 0 (noir) et 255 (blanc). Tout d'abord, le contraste de l'image peut être amélioré en manipulant les niveaux de gris. Dans cette étude, ce contraste a été amélioré afin de mieux différencier la phase de faible masse molaire (fMM) et les amas de haute masse molaire (hMM). La binarisation permet d'extraire de l'image les objets sur lesquels porteront l'analyse. Ceux-ci se voient attribuer la valeur de 1 tandis que le fond de l'image reçoit la valeur de 0. L'obtention de cette image binaire s'effectue par une opération de seuillage, c'est-à-dire par le choix d'une valeur seuil qui classe chaque pixel en objet (1), ou en fond de l'image (0). Cela s'effectue en repérant directement sur l'histogramme le minimum de la distribution qui a l'allure d'une gaussienne.

Il est parfois nécessaire de travailler encore cette image seuillée, en supprimant certains points isolés, en séparant des objets qui se touchent ou, à l'inverse, de reconnecter des objets fragmentés lors du seuillage. Toutes ces opérations sont possibles à l'aide d'un logiciel de retouche d'images tel que Paint Shop Pro.

[4] <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>.

Une fois toutes ces opérations effectuées, les objets sur l'image sont comptés et l'analyse effectuée. Divers paramètres morphologiques sont mesurés, comme par exemple la surface de l'objet, son périmètre, le diamètre de Feret, ...

Comme cela sera détaillé dans les chapitres suivants, plusieurs représentations des morphologies obtenues ont été choisies :

- Surface d'amas de hMM restant dans l'échantillon,
- Nombre de particules par unité de surface,
- Distribution en nombre des diamètres des particules.

Pour le PE5, en plus de ces données, une efficacité de mélange, E_{mel} , a été définie par :

$$E_{\text{mel}} = \frac{S_0 - S_m}{S_0} \quad (2.1)$$

avec, S_0 : pourcentage en surface d'amas de hMM présents dans le produit original,
 S_m : pourcentage en surface d'amas de hMM présents dans le produit après mélange.

Il est important de noter que les particules sont tridimensionnelles et qu'elles peuvent être sectionnées à différents niveaux. Cet aspect a été négligé, aucune correction n'ayant été effectuée sur les valeurs des diamètres moyens en nombre déterminées.

2.5 Expériences préliminaires

2.5.1 Dissolution du CO_2 dans le PE

Pour une efficacité maximale, le fluide supercritique doit être complètement dissout dans le polymère. Un test a été effectué pour s'assurer de la présence d'une seule phase dans le système PE/sc CO_2 . Durant des expériences incluant une injection de dioxyde de carbone supercritique, le jonc de mousse de polymère sortant de l'extrudeuse est rapidement refroidi dans de la glace. Des échantillons coupés en divers endroits du jonc ont été observés au microscope optique. Si la dissolution du CO_2 dans le polymère est complète, l'observation de la photographie correspondant au jonc récupéré juste à la sortie de la filière ne doit pas révéler de présence de CO_2 . À mesure que le polymère se refroidit, on doit pouvoir observer un nombre croissant de vides laissés par les bulles de CO_2 . Ces espaces devraient aussi être de plus en plus grands. La figure 2.13 montre 4 photographies correspondant à des échantillons prélevés à des temps différents à la sortie de la filière.

La figure 2.13(a), prise directement à la sortie de l'extrudeuse, montre que le CO_2 supercritique est complètement dissout dans la phase polymère. Dans cette figure, les

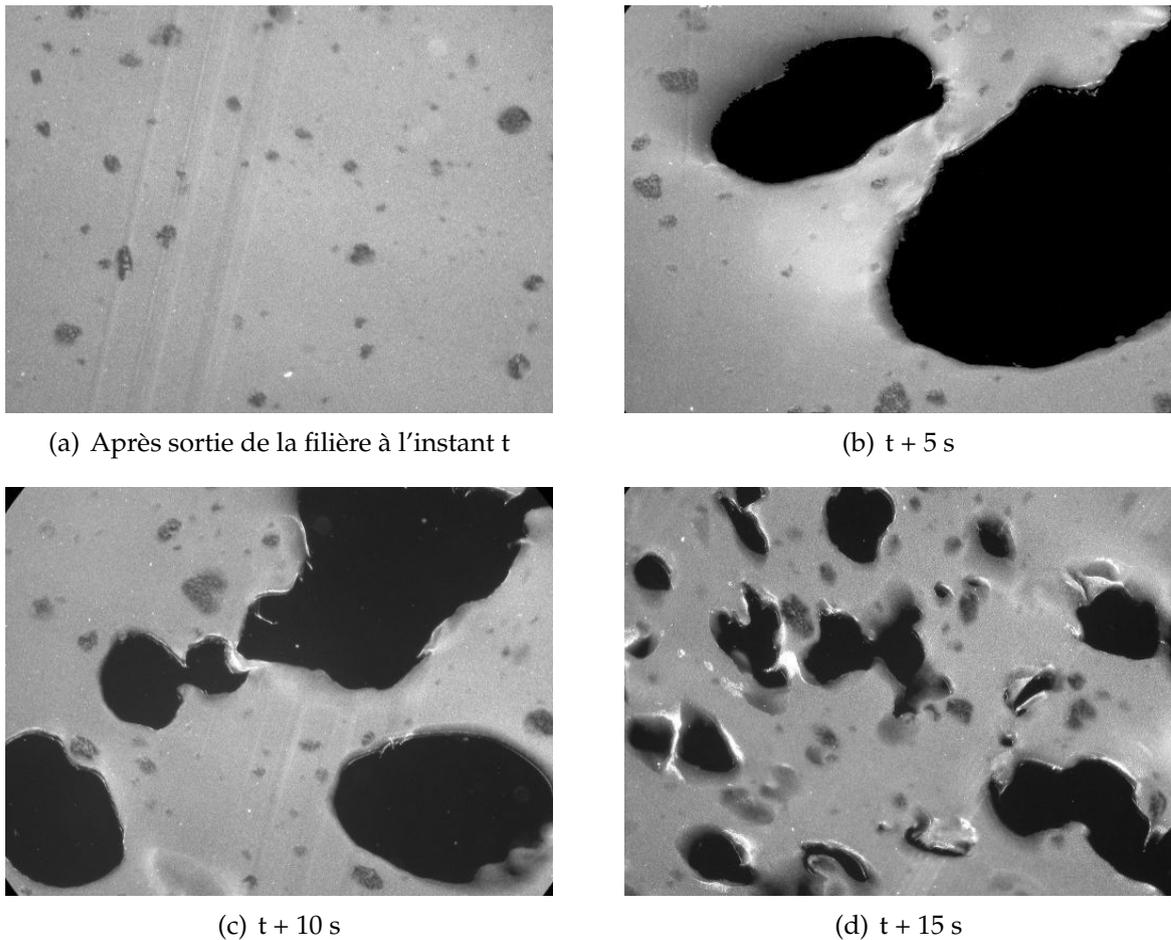


Figure 2.13. Évolution des bulles de CO_2 dans le PE au cours du temps

taches foncées représentent les amas de hautes masses molaires encore présents dans le polyéthylène et qui n'ont pu être homogénéisées. L'espace occupé par les bulles de CO_2 sont les taches noires observables sur les trois autres photographies. Le nombre de bulles augmente avec le temps, ce qui indique une expansion plus importante du dioxyde de carbone. Contrairement au résultat attendu, les espaces paraissent plus grands dans la figure 2.13(b). Ils sont probablement dûs à un effet de coalescence occasionné par un refroidissement trop lent. D'après ces photographies, on peut en déduire que le scCO_2 est bien dissout dans le polymère durant l'extrusion.

2.5.2 Extrusion en conditions supercritiques

Deux grades de PE ont été utilisés pour les expériences préliminaires d'investigation de l'intérêt du scCO_2 pour l'extrusion de polyoléfin. Tout d'abord, un PE monomodal (PE1) a été utilisé pour déterminer la plage des conditions opératoires à contrôler sur l'extrudeuse pour être réellement en conditions supercritiques. Par la suite, des expériences ont été effectuées avec un PE bimodal (PE2), le sujet de cette étude étant l'ho-

mogénéisation d'un PE présentant une telle distribution des masses molaires. Les principaux résultats de ces expériences sont rapportés ici. Davantage de détails sur le choix des différents profils de vis ou conditions opératoires se trouvent dans l'annexe B, notamment quand les conditions supercritiques n'ont pu être obtenues ou maintenues.

• **Conditions opératoires**

Un des paramètres important en extrusion est le contrôle de la température. Deux profils différents ont été utilisés lors de ces expériences préliminaires. Ils sont regroupés sur la figure 2.14.

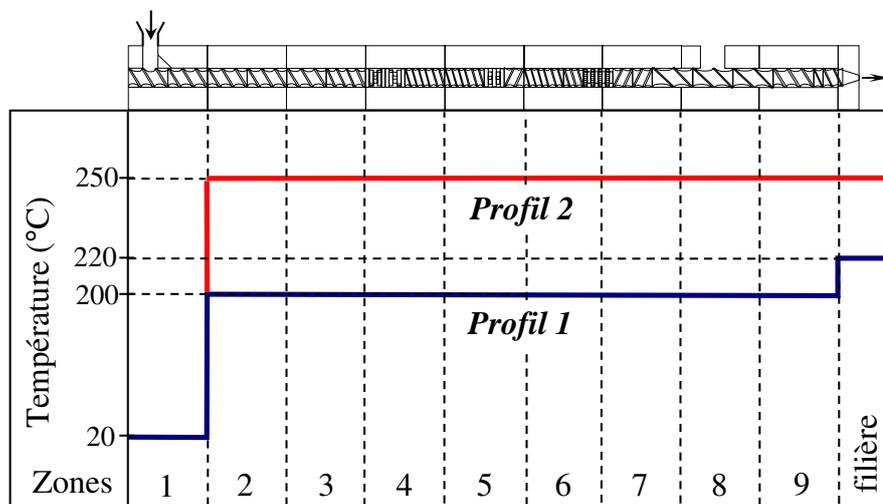


Figure 2.14. Profils de température le long de l'extrudeuse

Pour les deux profils, la zone 1 a été maintenue à 20 °C pour empêcher l'agglomération de produit et permettre son écoulement le long des vis de l'extrudeuse. Pour le premier profil, la température des fourreaux a été fixée à 200 °C. La température de la filière est portée à 220 °C. Cette dernière est un peu plus élevée car pour ces grades de PE, qui sont relativement difficiles à extruder, le couple de l'extrudeuse est très important. La température du second profil a été plus élevée, elle a été fixée à 250 °C. La température étant ici déjà élevée, la filière est maintenue à la même température que les fourreaux.

Toutes les expériences ont été effectuées pour des vitesses de rotation de vis variant de 100 à 300 min⁻¹. Le niveau de vide atteint, quand l'étape de dévolatilisation est utilisée, est de 10 mbar. Concernant le débit de polymère, deux contraintes limitent le débit de sortie qui peut être atteint. Tout d'abord, un débit minimum est requis afin de créer des bouchons dynamiques et, ce, sur une zone assez longue pour qu'une pression suffisamment élevée puisse être maintenue. Ensuite, plus important d'un point de vue industriel, un débit maximum est assez vite atteint en raison des limites de puissance du moteur de l'extrudeuse.

• Polyéthylène monomodal PE1

La première série d'expériences a concerné le polyéthylène monomodal PE1. Trois profils de vis, notés profil n° 1 à 3, ont été utilisés et sont rappelés dans l'annexe A. Le profil de température 1 a été utilisé. Les deux premiers profils de vis sont détaillés dans l'annexe B et les expériences correspondantes n'ont pas permis d'obtenir de conditions supercritiques. La figure 2.15 montre la configuration du profil de vis concernant la zone d'action du CO_2 , L_p , pour le profil n° 3 avec lequel l'extrusion a pu être réalisée en conditions supercritiques. Les tronçons de vis (éléments de transport à pas direct) qui ne sont pas indiqués sur les profils de vis concernent des zones de l'extrudeuse impliquant seulement un transport de la matière. Il en sera ainsi pour tous les autres profils explicités au cours de cette étude.

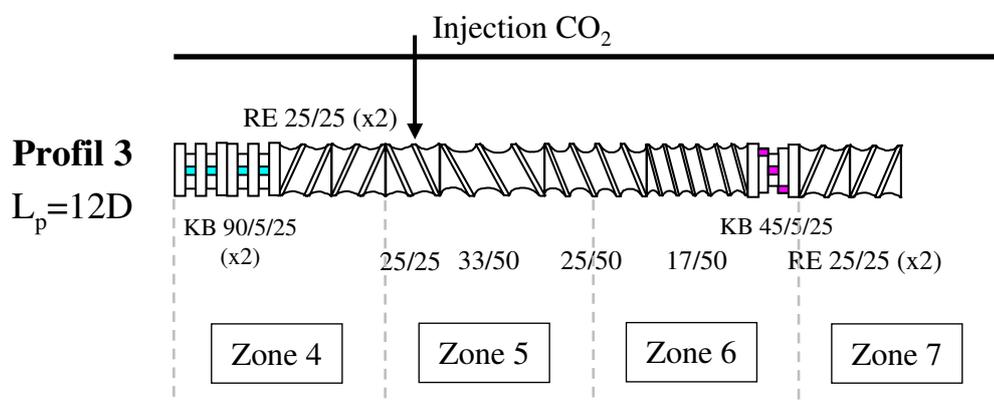


Figure 2.15. Représentation de la zone sous pression – Expériences avec produit PE1

Dans ce troisième profil, la zone sous pression correspond aux zones 5 à 7 ($L_p=12D$). Le second bloc de pression est composé de trois tronçons :

- Élément de malaxage à 45° (KB 45/5/25),
- Deux éléments de transport à pas inverses (RE 25/25).

Avec cette configuration, une extrusion en conditions supercritiques a pu être réalisée. La dévolatilisation s'est déroulée à la filière et, par conséquent, une mousse de PE/ CO_2 a été recueillie.

• Polyéthylène bimodal Ziegler-Natta PE2

Puisque des conditions supercritiques ont été atteintes avec le profil de vis n° 3, le polyéthylène bimodal PE2 a été tout d'abord extrudé en utilisant ce profil. Comme on pouvait s'y attendre, les conditions supercritiques ont pu être observées également avec ce produit. Cependant, de la mousse de polymère a été obtenue en filière de l'extrudeuse

alors qu'un produit sans CO₂ est requis pour l'observation de sa morphologie au microscope optique. Par conséquent, une zone de dégazage, connectée à un dispositif de vide, a été adaptée sur la zone 8 de l'extrudeuse (cf § 2.3.4).

Les profils de vis n° 4 et 5, représentés en annexe A et détaillés figure 2.16, ont été utilisés pour l'extrusion du PE bimodal Ziegler-Natta, PE2.

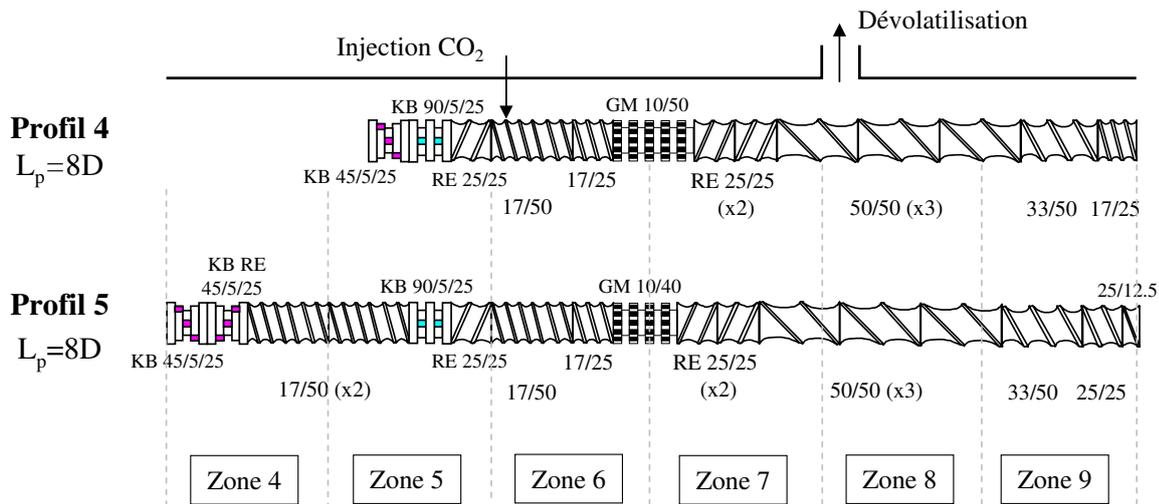


Figure 2.16. Représentation de la zone sous pression des profils n° 4 et 5

Ils incluent des tronçons de vis à pas larges (50 mm) pour permettre une meilleure augmentation des surfaces d'échange. Les deux profils de température mentionnés au paragraphe 2.5.2 ont été utilisés. Sur les profils de vis n° 4 et 5, des éléments spéciaux, comme les turbines, ont été utilisés afin de favoriser un mélange élongationnel plutôt que cisailant (tableau 2.4).

Extrusion avec le profil de vis n° 4 Pour le profil n° 4, les blocs de pression sont dans les zones 5 et 7, ce qui donne une longueur sous pression de $L_p=8D$. La figure 2.17 montre les variations de pression dans la zone 6 en fonction de la quantité de CO₂ injectée pour une température d'extrusion de 200 °C.

Comme le montre cette figure, la pression dans la zone 6 est supérieure à la pression critique du CO₂, P_c . Tout d'abord, la quantité de CO₂ injectée dans l'extrudeuse est d'environ 10 wt%, la pression atteint 85 bar. Cependant, les bouchons dynamiques en zones 5 et 7 n'ont pas été efficaces à cette pression, ce qui explique la chute brutale de la pression observable sur la figure 2.17. Une diminution de la quantité de CO₂ injectée a permis d'obtenir la stabilité du système (4.8 wt%) à une pression de 71 bar. Cette pression est inférieure à la pression critique du CO₂ ($P_c=73.8$ bar) mais la pression mesurée dans la zone 7 est alors d'environ 100 bar. Il existe un gradient de pression dans la zone sous pression de l'extrudeuse ; on peut donc en conclure que les conditions su-

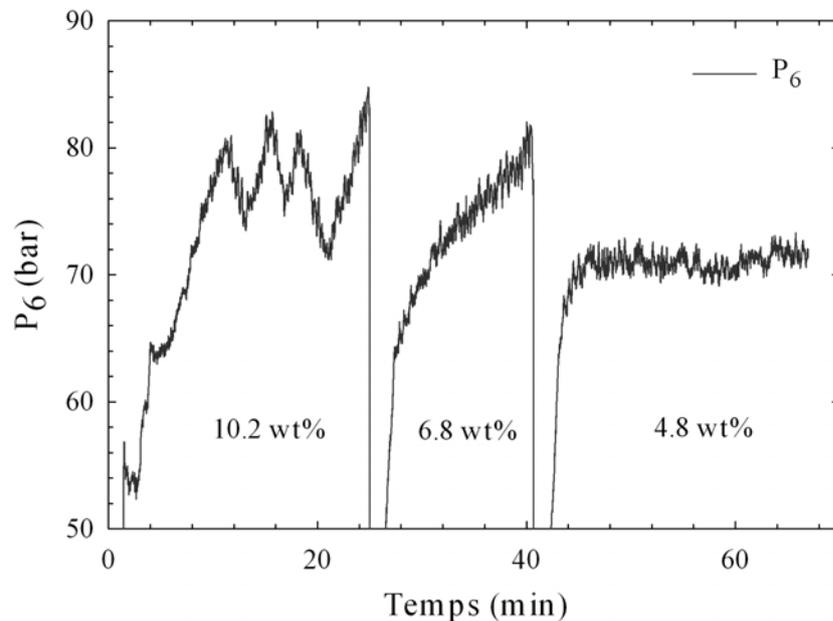


Figure 2.17. Variations de la pression en zone 6 en fonction du titre massique du CO_2 (100 min^{-1} – 0.84 kg/h – Profil de vis n°4)

percritiques ont été satisfaites pour ces expériences. La pression obtenue dans la zone 6 pour des conditions opératoires différentes est reportée en annexe B.

Des photographies d'échantillons extrudés de PE2 réalisées au Centre de Recherche de Feluy (figure 2.18) montrent qu'une excellente homogénéisation a été obtenue en utilisant le profil de vis n° 4 sans ajout de CO_2 supercritique. Sans dioxyde de carbone, une fraction du PE à haute masse molaire n'a pas pu être mélangée (0.14 % en surface). Environ la même quantité est présente après extrusion avec du CO_2 . Par conséquent, l'intérêt de l'utilisation du fluide supercritique n'a pas pu être mis en évidence ici.



(a) Sans CO_2

Figure 2.18. Photographies d'extrudats de PE2 (profil n° 4)



(b) Avec CO₂

Figure 2.18. Photographies d'extrudats de PE2 (*profil n° 4*) (suite)

Extrusion avec le profil de vis n° 5 Un nouveau profil de vis a donc été utilisé. Le profil de vis n° 5 possède une zone (zone 4) dédiée uniquement à la fusion du polymère et donc découplée du bouchon dynamique. Pour des raisons de couple "machine", une turbine a également été enlevée. Ces détails peuvent être observés sur la figure 2.16, le profil de vis complet se trouvant dans l'annexe A.

Les conditions supercritiques ont été maintenues avec ce profil aussi, excepté pour une vitesse de rotation des vis de 300 min⁻¹ où les bouchons dynamiques n'ont pas réussi à maintenir la pression (tableau 2.5).

Tableau 2.5. Pressions en zones 6 et 7 – Extrusion avec le profil de vis n° 5

Profil de vis n°5 – T=200 °C		
N (min ⁻¹)	100	200
Q _m (kg/h)	0.8	1.3
C (wt%)	4.8	3.6
P₆ (bar)	72	71
P₇ (bar)	79	82

Les conditions d'extrusion obtenues dans le cas d'une température d'extrusion de 250 °C sont précisées dans la paragraphe B.2.2.

2.5.3 Conclusion

Les matériaux, le dispositif expérimental et les techniques de caractérisation utilisés au cours de cette thèse ont été exposés dans ce chapitre. Des expériences préliminaires ont

également été effectuées afin de valider les techniques expérimentales. Deux grades de polyéthylène ont été extrudés : un PE monomodal, PE1 et un PE présentant une distribution bimodale des masses molaires, PE2. Avec PE1, plusieurs profils de vis ont permis de trouver une configuration permettant le maintien de la pression nécessaire à une extrusion en conditions supercritiques. Sur cette base, l'extrusion du PE2 a montré l'efficacité des profils de vis choisis dans l'homogénéisation de ce produit. Néanmoins, l'intérêt de l'ajout d'un fluide supercritique dans l'extrusion de polyoléfines bimodales n'a pas encore pu être mis en évidence. En effet, la dispersion des amas de hautes masses molaires est déjà satisfaisante sans l'utilisation de CO₂ supercritique. L'utilisation d'autres matériaux et d'autres configurations d'extrusion vont permettre d'estimer le rôle du CO₂ dans l'homogénéisation de ces polyéthylènes. Auparavant, l'influence du dioxyde de carbone supercritique sur la viscosité du polyéthylène fondu sera étudiée.

CHAPITRE 3

ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DES MÉLANGES PE/CO₂ SUPERCRITIQUE

L'Homme désire connaître par nature

ARISTOTE

Sommaire

3.1	Introduction	71
3.2	État de l'art	71
3.3	Méthodologie générale	72
3.4	Stratégie expérimentale	74
3.4.1	Objectifs	74
3.4.2	Domaine de variation des facteurs	74
3.4.3	Choix du plan d'expériences	75
	– Modèle mathématique	75
	– Définition du critère de D-optimalité	76
3.4.4	Plan d'expérience	77
3.5	Intervalles de confiance sur les coefficients	78
3.6	Techniques expérimentales	79
3.6.1	Matériau	79
3.6.2	Filière capillaire à usage rhéologique	79
3.6.3	Principe de la mesure de viscosité	80
3.7	Résultats expérimentaux	82
3.8	Modèle de pression	83
3.8.1	Identification paramétrique	83
	– Structure initiale du modèle de pression	83
	– Réduction du modèle de pression	84
	– Structure finale du modèle de pression	85
	– Qualité de l'identification paramétrique	86
3.8.2	Degré de corrélation des coefficients	88
3.8.3	Validation du modèle de pression	89
	– Validation expérimentale	89
	– Validation statistique	89
3.9	Modèle rhéologique	91

3.9.1	Lois de viscosité	91
3.9.2	Identification paramétrique	92
	– Réduction du modèle rhéologique	92
3.9.3	Degré de corrélation des coefficients	93
3.9.4	Validation du modèle rhéologique	93
	– Validation expérimentale	93
	– Test statistique de Fisher-Snedecor	94
3.10	Simulations	95
3.10.1	Influence des conditions opératoires sur la pression	95
	– Influence de la température sur la pression	95
	– Influence du débit de polymère sur la pression	96
	– Influence de la vitesse de rotation des vis sur la pression	97
	– Influence de la concentration du CO ₂ sur la pression	98
3.10.2	Comportement rhéologique des solutions de PE/scCO ₂	98
	– Influence de la température sur la viscosité	98
	– Influence de la pression sur la viscosité	99
3.10.3	Couplage des modèles de pression et de rhéologie	100
3.11	Conclusion	101

3.1 Introduction

Ce chapitre présente la méthode développée pour déterminer la viscosité à l'état fondu du système polyéthylène/CO₂ supercritique (scCO₂). Dans ce but, une filière capillaire linéaire a été conçue et connectée à une extrudeuse bivis. La mesure des pertes de charge et du débit de polymère ont permis d'évaluer la viscosité du polyéthylène PE5 ainsi que celle du système PE5/scCO₂.

Une stratégie expérimentale basée sur le critère de D-optimalité a été utilisée pour minimiser les erreurs résultant de l'identification paramétrique. Le premier modèle développé concerne la pression moyenne dans le capillaire qui dépend des conditions opératoires. Un modèle rhéologique est ensuite proposé pour étudier le caractère pseudoplastique du système PE/CO₂. Ce modèle est basé sur une loi puissance et sur des modèles développés précédemment (Lee *et al.* (1999), Areerat *et al.* (2002)). Les deux modèles ont été finalement couplés pour étudier la diminution de la viscosité du PE induite par l'incorporation de dioxyde de carbone dans le polymère.

3.2 État de l'art

Les procédés impliquant les fluides supercritiques (FSC) ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. Grâce à leurs propriétés solvatantes et de transfert, les FSC ont été utilisés dans de plusieurs applications impliquant les polymères : fractionnement, extraction de monomères résiduels ou recristallisation, ... (McHugh et Krukonis, 1994). Les efforts de recherche sur les FSC et plus particulièrement sur le CO₂ supercritique se sont par la suite plutôt concentrés sur les applications liées à la polymérisation (Kendall *et al.*, 1999) ou à la transformation des polymères comme le mélange de polymères (Elkovitch, 2001) ou leur modification (Hoppe *et al.*, 2004) et la formation de mousse de polymères (Goel et Beckman (1993), Park et Suh (1996), Gendron et Daigneault (2003)). L'utilisation du scCO₂ comme plastifiant a montré son impact significatif sur les conditions opératoires. A l'échelle industrielle, l'utilisation des FSC dans la plastification de polymères représente de nouveaux défis et requiert de bonnes connaissances des propriétés des systèmes polymère/FSC.

Dans les procédés utilisant des solutions de polymère/fluide supercritique, les propriétés du polymère sont affectées par la présence du FSC. Les effets induits par la dissolution du CO₂ dans un polymère sont la diminution de la température de transition vitreuse (T_g) (Chiou *et al.*, 1985) et de la viscosité des polymères fondus entre autres. Ces phénomènes interviennent par le biais d'un mécanisme lié au volume libre. Le dioxyde de carbone gonfle le polymère fondu, entraînant une augmentation du volume libre et du même coup, une diminution de l'enchevêtrement des chaînes. L'agrandissement du volume libre augmente également la mobilité des chaînes, ce qui diminue finalement la viscosité du mélange fondu (Garg *et al.*, 1994). La mesure de la viscosité de

différents systèmes polymère/FSC a été effectuée par plusieurs équipes de recherche durant ces dernières années.

Lee *et al.* (1999) ont recherché les effets du CO₂ sur la viscosité du polystyrène en utilisant une filière capillaire connectée à une extrudeuse monovis. Un groupe de huit paramètres a été défini pour ajuster les données expérimentales sur un modèle de fluide viscoélastique généralisé dans lequel le volume libre est exprimé en fonction de la température, de la pression et de la concentration en CO₂. Bien que les auteurs aient construit une courbe maîtresse à partir de leurs données, la plage des vitesses de cisaillement ne peut pas justifier la description de la zone proche de la viscosité à cisaillement nul.

Royer *et al.* (2000) ont également mesuré la viscosité du polystyrène fondu en présence de CO₂ mais, cette fois, avec une filière plate. Ils ont proposé un modèle prédictif combinant un modèle viscoélastique classique, la théorie du volume libre et des modèles thermodynamiques, pour prédire la diminution de la T_g par des diluants. Puisque l'équation WLF est effective pour la gamme de température T_g < T < T_g + 100 °C (Williams *et al.*, 1955), ce modèle ne peut être adapté au système PE/CO₂. En effet, les températures d'extrusion du PE sont souvent plus élevées que T_g + 100 °C.

Areerat *et al.* (2002) ont utilisé une filière capillaire connectée à une extrudeuse équipée d'un système de contre-pression pour mesurer la viscosité d'une solution PEbd/CO₂. Ils ont combiné le modèle de Cross-Carreau avec l'équation de Doolittle pour prédire la viscosité du système PEbd/CO₂. Ils n'ont cependant étudié qu'un système présentant une faible viscosité. Leur modèle n'a pas été appliqué à des polyoléfinés présentant de hautes masses molaires.

3.3 Méthodologie générale

La méthodologie utilisée dans cette étude rhéologique est résumée dans la figure 3.1. L'utilisation du critère de D-optimalité après la définition des facteurs influents conduit à un plan d'expérience (Pukelsheim (1993), Goupy (1999)). Grâce aux données expérimentales recueillies, un modèle de pression, qui rend compte du comportement du matériau dans l'extrudeuse, est alors proposé. Un modèle rhéologique est également développé pour décrire l'évolution de la viscosité de solutions de PE/CO₂. Enfin, des expériences de répétition ont été réalisées afin de valider la signification statistique du plan d'expérience choisi. Ces deux modèles ont finalement été couplés pour mettre en évidence les effets des différentes conditions opératoires sur le comportement rhéologique du système PE/CO₂.

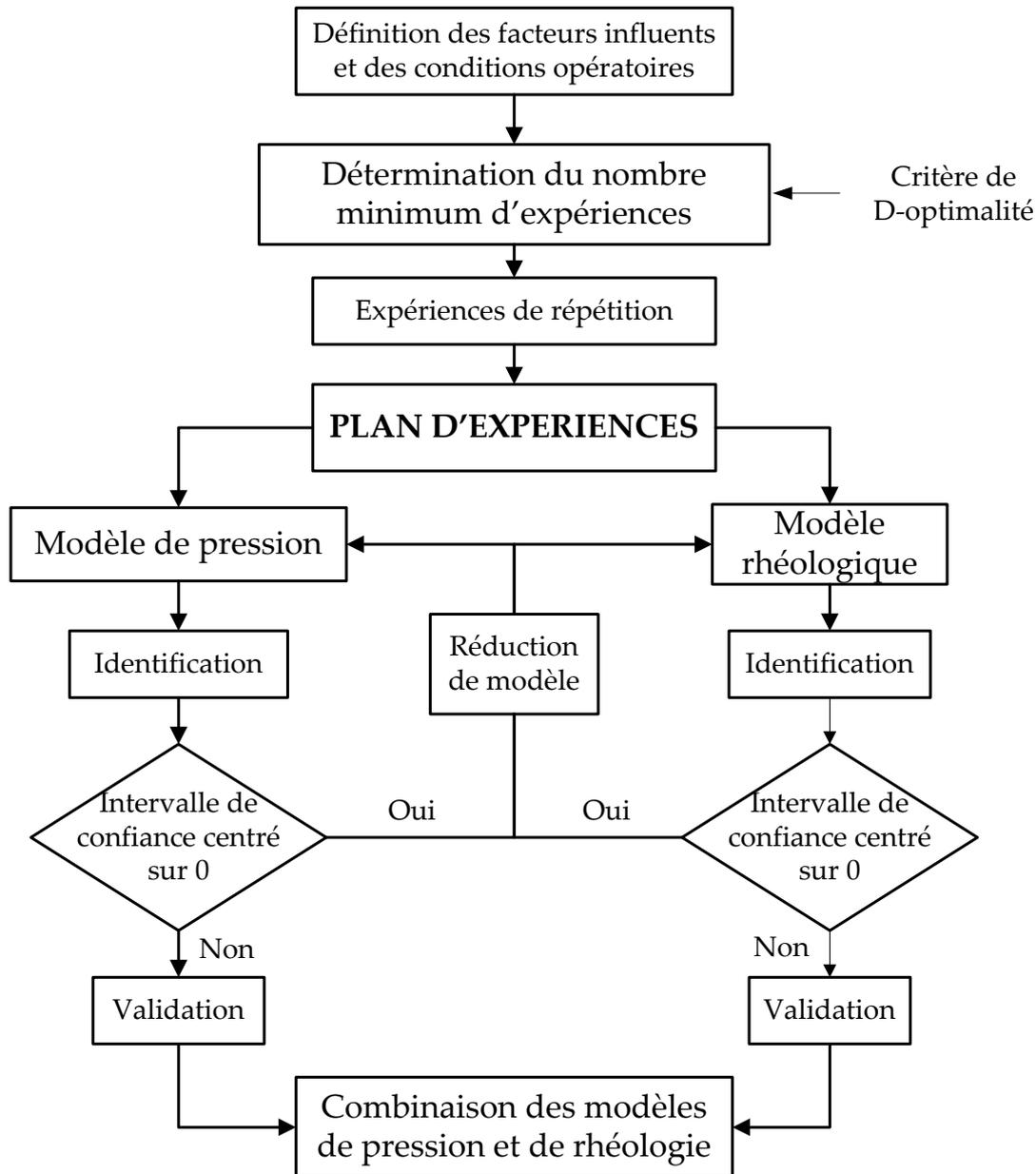


Figure 3.1. Méthodologie adoptée dans l'étude rhéologique du système PE5/scCO₂

3.4 Stratégie expérimentale

3.4.1 Objectifs

Avant le développement du modèle de pression et du modèle rhéologique, la mise en place d'une stratégie expérimentale est nécessaire pour connaître l'influence des principales variables d'action (ou facteurs) sur la pression dans le capillaire et sur la viscosité du système PE5/scCO₂.

Un nombre d'expériences doit alors être défini. Les facteurs influents qui seront variés dans les expériences sont :

- La teneur en CO₂,
- Le débit de polymère,
- La vitesse de rotation des vis,
- La température d'extrusion.

3.4.2 Domaine de variation des facteurs

Afin de pouvoir définir le plan d'expériences, il est important de fixer les domaines de variation des différents facteurs. En fonction du matériau étudié et des capacités de l'extrudeuse bavis Clextral BC21, un domaine de variation a été fixé pour chacun d'eux. Les valeurs de ces domaines sont regroupées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Domaines de variation des facteurs étudiés

Facteur influent	Minimum	Maximum
Teneur en CO ₂ , C (wt%)	0	4
Débit de polymère, Q_m (g/h)	100	270
Vitesse de rotation des vis, N (min ⁻¹)	100	300
Température, T (°C)	230	250

3.4.3 Choix du plan d'expériences

Après avoir défini les domaines de variation des facteurs influents, il convient de déterminer les expériences à réaliser. Pour des raisons de temps, il est souhaitable d'effectuer un nombre minimal de mesures de la viscosité en ligne. À cette fin, le critère de D-optimalité est utilisé. Ce critère est souvent utilisé lorsque l'on désire obtenir un nombre minimal d'expériences pertinentes. Un nombre d'essais est imposé et l'algorithme de calcul conserve, pour un modèle donné, les meilleurs points expérimentaux. L'utilisation du critère de D-optimalité impose de sélectionner au préalable un modèle mathématique de représentation des réponses analysées en fonction des facteurs.

• Modèle mathématique

Un phénomène peut toujours être mis sous la forme suivante :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_q) \quad (3.1)$$

où y est la grandeur intéressant l'expérimentateur appelée réponse,

x_i sont les variables sur lesquelles l'expérimentateur peut agir nommées facteurs,

f est la fonction mathématique rendant le mieux compte des variations de la réponse en fonction des différentes valeurs des x_i .

Pour tenir compte des courbures existant dans les modèles où les relations entre les facteurs et les réponses sont complexes, un polynôme du second degré peut être choisi. Dans le cas où l'on étudie l'influence de deux facteurs x_1 et x_2 sur une réponse y , le modèle peut s'écrire sous la forme :

$$y = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \theta_3 x_1^2 + \theta_4 x_2^2 + \theta_5 x_1 x_2 + e \quad (3.2)$$

où y est la réponse analysée comportant une certaine erreur (il s'agit d'une variable aléatoire),

x_1 et x_2 sont les facteurs fixés dans le plan d'expériences,

θ_i ($i = 0 \dots 5$) sont les coefficients du modèle mathématique qui sont inconnus et seront calculés à partir des résultats expérimentaux,

e est le résidu, c'est-à-dire l'écart entre la valeur renvoyée par le modèle mathématique et la valeur mesurée expérimentalement.

Pour un traitement simplifié, l'ensemble des différentes réponses correspondant aux expériences à mener est mis sous forme matricielle :

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{e} \quad (3.3)$$

où \mathbf{y} est le vecteur des réponses mesurées,

\mathbf{X} est la matrice des effets qui est obtenue à partir du plan d'expériences et du modèle choisi à priori par l'expérimentateur,
 $\boldsymbol{\theta}$ est le vecteur des coefficients du modèle,
 \mathbf{e} est le vecteur des écarts ou résidus.

• **Définition du critère de D-optimalité**

Pour les coefficients, on définit une région de confiance de niveau α (Walter et Pronzato, 1994) telle que :

$$(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^t (\mathbf{X}^t \mathbf{X}) (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq p \frac{(\hat{\mathbf{e}}^t \hat{\mathbf{e}})}{q - p} F_{\alpha}(p, q - p) \quad (3.4)$$

où $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ est le vecteur des coefficients estimés,

$(\mathbf{X}^t \mathbf{X})$ est la matrice d'information,

p et q sont relativement le nombre de coefficients du modèle et le nombre d'expériences,

$F_{\alpha}(p, q - p)$ est la valeur de Fisher-Snedecor de niveau α (Fisher (1970), Snedecor et Cochran (1989)),

$\frac{(\hat{\mathbf{e}}^t \hat{\mathbf{e}})}{q - p}$ est la variance des résidus, σ_r^2 .

La région de confiance définie correspond à un ellipsoïde centré sur $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ dont le volume est inversement proportionnel au déterminant de la matrice d'information, $|\mathbf{X}^t \mathbf{X}|$. Le critère de D-optimalité mène au positionnement des points expérimentaux tels que $|\mathbf{X}^t \mathbf{X}|$ ait une valeur maximale et revient à minimiser le volume de la région de confiance des coefficients.

Les statisticiens ont établi la formule qui donne la relation entre la variance d'erreur sur les coefficients et la variance d'erreur des résidus :

$$\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = \sigma_r^2 (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \quad (3.5)$$

où $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$ est la matrice de dispersion et σ_r^2 la variance des résidus.

Dans cette relation, la matrice $\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})$ est la matrice des variances-covariances. Les variances sont disposées sur la diagonale principale de $\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})$ et les covariances sont les éléments non diagonaux.

Le critère de D-optimalité garantit une variance des coefficients du modèle telle que l'erreur de prévision de la réponse soit minimale. Ce résultat est obtenu en maximisant $|\mathbf{X}^t \mathbf{X}|$. En effet, d'après la relation 3.5, pour calculer les variances sur les coefficients du modèle, on est amené à calculer la matrice de dispersion et donc à utiliser

le déterminant de $(\mathbf{X}^t\mathbf{X})$ comme facteur diviseur. Par conséquent, la maximisation de $|\mathbf{X}^t\mathbf{X}|$ conduit à une réduction des variances d'erreur sur les coefficients du modèle.

3.4.4 Plan d'expérience

La stratégie expérimentale adoptée permet donc de définir les quinze expériences à réaliser pour cette étude rhéologique ainsi que les expériences de répétition pour l'estimation de la variance d'erreur de mesure (tableau 3.2).

Tableau 3.2. Expériences retenues pour l'étude rhéologique du système PE5/scCO₂

Numéro d'expérience	Facteurs			
	C (wt%)	Q_m (g/h)	N (min ⁻¹)	T (°C)
<i>15 expériences pour l'identification paramétrique</i>				
1	0	270	300	230
2	0	100	100	230
3	0	145	300	250
4	4	185	200	230
5	4	270	300	240
6	4	270	100	250
7	2.5	270	240	250
8	0	270	100	250
9	4	100	100	230
10	3.7	100	200	240
11	2.2	270	100	230
12	4	145	300	250
13	0	100	120	250
14	2.2	145	100	240
15	1.8	100	300	230
<i>4 expériences pour le calcul de l'erreur expérimentale</i>				
16,17,18,19	2	185	200	240

3.5 Intervalles de confiance sur les coefficients

Un représentation en deux dimensions de la région de confiance est montrée à la figure 3.2. Pour un nombre de degrés de liberté (nddl) différent de zéro, il existe un intervalle de confiance, $[\hat{\theta}_{\min}; \hat{\theta}_{\max}]$, pour le coefficient $\hat{\theta}$ basé sur l'équation 3.4 :

$$\hat{\theta}_i - \sqrt{p \cdot \sigma_r^2 \cdot F_{0.05}(p, q - p) \cdot (\mathbf{X}^t \mathbf{X})_{ii}^{-1}} \leq \theta_i \leq \hat{\theta}_i + \sqrt{p \cdot \sigma_r^2 \cdot F_{0.05}(p, q - p) \cdot (\mathbf{X}^t \mathbf{X})_{ii}^{-1}} \quad (3.6)$$

Cet intervalle donne aussi des informations sur le degré de corrélation entre les coefficients considérés. Un intervalle de confiance réduit, $[\hat{\theta}_{\min}^{red}; \hat{\theta}_{\max}^{red}]$, est également obtenu en considérant tous les coefficients égaux à leur valeur optimale sauf un :

$$\hat{\theta}_i - \sqrt{\frac{p \cdot \sigma_r^2 \cdot F_{0.05}(p, q - p)}{(\mathbf{X}^t \mathbf{X})_{ii}}} \leq \theta_i \leq \hat{\theta}_i + \sqrt{\frac{p \cdot \sigma_r^2 \cdot F_{0.05}(p, q - p)}{(\mathbf{X}^t \mathbf{X})_{ii}}} \quad (3.7)$$

Cet intervalle est utilisé pour estimer la signification statistique de l'identification paramétrique.

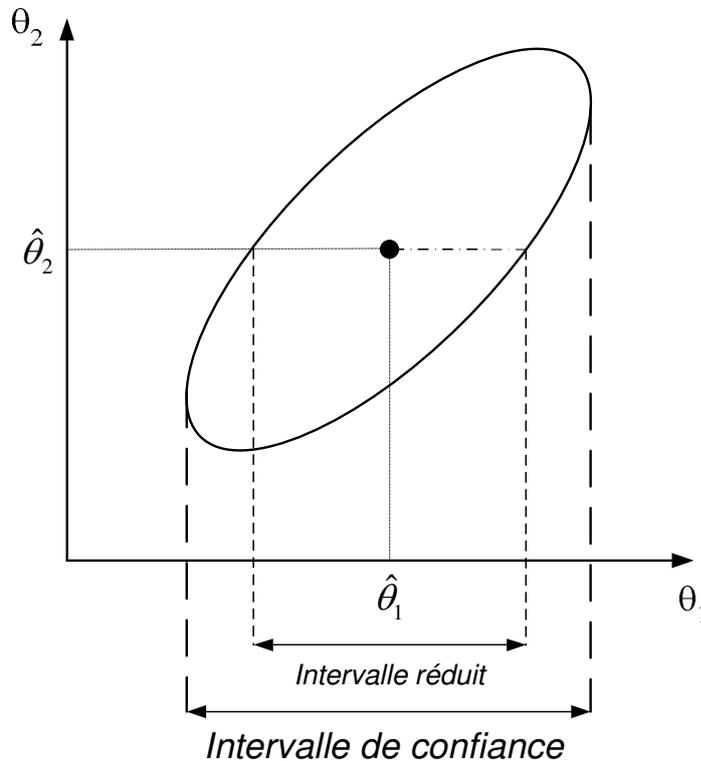


Figure 3.2. Représentation 2D de la région de confiance des coefficients et de l'intervalle de confiance réduit

3.6 Techniques expérimentales

3.6.1 Matériau

Le polymère utilisé dans cette étude est le polyéthylène bimodal métallocène (PE5) fourni par Total Petrochemicals Research Feluy avec une masse volumique de 946.9 kg/m^3 . Son indice de viscosité (HLMI) est de 13.6 g/10 min . La température de fusion du PE5, T_f , a été déterminée par DSC (cf § 2.4.1). Le pic de la courbe endothermique est pris comme T_f à 133 °C .

3.6.2 Filière capillaire à usage rhéologique

Les viscosités du polyéthylène fondu et du système PE/CO₂ sont mesurées à l'aide d'un dispositif composé d'une filière capillaire connectée à la sortie de l'extrudeuse bivis Clextral BC21 (figure 3.3).

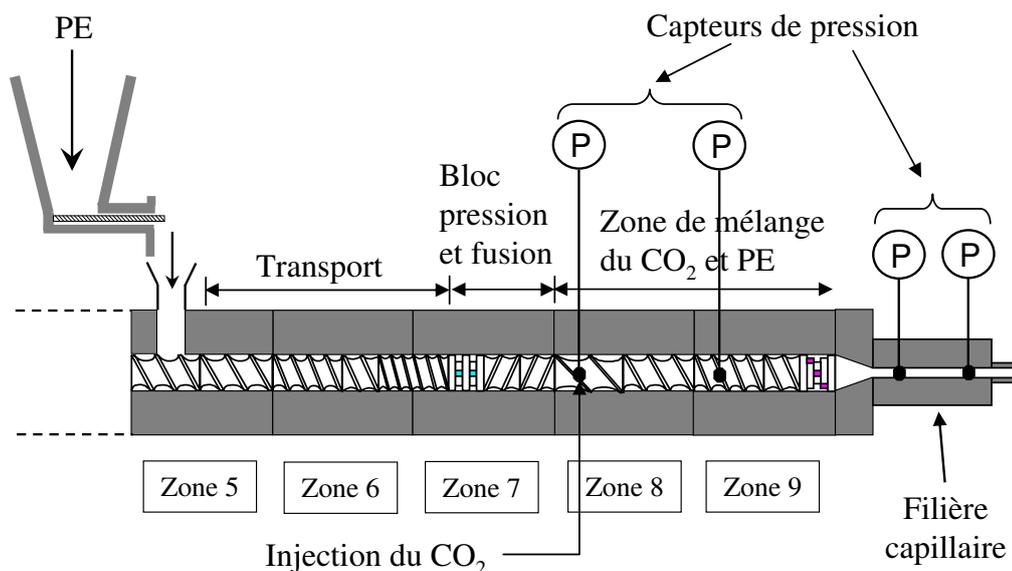


Figure 3.3. Schéma général de l'extrudeuse avec la filière capillaire

Tout d'abord, une solution homogène de polymère/CO₂ est formée dans la zone sous pression de l'extrudeuse. Ce produit s'écoule à travers la filière capillaire où sa viscosité est mesurée en utilisant le principe du rhéomètre capillaire (Macosko, 1994), c'est-à-dire en mesurant la perte de charge et le débit de polymère. Un facteur critique pour effectuer de bonnes mesures est l'obtention d'une phase homogène avant l'entrée dans le capillaire. Le profil de vis (profil n° 14 – annexe A) a été choisi pour permettre une bonne tenue de la pression. On peut aussi noter la présence d'un élément de ma-

laxage orienté à 45° en fin de profil de vis afin d'homogénéiser au mieux le scCO₂ et le polyéthylène.

La figure 3.4 montre un schéma du capillaire conçu pour mesurer les viscosités. Le rapport L/D de la filière capillaire a été choisi le plus grand possible pour minimiser les effets d'entrée. La longueur du capillaire, L , est de 60 mm et le diamètre, D , de 3 mm. La longueur totale du capillaire est de 140 mm et la pression en aval est mesurée 45 mm avant la fin de la filière pour que la mesure ne soit pas perturbée par la formation éventuelle de mousse de PE/CO₂. Deux capteurs de pression (Dynisco PT462E-3M-6/18 and 1M-6/18) sont connectés pour mesurer les pressions en aval et en amont du capillaire et ainsi permettre la mesure des pertes de charge. La filière est chauffée par des bandes chauffantes thermo-régulées.

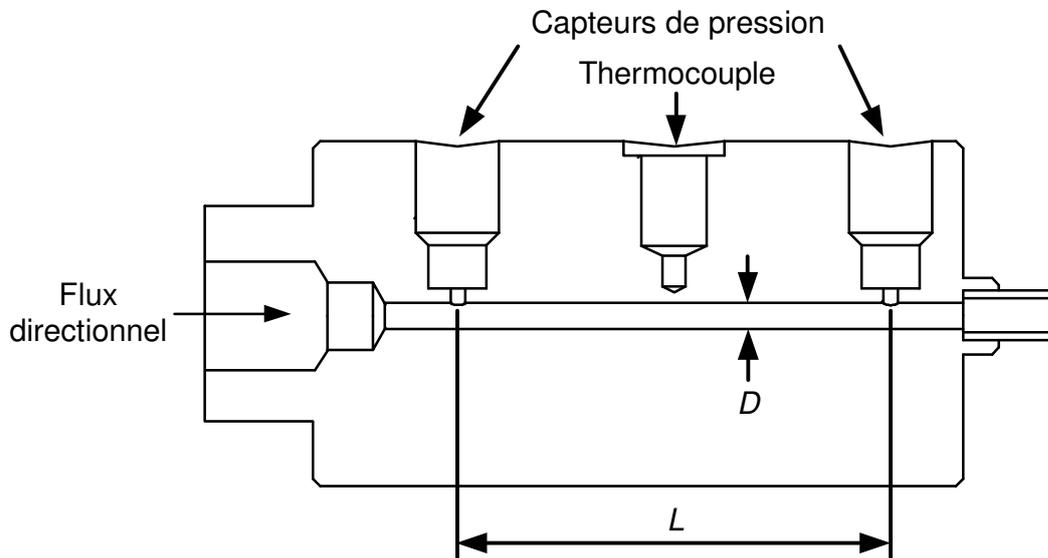


Figure 3.4. Représentation schématique de la filière capillaire à usage rhéologique

3.6.3 Principe de la mesure de viscosité

La viscosité apparente est déterminée à partir de la perte de charge mesurée, ΔP , et du débit volumique du polymère dans le capillaire, Q_v , en utilisant les équations suivantes (Bird *et al.*, 1987) :

$$\eta_{\text{app}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{\text{app}}} \quad (3.8)$$

avec τ la contrainte à la paroi,

$\dot{\gamma}_{\text{app}}$ le taux de cisaillement apparent.

τ est défini par :

$$\tau = \frac{\Delta P R}{L} \frac{R}{2} \quad (3.9)$$

où L et R représentent la longueur et le rayon du capillaire, respectivement.

Le taux de cisaillement apparent, $\dot{\gamma}_{\text{app}}$, est calculé à l'aide de l'équation 3.10 :

$$\dot{\gamma}_{\text{app}} = \frac{4Q_v}{\pi R^3} = \frac{4Q_m}{\pi \rho R^3} \quad (3.10)$$

où Q_v est le débit volumique,

Q_m est le débit massique,

ρ est la masse volumique du polymère.

La densité est estimée dans les domaines de variation de pression et de température de cette étude à l'aide de l'équation d'état de Sanchez-Lacombe (Sanchez et Lacombe, 1976a,b) :

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (3.11)$$

avec $\tilde{P} = P/P^*$ la pression réduite,

$\tilde{T} = T/T^*$ la température réduite,

$\tilde{\rho} = \rho/\rho^*$ la masse volumique réduite.

P^* , T^* et ρ^* sont les paramètres caractéristiques donnés pour le polymère. Ceux-ci n'ayant pas été évalués pour le PE5 de cette étude, nous avons utilisé les valeurs rapportées par Rodgers (1993) pour le PEhd.

Tableau 3.3. Paramètres caractéristiques de Sanchez-Lacombe

Matériau	P^* (bar)	T^* (K)	ρ^* (g/cm ³)	Référence
PE5	2887	736	0.867	Rodgers (1993)

Le taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$, est ensuite calculé selon la correction de Rabinowitsch (Rabinowitsch, 1929) :

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\gamma}_{\text{app}}}{4} \left(3 + \frac{d \ln Q_v}{d \ln \Delta P} \right) \quad (3.12)$$

Ceci permet donc de calculer la viscosité du système :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.13)$$

3.7 Résultats expérimentaux

En se basant sur le plan d'expériences, les essais ont été réalisés selon la procédure indiquée précédemment (cf § 3.6). Les résultats obtenus en fonction des conditions opératoires sont présentés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4. Plan d'expériences complet (conditions opératoires et mesures réalisées)

Numéro d'expérience	Conditions opératoires				Pression		Mesures			
	C (wt%)	Q_m (g/h)	N (min ⁻¹)	T (°C)	<i>Amont</i> (bar)	<i>Aval</i> (bar)	ΔP (bar)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ (Pa)	η (Pa·s)
<i>Expériences pour l'identification paramétrique</i>										
1	0	270	300	230	98	29	69	29.80	86250	2894.69
2	0	100	100	230	78	25	53	11.04	66250	6003.34
3	0	145	300	250	59	17	42	16.00	52500	3280.94
4	4	185	200	230	83	24	59	20.42	73750	3612.41
5	4	270	300	240	61	17	44	29.80	55000	1845.89
6	4	270	100	250	78	23	55	29.80	68750	2307.36
7	2.5	270	240	250	63	18	45	29.80	56250	1887.84
8	0	270	100	250	104	33	71	29.80	88750	2978.60
9	4	100	100	230	66	20	46	11.04	57500	5210.44
10	3.7	100	200	240	56	17	39	11.04	48750	4417.55
11	2.2	270	100	230	94	27	67	29.80	83750	2810.79
12	4	145	300	250	47	13	34	16.00	42500	2656.00
13	0	100	120	250	69	21	48	11.04	60000	5436.98
14	2.2	145	100	240	65	19	46	16.00	57500	3593.41
15	1.8	100	300	230	55	15	40	11.04	50000	4530.82
<i>Expériences de répétition</i>										
16,17,18,19	2	200	185	240	72	21	51	20.42	63750	3122.59
					69	20	49		61250	3000.14
					73	22	51		63750	3122.59
					68	20	48		60000	2938.91

Le plan d'expériences utilisé a été défini à l'aide du critère de D-optimalité. Comme précisé auparavant, un nombre minimal de mesures de la viscosité en ligne a été effectué. Ces mesures couvrent tout le domaine de variation des facteurs influents. Cependant, une présentation de l'évolution des viscosités obtenues expérimentalement en fonction des conditions opératoires n'est pas possible. L'influence des différents facteurs est étudié à l'aide de simulations exposées dans le paragraphe 3.10.

3.8 Modèle de pression

La matrice des effets, \mathbf{X} , nécessaire pour choisir le nombre minimal d'expériences à réaliser a été obtenue à l'aide d'un algorithme évolutionnaire développé au laboratoire (Bicking *et al.*, 1994, Fonteix *et al.*, 1995). Quinze expériences ont été ainsi effectuées et utilisées pour l'identification paramétrique. Une expérience, dont les conditions opératoires ont été choisies au centre du plan d'expériences, a été reproduite quatre fois pour rendre compte de la répétabilité et calculer les intervalles de confiance correspondant aux coefficients du modèle.

3.8.1 Identification paramétrique

- Structure initiale du modèle

Un polynôme du second degré a été choisi pour modéliser la pression moyenne dans la filière capillaire. En considérant l'influence des quatre facteurs décrits au paragraphe 3.4.2 sur la pression P , le modèle peut être décrit pour chaque expérience i par l'équation 3.14 :

$$\begin{aligned}
 P_i = & \theta_0 + \theta_1 x_{1,i} + \theta_2 x_{2,i} + \theta_3 x_{1,i} + \theta_4 x_{4,i} \\
 & + \theta_5 x_{1,i}^2 + \theta_6 x_{2,i}^2 + \theta_7 x_{3,i}^2 + \theta_8 x_{4,i}^2 \\
 & + \theta_9 x_{1,i} x_{2,i} + \theta_{10} x_{1,i} x_{3,i} + \theta_{11} x_{1,i} x_{4,i} \\
 & + \theta_{12} x_{2,i} x_{3,i} + \theta_{13} x_{2,i} x_{4,i} + \theta_{14} x_{3,i} x_{4,i} + e_i
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

où x_1 , x_2 , x_3 et x_4 représentent la concentration du CO_2 , C , le débit de polymère, Q_m , la vitesse de rotation des vis, N , et la température d'extrusion, T , respectivement. e est l'erreur de mesure, inconnue.

Les coefficients de modèle de pression sont calculés à l'aide d'une régression multilinéaire, dont les calculs sont détaillés dans l'annexe C. Les valeurs de ces coefficients sont présentées dans le tableau 3.5.

Le nombre de degrés de liberté des expériences d'identification paramétrique, ν_{id} , est égal à la différence entre le nombre d'expériences et le nombre de coefficients. Dans ce

cas, une série de quinze expériences a été réalisée et le modèle mathématique compte quinze coefficients ce qui donne alors $\nu_{id} = 0$. Par conséquent, l'intervalle de confiance défini dans l'équation 3.4 n'a pas pu être déterminé. Un intervalle de confiance *apparent*, $[\hat{\theta}_{min}^{app}; \hat{\theta}_{max}^{app}]$, a alors été calculé pour vérifier que les coefficients ont bien des valeurs différentes de zéro :

$$\hat{\theta}_i - G_{0.95} \sqrt{V_{ii}(\hat{\theta})} \leq \theta_i \leq \hat{\theta}_i + G_{0.95} \sqrt{V_{ii}(\hat{\theta})} \quad (3.15)$$

où $G_{0.95} = 1.96$ et représente le critère de Gauss à 95 %.

Afin de déterminer l'intervalle de confiance correspondant à chaque coefficient, la variance d'erreur de mesure correspondant aux quatre expériences de répétition a été évaluée. Puisqu'une valeur moyenne pour ces expériences a été utilisée pour calculer la somme des résidus, le nombre de degrés de liberté de répétition, ν_{rep} , est égal à 3. La variance d'erreur de mesure, σ_m^2 , a été obtenue en divisant la somme du carré des résidus par le nombre de degrés de liberté :

$$\sigma_m^2 = \frac{\sum \text{residus}}{\nu_{rep}} = 2.73 \times 10^{10}$$

Les variances des coefficients ont alors été calculées. Elles sont représentées par les termes diagonaux de la matrice de variance-covariance, $V(\hat{\theta})$. Les écarts-types des coefficients sont les racines carrées de ces variances. L'intervalle de confiance de chaque coefficient a alors pu être estimé. Ces intervalles de confiance apparents sont reportés dans le tableau 3.5.

• Réduction du modèle de pression

Les coefficients ont été évalués ; cependant, la validation du modèle n'est possible que si le nombre de degrés de liberté est supérieur à zéro. Par conséquent, une réduction du modèle a été nécessaire. Un certain nombre de coefficients ont donc dû être écartés. L'incertitude sur un coefficient estimé est d'autant plus importante que cet intervalle est centré sur zéro. Un rapport, Θ , entre les extrema de la région de confiance a été défini :

$$\Theta = \frac{\text{Max}(|\hat{\theta}_{min}^{app}|, |\hat{\theta}_{max}^{app}|)}{\text{Min}(|\hat{\theta}_{min}^{app}|, |\hat{\theta}_{max}^{app}|)}$$

Si $\hat{\theta}_{min}^{app} \cdot \hat{\theta}_{max}^{app} < 0$ et Θ est proche de l'unité, le coefficient correspondant doit être éliminé. Θ_2 et Θ_6 sont supérieurs à 17 (tableau 3.5) et ces coefficients ont donc été considérés comme acceptables. Parmi les autres coefficients à rejeter, θ_8 est inclus dans le modèle. La réduction du modèle est menée par étapes en éliminant les coefficients un par un. Le

produit $\hat{\theta}_{\min}^{app} \cdot \hat{\theta}_{\max}^{app}$ est recalculé à chaque étape au cas où un des coefficients ne devrait plus être rejeté. Finalement, six coefficients ont été écartés pour donner un modèle de pression à neuf coefficients. Le nombre de degrés de liberté pour l'identification est alors égal à six.

Tableau 3.5. Valeurs estimées et intervalles de confiance *apparent* des coefficients du modèle de pression initial pour un risque à 5 %

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance apparent		Θ
	$\hat{\theta}$	$\hat{\theta}_{\min}^{app}$	$\hat{\theta}_{\max}^{app}$	
θ_0	1.49×10^7	-1.87×10^7	4.85×10^7	2.59
θ_1	-8.46×10^5	-1.56×10^6	-1.31×10^5	
θ_2	2.12×10^4	-2.55×10^3	4.49×10^4	17.6
θ_3	-6.39×10^3	-2.63×10^4	1.35×10^4	1.95
θ_4	-2.93×10^9	-9.80×10^9	3.95×10^9	2.48
θ_5	1.80×10^5	1.21×10^5	2.38×10^5	
θ_6	-34.1	-72.4	4.1	17.7
θ_7	-34.4	-60.1	-8.7	
θ_8	1.60×10^{11}	-1.94×10^{11}	5.15×10^{11}	2.65
θ_9	-1.38×10^3	-2.10×10^3	-6.67×10^2	
θ_{10}	3.86×10^2	-2.19×10^2	9.91×10^2	4.53
θ_{11}	1.41×10^6	-6.88×10^7	7.17×10^7	1.04
θ_{12}	-20.6	-37.2	-4.0	
θ_{13}	8.53×10^5	-7.85×10^5	2.49×10^6	3.15
θ_{14}	1.82×10^6	4.20×10^5	3.21×10^6	

• Structure finale du modèle de pression

La structure finale du modèle est alors définie par l'équation 3.16 :

$$\begin{aligned}
 P = & \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 \\
 & + \theta_5 x_1^2 + \theta_6 x_2^2 + \theta_7 x_3^2 + \theta_8 x_4^2 \\
 & + \theta_9 x_1 x_2 + \theta_{12} x_2 x_3 + \theta_{14} x_3 x_4 + e
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

L'identification paramétrique a été effectuée et les intervalles de confiance à 95 % ont été déterminés. Avec un nombre de degrés de liberté de 6, l'intervalle de confiance a été calculé selon l'équation 3.6 avec $F_{0.05}(9, 6) = 4.10$ (Bowker et Liebermann, 1965). L'intervalle de confiance *réduit* a été estimé à l'aide de l'équation 3.7.

Le tableau 3.6 montre la valeur des coefficients calculés, l'intervalle de confiance et l'intervalle de confiance réduit sur les coefficients et les intervalles de confiance *apparents* correspondant. On peut remarquer que l'intervalle de confiance *apparent* est inclus dans l'intervalle de confiance. Comme on s'y attendait, l'intervalle *réduit* est plus étroit et inclus dans les deux autres intervalles. Le rapport Θ défini au paragraphe 3.8.1 est positif pour les neuf coefficients retenus. Ceci montre que l'utilisation d'un intervalle de confiance *apparent* a permis d'estimer correctement l'intervalle de confiance des coefficients du modèle.

• **Qualité de l'identification paramétrique**

Un intervalle de confiance à 95 % a été défini dans le but d'étudier la qualité de l'identification. La définition de cet intervalle est la suivante : en supposant le modèle « vrai », les valeurs expérimentales ont 95 % de chance de se trouver dans cet intervalle de confiance.

L'établissement de cet intervalle de confiance permettra également d'identifier les expériences qui, à priori, sont incorrectes ou aberrantes (en dehors de l'intervalle de confiance).

Les limites de cet intervalle découlent de la distribution de Student (Wadsworth, 1990) :

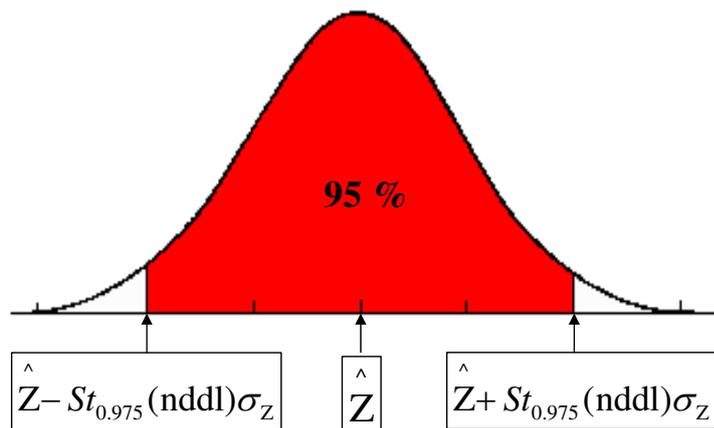


Figure 3.5. Distribution de Student centrée sur \hat{Z}

où \hat{Z} est la valeur estimée de la grandeur Z ,

σ_Z est l'écart-type estimé de la grandeur Z ,

$St_{0.975}(nddl)$ est la valeur du critère de Student à 95% dépendant du nombre de degrés de liberté.

Tableau 3.6. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de pression final pour un risque à 5 %

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance				Réduit	
		Apparent		Réduit			
	$\hat{\theta}$	$\hat{\theta}_{\min}^{app}$	$\hat{\theta}_{\max}^{app}$	$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{red}$	$\hat{\theta}_{\max}^{red}$
θ_1	-8.36×10^5	-1.09×10^6	-5.79×10^5	-1.37×10^6	-3.00×10^5	-9.00×10^5	-7.73×10^5
θ_2	2.81×10^4	2.19×10^4	3.42×10^4	1.53×10^4	4.08×10^4	2.72×10^4	2.89×10^4
θ_5	1.90×10^5	1.38×10^5	2.43×10^5	8.11×10^4	2.99×10^5	1.73×10^5	2.07×10^5
θ_6	-30.4	-49.8	-11.1	-70.6	9.77	-34.0	-26.8
θ_7	-38.9	-56.6	-21.1	-75.8	-1.97	-42.0	-35.8
θ_8	1.68×10^{10}	8.23×10^9	2.54×10^{10}	-1.03×10^9	3.47×10^{10}	1.49×10^{10}	1.87×10^{10}
θ_9	-1.30×10^3	-1.99×10^3	-6.04×10^3	-2.74×10^3	1.46×10^2	-1.62×10^3	-9.80×10^2
θ_{12}	-22.5	-35.6	-9.3	-49.7	4.79	-26.6	-18.3
θ_{14}	1.46×10^6	6.85×10^5	2.23×10^6	-1.49×10^5	3.06×10^6	1.37×10^6	1.55×10^6

Les valeurs du critère de Student sont disponibles dans des tables statistiques et permettent donc la définition de l'intervalle de confiance et l'estimation de la qualité de l'identification paramétrique.

Soit :

$$IC_Z = St_{0,975}(nddl)\sigma_Z \quad (3.17)$$

L'intervalle de confiance sera alors la surface comprise entre les droites $(\hat{Z} - IC_Z)$ et $(\hat{Z} + IC_Z)$.

3.8.2 Degré de corrélation des coefficients

Le degré de corrélation entre deux coefficients du modèle peut être évalué à partir de la matrice des variances-covariances, $\mathbf{V}(\hat{\theta})$. Les termes non diagonaux de cette matrice correspondent aux covariances des coefficients. Le degré de corrélation, r_{ij} , entre deux coefficients θ_i and θ_j est défini par la relation 3.18 :

$$r_{ij} = \frac{\mathbf{V}_{ij}(\hat{\theta})}{\sigma_i \sigma_j} \quad (3.18)$$

où $\mathbf{V}_{ij}(\hat{\theta})$ est la covariance de la i^e ligne et de la j^e colonne. σ_i et σ_j sont les écarts-types de θ_i et θ_j .

Deux paramètres sont considérés comme corrélés si la valeur absolue de r_{ij} est proche de l'unité. Les degrés de corrélation sont réunis dans une matrice, $\Sigma(\hat{\theta})$; celle-ci est symétrique et ses termes diagonaux sont égaux à 1 (relation 3.19).

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{pmatrix} \theta_1 & \theta_2 & \theta_5 & \theta_6 & \theta_7 & \theta_8 & \theta_9 & \theta_{12} & \theta_{14} \\ 1 & 0.05 & -0.85 & -0.05 & 0.11 & -0.03 & -0.56 & 0.31 & -0.21 \\ & 1 & -0.11 & \mathbf{-0.93} & -0.24 & -0.62 & -0.01 & 0.17 & 0.14 \\ & & 1 & 0.19 & -0.04 & 0.03 & 0.09 & -0.29 & 0.13 \\ & & & 1 & 0.26 & 0.49 & -0.13 & -0.44 & -0.07 \\ & & & & 1 & 0.79 & -0.11 & -0.08 & \mathbf{-0.93} \\ & & & & & 1 & 0.05 & 0.11 & -0.80 \\ & & & & & & 1 & -0.15 & 0.16 \\ & & & & & & & 1 & -0.26 \\ & & & & & & & & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_5 \\ \theta_6 \\ \theta_7 \\ \theta_8 \\ \theta_9 \\ \theta_{12} \\ \theta_{14} \end{matrix} \quad (3.19)$$

Comme on peut le voir dans la matrice $r(\hat{\theta})$, la plupart des coefficients du modèle ne sont pas corrélés entre eux. Seuls 2 sur 36 soit 5.6 % de degrés de corrélation ont des valeurs supérieures à 0.9. Les coefficients θ_2 et θ_7 sont corrélés avec θ_6 et θ_{14} , respectivement. Néanmoins, il est normal que ces coefficients puissent être corrélés puisque θ_2 et θ_6 sont associés à x_2 , représentant le débit de polymère et son carré, respectivement (cf équation 3.16). De manière semblable, θ_7 et θ_{14} sont tous deux associés à x_3 , la vitesse de rotation des vis, et x_3^2 .

3.8.3 Validation du modèle de pression

• Validation expérimentale

La concordance entre les pressions estimées par le modèle et les données expérimentales est montrée à la figure 3.6. Les résultats d'identification ainsi que les expériences de répétition sont représentées. L'intervalle de confiance à 95 % correspond aux deux droites parallèles entre elles et symétriques par rapport à la diagonale du graphique.

Le calcul de l'intervalle de confiance donne :

$$IC_p = 0.53 \text{ MPa}$$

Les résultats obtenus montrent clairement que toutes les expériences se trouvent dans l'intervalle de confiance et confirment ainsi que le modèle représente correctement la pression dans le capillaire.

• Validation statistique

Une fois que les coefficients sont calculés, il est nécessaire de vérifier qu'ils ne sont pas aberrants ou si les déviations par rapport aux données expérimentales sont simplement dues à une variation aléatoire de la réponse causée par des erreurs de mesures ou par des changements de facteurs non contrôlés. Tout d'abord, l'écart-type des coefficients a été estimé. Ensuite, il a été vérifié que les coefficients n'étaient pas corrélés entre eux. Finalement, le test de Fisher-Snedecor a été conduit sur ce modèle (Fisher, 1970, Snedecor et Cochran, 1989).

Comme mentionné plus tôt, quatre expériences de répétition ont été réalisées. La variance d'erreur de mesure, σ_m^2 , a été calculée (cf § 3.8.1). Le test de Fisher-Snedecor, ou *F*-test, est basé sur le rapport des variances (expériences utilisées pour l'identification et celles de répétition). La validation du modèle pour un risque à 5 % est soumise à la vérification de l'équation 3.20 :

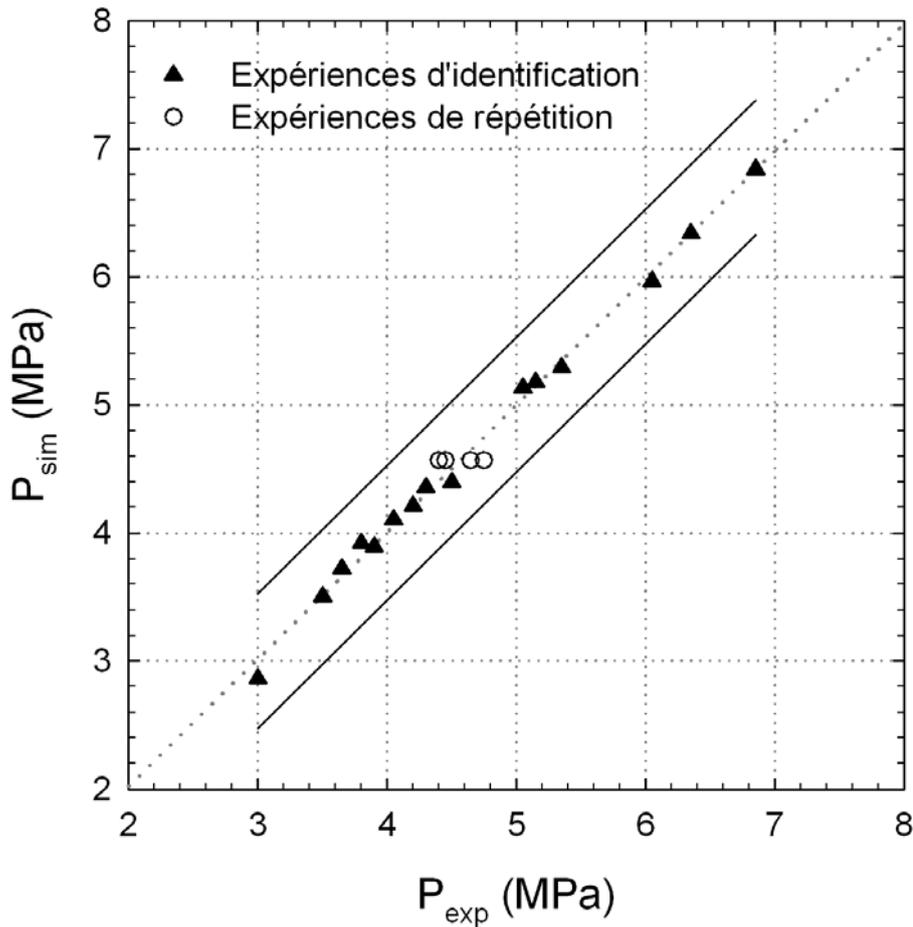


Figure 3.6. Pression dans le capillaire : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées ; intervalle de confiance à 95 % (—)

$$\frac{1}{F_{0.025}(\nu_{rep}, \nu_{id})} \leq \frac{\sigma_r^2}{\sigma_m^2} \leq F_{0.025}(\nu_{id}, \nu_{rep}) \quad (3.20)$$

avec ν_{id} le nombre de degrés de liberté des expériences d'identification,
 ν_{rep} le nombre de degrés de liberté des expériences de répétition,
 σ_m^2 la variance d'erreur de mesure,
 σ_r^2 la variance des résidus.

La variance des résidus, σ_r^2 , est égale à 1.23×10^{10} . Le rapport des variances vaut alors 0.45. Les tables rapportées par Bowker et Liebermann (1965) donnent $F_{0.025}(6, 3)=14.7$ et $1/F_{0.025}(3, 6)=0.15$. Ces valeurs nous permettent de valider le modèle ainsi développé en respectant l'encadrement défini par la relation 3.20 :

$$\frac{1}{F_{0.025}(3, 6)} = 0.15 \leq \frac{\sigma_r^2}{\sigma_m^2} = \mathbf{0.45} \leq F_{0.025}(6, 3) = 14.7$$

La qualité du modèle a été démontrée par l'estimation de l'incertitude sur les coefficients, leurs degrés de corrélation ainsi que le test statistique de Fisher-Snedecor.

3.9 Modèle rhéologique

3.9.1 Lois de viscosité

Des modèles théoriques ont été proposés dans la littérature pour décrire la viscosité d'une solution polymère/CO₂. L'équation de Cross-Carreau est généralement utilisée pour décrire le caractère pseudoplastique d'un système polymère/CO₂ (Bird *et al.*, 1987, Yasuda *et al.*, 1981) :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{\left[1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\kappa}\right)^a\right]^{\frac{1-n}{a}}} \quad (3.21)$$

avec η la viscosité,

η_0 la viscosité du palier newtonien à faible taux de cisaillement,

$\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement,

n , κ et a des coefficients qui déterminent l'allure de la courbe de viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Pour les vitesses de cisaillement atteintes en extrusion, l'équation 3.21 peut être simplifiée pour donner :

$$\tau \cong \eta_0^n \kappa^{1-n} \dot{\gamma}^n \quad (3.22)$$

La viscosité à faible taux de cisaillement, η_0 , a été décrite par Doolittle (1951) comme une fonction du volume libre :

$$\eta_0 = A \exp\left(\frac{B}{f(T, P, C)}\right) \quad (3.23)$$

où A et B sont des constantes. $f(T, P, C)$ représente la fraction de volume libre.

Selon Lee *et al.* (1999), la fraction de volume libre peut être approximée en fonction de la température, de la pression et de la concentration du CO₂. Une loi puissance comprenant des termes correctifs du premier ordre prenant en compte ces trois facteurs a été ainsi définie (équation 3.24).

$$\ln(\tau) = n \ln(\dot{\gamma}) + \frac{\lambda}{T - T_r} + \beta P + \phi C + \ln K \quad (3.24)$$

où λ , β , ϕ et K représentent les coefficients pour les termes correctifs. La température de référence, T_r , est définie comme la température de fusion du polyéthylène mesurée par DSC ($T_r = T_f = 133$ °C).

3.9.2 Identification paramétrique

• Réduction du modèle rhéologique

Les coefficients de l'équation 3.24 ont été estimés par régression multilinéaire (rappels en annexe C). La variance d'erreur de mesure est égale à 9.15×10^{-4} . Le nombre de degrés de liberté est égal à 10 et $F_{0.05}(5, 10)$ est égal à 3.33. Par conséquent, contrairement au modèle de pression, l'intervalle de confiance et l'intervalle *réduit* correspondant pour les coefficients peuvent être directement évalués. Ils sont répertoriés dans le tableau 3.7. Nous garderons la notation générique, θ , pour désigner les extrema des intervalles de confiance.

Tableau 3.7. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle rhéologique initial avec un risque de 5 %

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
				<i>Réduit</i>	
	$\hat{\theta}$	θ_{\min}	θ_{\max}	θ_{\min}^{red}	θ_{\max}^{red}
n	0.05	-0.49	0.59	0.02	0.08
λ	21.97	-28.48	72.42	18.52	25.42
β	1.80×10^{-7}	1.29×10^{-7}	2.30×10^{-7}	1.73×10^{-7}	1.86×10^{-7}
ϕ	-6.60×10^{-4}	-2.57×10^{-2}	2.44×10^{-2}	-1.25×10^{-2}	1.12×10^{-2}
$\ln K$	9.84	9.73	9.95	9.83	9.85

Les bornes de l'intervalle *réduit* correspondant au coefficient ϕ montrent qu'il n'est pas statistiquement différent de zéro. Pour ce modèle, cela signifie que l'action du CO₂ opère au travers du terme de pression. Une nouvelle identification paramétrique après l'élimination du terme ϕ a conduit au modèle réduit (équation 3.25) et les intervalles de confiance ont été réévalués avec $F_{0.05}(4, 11) = 3.36$ (tableau 3.8) :

$$\ln(\tau) = n \ln(\dot{\gamma}) + \frac{\lambda}{T - T_r} + \beta P + \ln K \quad (3.25)$$

Tableau 3.8. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle rhéologique final avec un risque de 5 %

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		<i>Réduit</i>			
	$\hat{\theta}$	θ_{\min}	θ_{\max}	θ_{\min}^{red}	θ_{\max}^{red}
n	0.05	-0.40	0.50	0.02	0.08
λ	21.45	-18.37	61.27	18.49	24.41
β	1.80×10^{-7}	1.47×10^{-7}	2.14×10^{-7}	1.75×10^{-7}	1.86×10^{-7}
$\ln K$	9.85	9.76	9.93	9.84	9.85

3.9.3 Degré de corrélation des coefficients

Comme pour le modèle de pression, la matrice des degrés de corrélation, $\Sigma(\hat{\theta})$, a été évaluée à partir de la variance d'erreur de mesure et de la matrice des variances-covariances :

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{pmatrix} \ln K & \lambda & \beta & n \\ 1 & \mathbf{-0.90} & 0.33 & -0.66 \\ & 1 & -0.42 & 0.39 \\ & & 1 & -0.61 \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \ln K \\ \lambda \\ \beta \\ n \end{matrix} \quad (3.26)$$

Cette matrice montre que les coefficients $\ln K$ et λ sont corrélés. Cette corrélation peut être due à la plage relativement étroite de la température d'extrusion (230 à 250 °C) qui a entraîné une identification difficile du coefficient λ .

3.9.4 Validation du modèle rhéologique

• Validation expérimentale

La figure 3.7 montre que le modèle est en bon accord avec les données expérimentales. Les triangles symbolisent les expériences utilisées pour l'identification paramétrique et les cercles représentent les mesures de répétition. L'intervalle de confiance à 95% est indiqué de la même manière que pour le modèle de pression. Ils ont été estimés en suivant la méthode détaillée au paragraphe 3.8.1.

Le calcul de l'intervalle de confiance donne :

$$IC_{\ln(\tau)} = 9.62 \times 10^{-2}$$

Toutes les expériences sont dans l'intervalle de confiance ce qui montre que le modèle choisi représente correctement la viscosité du système PE5/scCO₂.

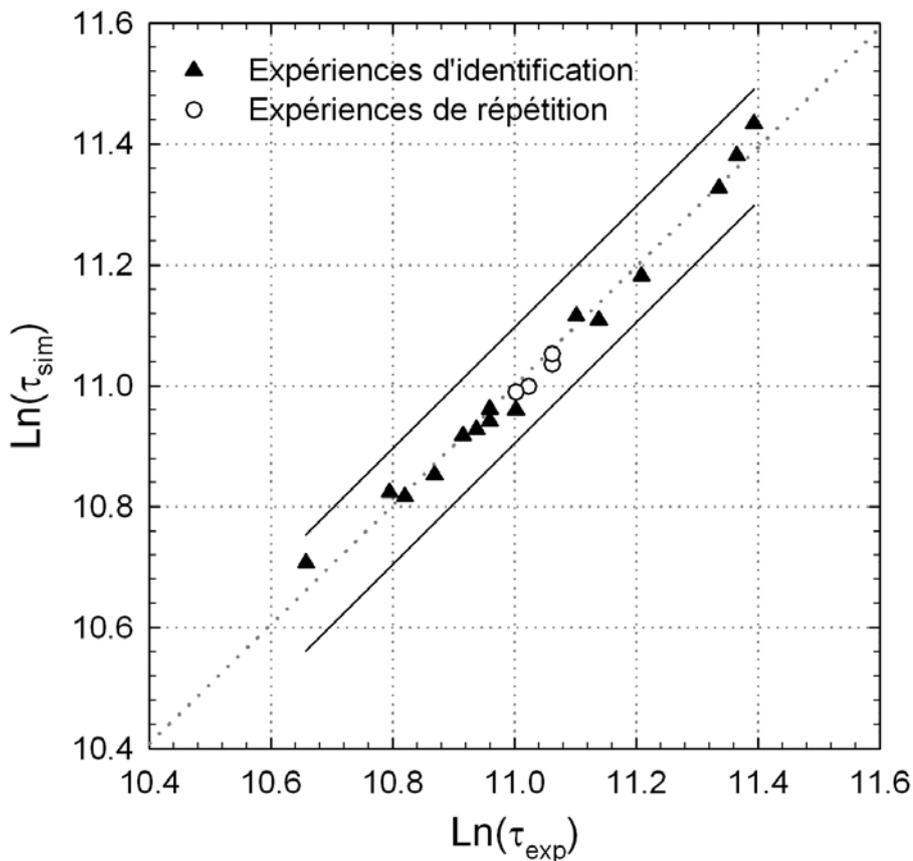


Figure 3.7. Contrainte de cisaillement : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées ; intervalle de confiance à 95 % (—)

• **Test statistique de Fisher-Snedecor**

Le test de Fisher-Snedecor a également été appliqué à ce modèle. La variance des résidus est égale à 8.72×10^{-4} et le nombre de degrés de liberté est égal à 11. Le rapport des variances est égal à 0.95. Selon l'équation 3.20, ce rapport est comparé aux valeurs disponibles dans les tables de distribution de F (Bowker et Liebermann, 1965). Le tableau 3.9 regroupe les valeurs nécessaires au test de Fisher-Snedecor. Ces données remplissent bien les conditions de la relation 3.20. **Le modèle est donc validé.**

Tableau 3.9. Résultat du test de Fisher-Snedecor sur le modèle rhéologique

σ_r^2	σ_m^2	$\frac{1}{F_{0.025}(3, 11)}$	$\frac{\sigma_r^2}{\sigma_m^2}$	$F_{0.025}(11, 3)$
8.72×10^{-4}	9.15×10^{-4}	0.22	0.95	14.4

3.10 Simulations

Dans ce paragraphe, le comportement rhéologique du système PE/CO₂ a été étudié en fonction des conditions opératoires. L'évolution de la pression a été estimée selon les différents facteurs. Un modèle quadratique représente le comportement de l'extrudeuse. Le modèle rhéologique a été développé pour décrire l'évolution de la viscosité du PE/CO₂. Enfin, les deux modèles ont été couplés pour évaluer le comportement rhéologique dans l'extrudeuse.

3.10.1 Influence des conditions opératoires sur la pression

Les effets des facteurs importants sur la pression sont présentés ici. Les valeurs d'un seul facteur à la fois sont modifiées pour bien rendre compte de l'influence de chacun. Les variations de la pression moyenne dans le capillaire en fonction de la température, du débit de polymère, de la vitesse de rotation des vis et de la concentration du CO₂ sont représentées sur les figures 3.8 à 3.11 selon les valeurs du tableau 3.10.

Tableau 3.10. Valeur des facteurs lorsqu'ils sont gardés constants

Facteur	Valeur
C	0 wt%
Q_m	270 g/h
N	100 min ⁻¹
T	230 °C

• Influence de la température sur la pression

Avec les facteurs Q_m , N et C constants, les effets de la température d'extrusion sur la pression ont été évalués de 230 à 250 °C. Comme on peut le voir sur la figure 3.8, la pression est inversement proportionnelle à la température. Une augmentation de la température de 20 °C entraîne une diminution de la pression d'environ 9 bar. Ce résultat est en accord avec la dépendance de la viscosité par rapport à la température et à la pression (cf § 3.10.2).

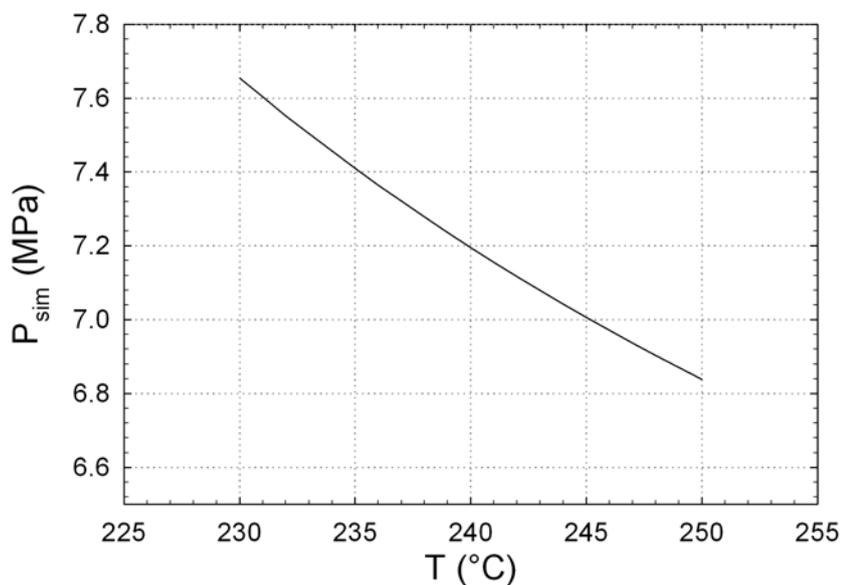


Figure 3.8. Influence de la température sur la pression

• Influence du débit de polymère sur la pression

La figure 3.9 montre la dépendance de la pression et du débit de polymère pour des variations de ce dernier comprises entre 100 et 270 g/h.

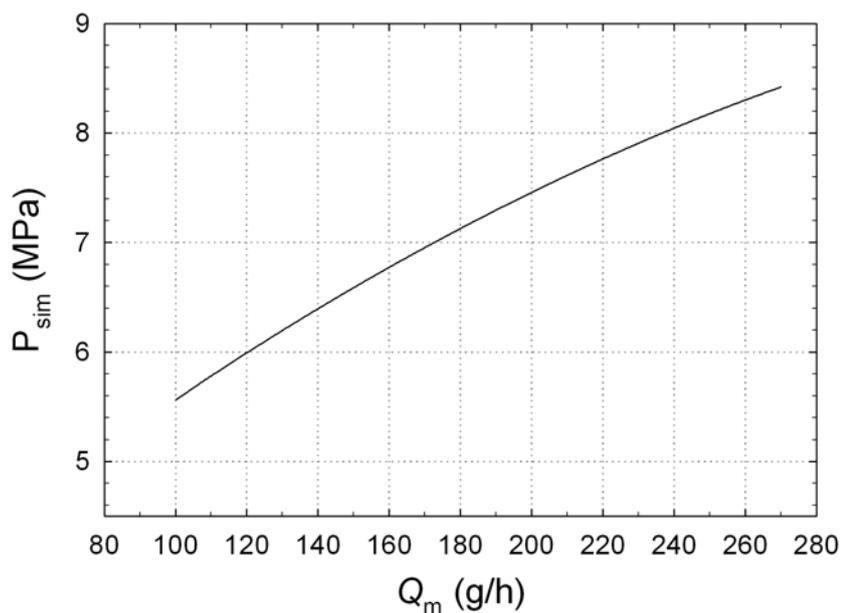


Figure 3.9. Influence du débit sur la pression

Comme on pouvait s'y attendre, la pression augmente avec le débit. Cette variation est quasi-linéaire et indique une différence d'environ 29 bar de la pression moyenne entre les débits minimum et maximum. Un débit de polymère plus important augmente le taux de remplissage des vis, ce qui explique alors l'augmentation de pression observée.

- **Influence de la vitesse de rotation des vis sur la pression**

Comme le montre la figure 3.10, il n'y a pas de relation linéaire entre la pression et la vitesse de rotation de vis .

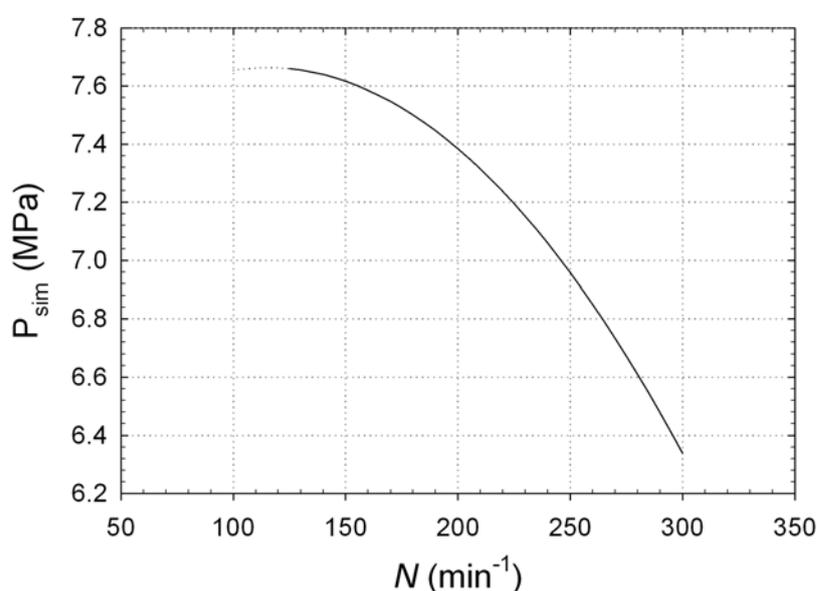


Figure 3.10. Influence de la vitesse de rotation des vis sur la pression

La pression diminue avec une augmentation de la vitesse de rotation et une pression maximale est observée pour $N \approx 120 \text{ min}^{-1}$. Le comportement de la pression à plus faible vitesse de rotation des vis, représentée en pointillés, est un artefact du modèle.

Cette diminution de pression peut être expliquée par le fait que, dans une extrudeuse bavis, le taux de remplissage en amont de la filière capillaire est moins élevé pour des vitesses de rotation des vis importantes. Ceci génère des profils de pression différents le long du capillaire. Pour des vitesses plus faibles, la pression en amont sera plus élevée entraînant ainsi une perte de charge plus importante.

• **Influence de la concentration du CO₂ sur la pression**

La pression moyenne diminue de 15 bar lorsque la concentration de CO₂ passe de 0 à 4 wt%. La figure 3.11 montre aussi un artefact du modèle, en effet, à des concentrations du CO₂ supérieures à 3 wt%, la pression augmente.

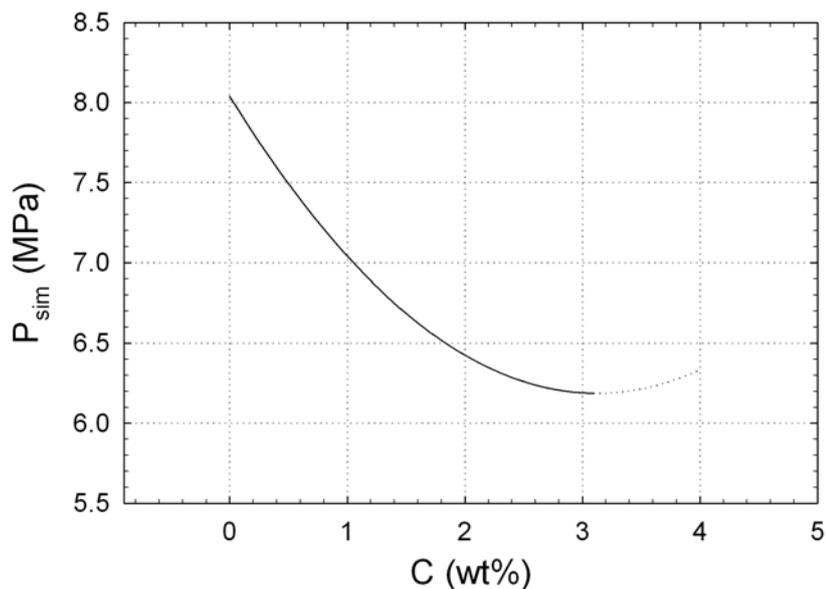


Figure 3.11. Influence de la concentration en dioxyde de carbone sur la pression

Cette augmentation n'est pas significative par rapport aux erreurs liées au modèle développé. Ceci montre que la pression n'est plus affectée par la quantité de dioxyde de carbone à partir d'un certain seuil.

3.10.2 Comportement rhéologique des solutions de PE/scCO₂

• **Influence de la température sur la viscosité**

La figure 3.12 montre les effets de la température sur la viscosité du polymère.

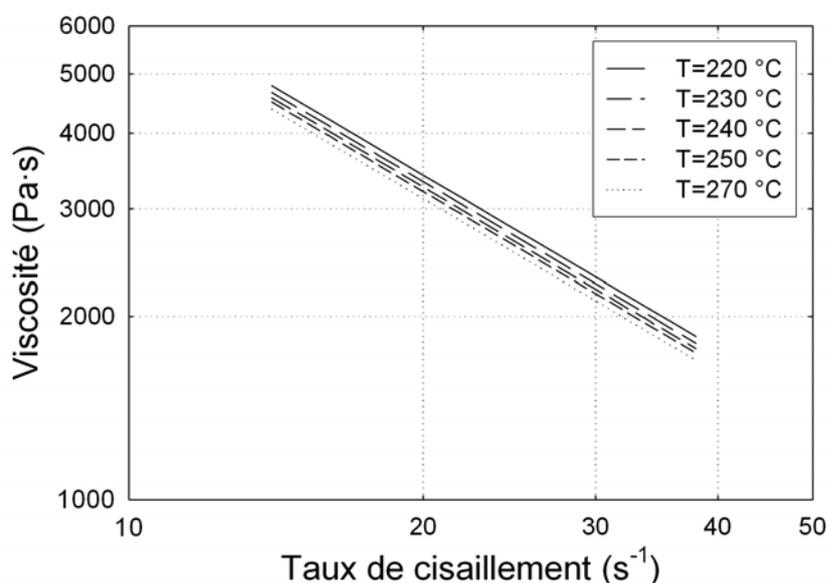


Figure 3.12. Influence de la température sur la viscosité

Il est bien connu que la dépendance de la viscosité et de la température peut généralement être exprimée par l'équation d'Andrade-Eyring (Van Krevelen, 1976) :

$$\eta = K_1 \exp\left(\frac{E_\eta}{\mathcal{R}T}\right) \quad (3.27)$$

où E_η est l'énergie d'activation pour un fluide visqueux,

K_1 est une constante.

Cette équation est valide pour des températures plus élevées que les différentes températures de transition. Elle indique une diminution exponentielle de la viscosité avec la température, ce qui est en accord avec le comportement rapporté sur la figure 3.12. La viscosité diminue d'environ 15 % pour une variation de température de 50 °C.

• Influence de la pression sur la viscosité

La figure 3.13 montre l'effet de la pression sur la viscosité.

La température est gardée constante à 230 °C et la pression varie de 40 à 70 bar pour ces simulations. Une augmentation de la pression aboutit à une diminution de la fraction de volume libre du polymère. Cette action de la pression gêne la mobilité des chaînes entraînant alors une augmentation de la viscosité. Comme l'on s'y attendait, la viscosité augmente avec la pression. Pour une augmentation de la pression de 30 bar, la viscosité augmente de 70 %. À la lumière de ces résultats, il paraît évident que la pression a une grande influence sur la viscosité.

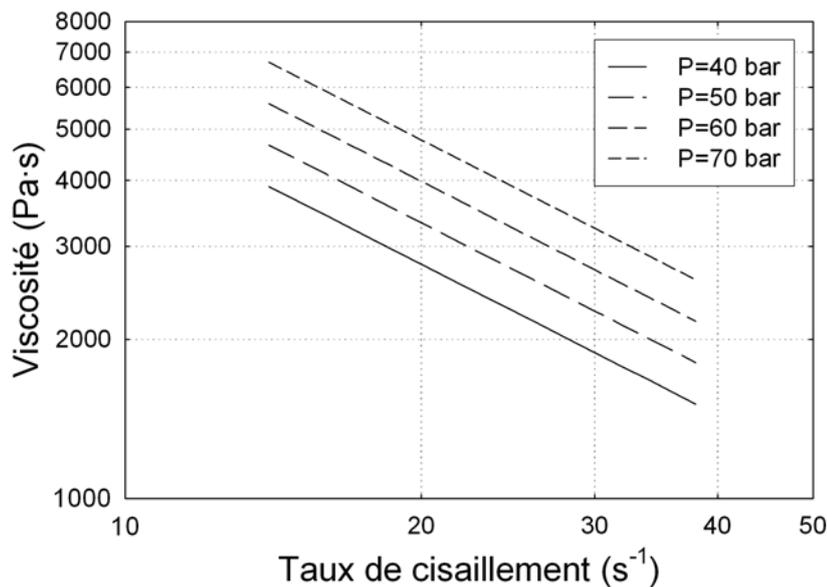


Figure 3.13. Influence de la pression sur la viscosité

3.10.3 Couplage des modèles de pression et de rhéologie

En combinant le modèle de pression et le modèle rhéologique, l'effet du dioxyde de carbone injecté sur la viscosité de solutions de PE/CO₂ peut être mis en évidence. La figure 3.14 montre l'influence du CO₂ sur la viscosité pour quatre concentrations. Avec une injection de 1 wt% de CO₂, le fluide supercritique contribue à une diminution de la viscosité de 15 %. La réduction de viscosité atteint 25 % quand 2 wt% de CO₂ est dissout dans le polymère.

Dans le cas rapporté sur la figure 3.14, la viscosité du système ne diminue plus pour des concentrations du CO₂ supérieures à 3 wt%. Ceci confirme les effets de la concentration du FSC sur la pression observés à la figure 3.11. Ceci est peut-être dû à une saturation du polymère en CO₂. Une nucléation du surplus de fluide a pu se produire à un niveau microscopique. Néanmoins, la mesure des pertes de charge n'a pas été perturbée. La non-linéarité est expliquée par la nature quadratique du modèle choisi pour représenter la pression moyenne dans le capillaire.

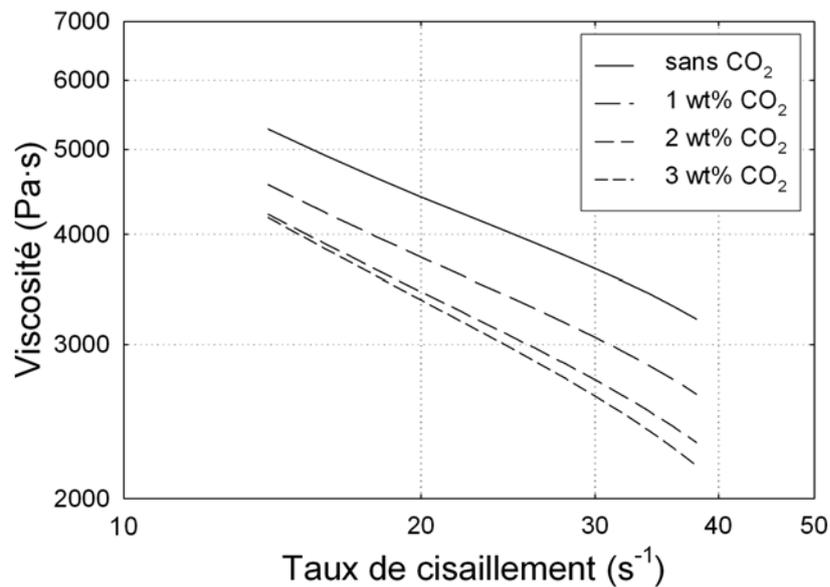


Figure 3.14. Influence de la concentration du CO_2 sur la viscosité

3.11 Conclusion

Une filière capillaire a été conçue et adaptée à l'extrudeuse bivis pour étudier le comportement rhéologique du système PE/ $scCO_2$. Le dispositif expérimental a été mis en place de façon à maintenir un mélange présentant une phase unique le long du capillaire pour permettre une mesure fiable des pertes de charge. Un plan d'expériences D-optimal a été construit pour minimiser l'erreur sur les coefficients du modèle. La viscosité des solutions de PE/ $scCO_2$ a été ensuite déterminée à partir des pertes de charge et du débit de polymère. Comme l'on pouvait s'y attendre, la viscosité est une fonction de la température, de la pression et de la concentration du CO_2 . Le dioxyde de carbone a réduit la viscosité du polyéthylène fondu jusqu'à 25 % dans certains cas. Son efficacité dans la réduction de viscosité du polymère est notable jusqu'à une certaine quantité de fluide, environ 2.5-3 wt%.

Un modèle double a été développé pour décrire le comportement rhéologique des solutions PE/ CO_2 . Tout d'abord, un modèle de la pression, basé sur un polynôme du second degré, a été développé pour prendre en compte les conditions d'extrusion. Ensuite, un modèle rhéologique simple rendant compte du comportement pseudo-plastique du polyéthylène a été utilisé pour décrire l'évolution du produit. Enfin, la réduction de viscosité a été mise en évidence par le biais de la combinaison de ces deux modèles.

CHAPITRE 4

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU PROCÉDÉ

La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information

Albert EINSTEIN

Sommaire

4.1	Introduction	105
4.2	Procédure	105
4.3	Conditions d'extrusion	105
4.4	Analyse de différents produits	108
4.4.1	Polyéthylène Ziegler-Natta	109
4.4.2	Fraction de haute masse molaire	110
4.4.3	Fraction de faible masse molaire	111
4.4.4	Polyéthylène métallocène	113
4.4.5	Conclusion	114
4.5	Homogénéisation des PE métallocènes	114
4.5.1	Représentation des propriétés morphologiques	114
4.5.2	Produit initial	115
4.5.3	Influence de la longueur de la zone sous pression	116
	– Profil de vis n°10	116
	– Profil de vis n° 11	118
	– Profil de vis n° 12	119
4.5.4	Nouvelle configuration de l'extrudeuse	120
4.6	Développement du procédé	122
4.6.1	Configurations de l'extrudeuse	122
	– Profil de vis	122
	– Mélangeur statique	123
4.6.2	Définition des plans d'expériences	125
	– Principe	125
	– Plans d'expériences	126
	Profil de vis n° 14	126
	Profil de vis n° 14 et mélangeur statique	128
4.6.3	Résultats expérimentaux	129
	– Efficacité de mélange	129

- Densité et taille de particules 130
- Efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique 131
- 4.7 Conclusion 132**

4.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de dégager les grandes tendances qui permettront d'analyser l'influence des divers paramètres du procédé sur l'homogénéisation des polyéthylènes (PE) à distribution bimodale des masses molaires et d'évaluer l'apport du CO₂ supercritique à cette opération.

Dans un premier temps, nous expliciterons la procédure adoptée pour cette étude. Il conviendra ensuite de définir les conditions opératoires permettant de réaliser l'ensemble de cette étude sans dégrader les produits. Puis, il s'agira de définir les produits les mieux adaptés pour mettre en évidence le rôle des fluides supercritiques. Dans ce cadre, plusieurs essais seront successivement réalisés sur des produits de plus en plus difficiles à homogénéiser. Ceci devrait permettre de développer sur les produits choisis la méthodologie proposée dont l'objectif est d'établir des relations entre les paramètres opératoires du procédé et les propriétés morphologiques du produit résultant.

4.2 Procédure

Comme mentionné ci-dessus, cette étude a été menée en trois étapes. Tout d'abord, l'influence du cisaillement et du CO₂ sur la dégradation des produits a été estimée. La seconde étape est essentiellement orientée vers le choix du produit le mieux adapté pour montrer l'intérêt de l'utilisation du CO₂ supercritique. À cette fin, différents polyéthylènes présentant des difficultés croissantes pour la bonne dispersion des amas de haute masse molaire ont été testés. Un PE bimodal Ziegler-Natta (ZN) et des PE monomodaux correspondant, soit à la fraction de haute ou de faible masse molaire, ont été étudiés.

Pour des raisons qui seront explicitées ultérieurement, l'étude s'est concentrée sur un des polyéthylènes bimodaux. Les paramètres du procédé étudiés dans cette troisième étape ont été la vitesse de rotation des vis, le débit de polymère, la concentration du CO₂ et les profils de vis. Dans la plupart des cas, les expériences ont été conduites à une température de 230 °C. Après l'étude de l'influence de la longueur de la zone sous pression, une configuration de l'extrudeuse se rapprochant des conditions industrielles a été retenue et testée. Les résultats obtenus ont conduit à l'élaboration de plans d'expérience dans le but de modéliser les propriétés morphologiques du produit.

4.3 Conditions d'extrusion

Dans le cas de l'extrusion de polyéthylènes bimodaux, toute dégradation du matériau doit être évitée ; en effet, la réduction de la longueur des chaînes aura un impact direct sur les propriétés mécaniques du produit. Un profil fortement cisailant a été utilisé (profil de vis n° 8 décrit dans l'annexe A) pour étudier la dégradation des produits.

Nous avons également considéré dans ce cadre l'influence éventuelle du CO₂ ainsi que celle de l'oxygène de l'air. Dans ce but, un balayage par de l'azote au niveau de la trémie a été réalisé. Les différents produits ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique avant, puis après extrusion. La figure 4.1 montre les valeurs des différentes masses molaires moyennes (\overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z) ainsi obtenues. Une vitesse de rotation des vis de 100 min⁻¹ et un débit de polymère de 2.3 kg/h ont été utilisés pour ces essais.

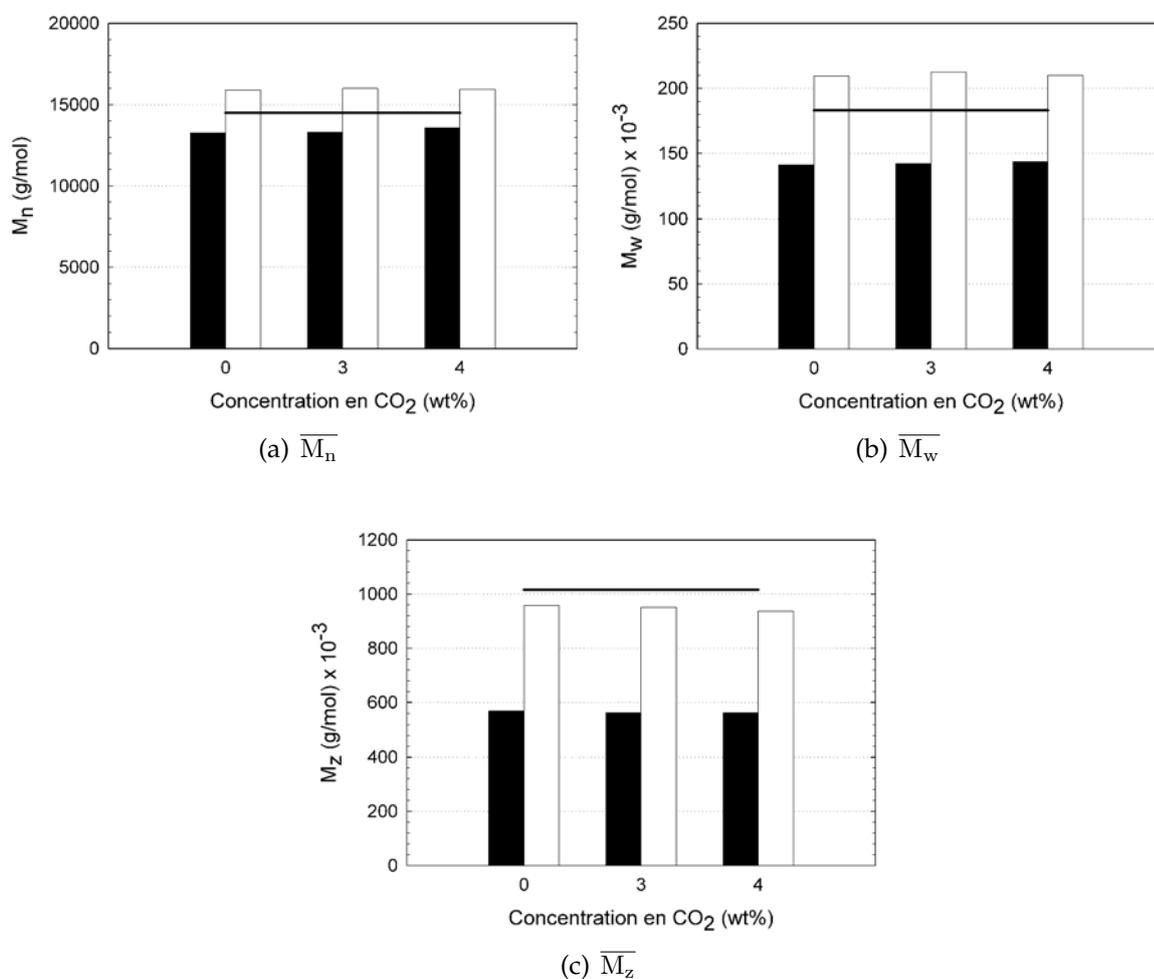


Figure 4.1. Masses molaires moyennes en nombre, poids et z en fonction du titre massique en CO₂; valeur pour le produit avant extrusion (—), sans azote (pzd110), avec balayage d'azote (□)

Cette figure montre tout d'abord que le CO₂ injecté n'a aucune influence sur la distribution des masses molaires. Les valeurs des trois masses molaires obtenues sont, en effet, similaires quels que soient les titres en CO₂.

En revanche, on peut noter qu'en l'absence de N₂, l'écart entre le produit initial et le matériau extrudé sans balayage d'azote est peu important pour la masse molaire

moyenne en nombre. Cependant, il en va tout autrement pour M_w et M_z . Quand le produit n'est pas inerté avant extrusion, les masses molaires sont respectivement 25 % et 45 % inférieures à celles du PE avant extrusion. Au vu de ces résultats, l'inertage préalable du polyéthylène n'a pas été négligé dans l'étude expérimentale présentée dans ce chapitre.

La figure 4.2 montre un exemple de l'effet de N_2 sur la distribution des masses molaires, en l'absence de CO_2 . Les courbes équivalentes pour des concentrations différentes en CO_2 sont exposées dans l'annexe D.

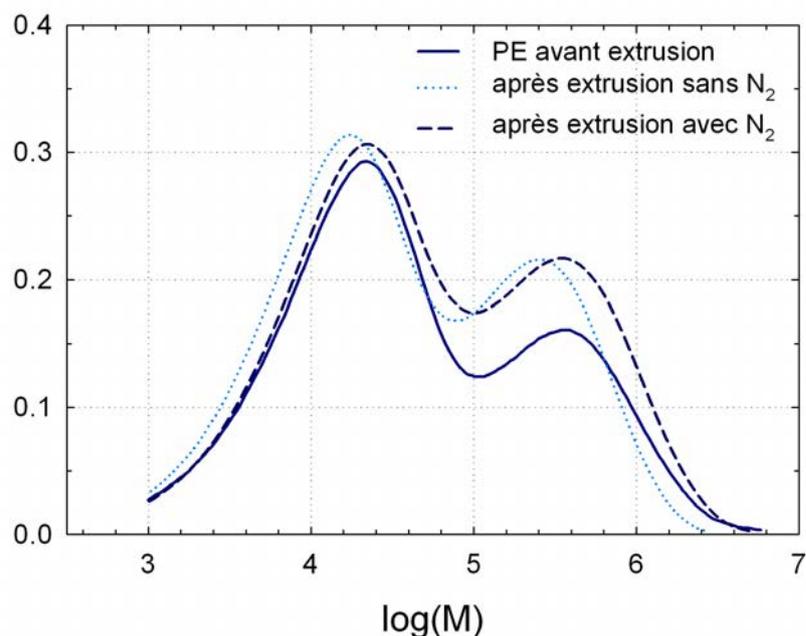


Figure 4.2. Influence de l'azote sur la distribution des masses molaires ($N=100 \text{ min}^{-1}$, $Q_m=2.3 \text{ kg/h}$)

La fraction des masses molaires les plus importantes a diminué après extrusion sans azote. En effet, les chaînes les plus longues présentent la plus grande probabilité d'être coupées lors de l'extrusion. L'utilisation d'antioxydant permet tout au plus de limiter le phénomène d'oxydation engendré par la présence de l'oxygène de l'air. Ainsi, avec l'inertage par l'azote du système, la dégradation des produits devient négligeable. De plus, afin que les conditions d'extrusion contribuent le moins possible dans la dégradation des produits, la température d'extrusion et la vitesse maximale de rotation des vis ont été fixées respectivement à 230 °C et à 300 min^{-1} .

4.4 Analyse de différents produits

Le tableau 4.1 regroupe les différents produits utilisés dans cette partie de l'étude et leur principales caractéristiques.

Tableau 4.1. Caractéristiques des polyéthylènes utilisés dans cette étude

Désignation	Aspect	Catalyseur	DMM ⁽³⁾	\overline{M}_w ⁽⁴⁾ (g/mol)
PE2	Poudre	ZN ⁽¹⁾	bimodale	260000
PE3	Poudre	ZN	monomodale	487000
PE4	Poudre	ZN	monomodale	30000
PE5	Poudre	Met ⁽²⁾	bimodale	207000

(1) ZN : Ziegler-Natta

(2) Met : métallocène

(3) DMM : Distribution des Masses Molaires

(4) \overline{M}_w : masse molaire moyenne en poids

Ces produits ont été testés à l'aide du profil de vis détaillé en particulier au niveau de la zone sous pression dans la figure 4.3. Le profil complet des vis est décrit dans l'annexe A.

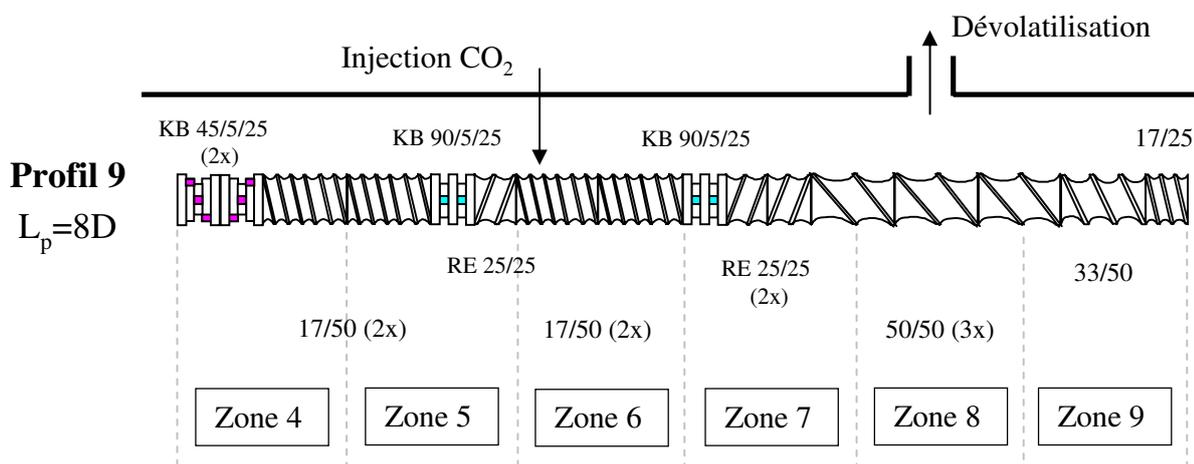


Figure 4.3. Représentation de la zone sous pression (*Profil n°9*)

Dans la zone 4, ce profil possède une zone de fusion séparée composée de deux éléments de malaxage à 45°. Il comporte une zone maintenue sous pression par la création de bouchons dynamiques à l'aide de tronçons de vis à pas inverse (injection et dissolution du CO₂ supercritique) et suivie d'une zone pour la dévolatilisation.

4.4.1 Polyéthylène Ziegler-Natta

Le produit étudié, PE2, est un polyéthylène présentant une distribution bimodale des masses molaires qui, sur machine industrielle, a pu être homogénéisé en une seule étape d'extrusion. Pour les essais avec CO₂, le titre massique en CO₂ a été de 2.5 wt%. La tableau 4.2 montre les différentes conditions opératoires utilisées.

Tableau 4.2. Conditions opératoires des expériences réalisées avec PE2

Vitesse de rotation des vis, N (min ⁻¹)	100	200
Débit de polymère, Q_m (kg/h)	0.8	1.4

Les différentes morphologies, issues d'observations au microscope optique à contraste de phase, obtenues après extrusion avec et sans CO₂ supercritique pour $N=100$ et 200 min⁻¹ sont comparées sur la figure 4.4.

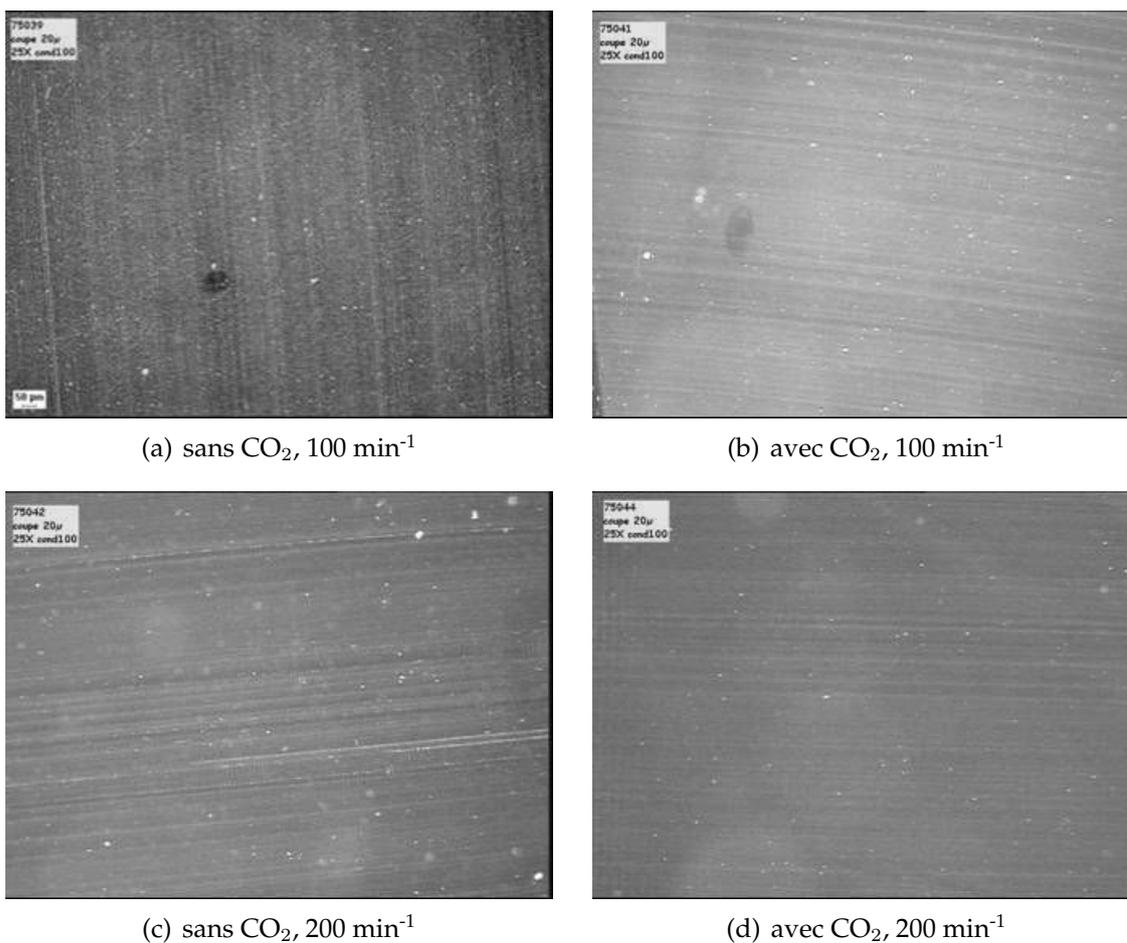


Figure 4.4. Comparaison des morphologies du PE2 après extrusion sans et avec CO₂ (profil n° 9)

Les coupes observées révèlent une bonne dispersion quelle que soit la vitesse de rotation des vis. L'extrusion sans fluide supercritique conduit également à une homogénéité parfaite du produit. L'intérêt du CO₂ n'a pas pu être mis en évidence ici. Il est donc possible, pour ce produit PE2, de définir un profil de vis adapté permettant une homogénéisation complète des amas de haute masse molaire (hMM) dans la phase continue.

4.4.2 Fraction de haute masse molaire

Avec le profil de vis choisi, la qualité du mélange s'est avérée être bonne et l'apport du CO₂ supercritique n'a pas pu être évalué. C'est pour cela que le PE3 a été utilisé. Il s'agit de l'équivalent de la fraction de haute masse molaire présente dans le PE2 bimodal. Deux mélanges différents ont été testés, 25 et 10 wt% de PE3 ont été ajoutés à du PE2 pour obtenir deux nouveaux produits contenant une fraction de haute masse molaire respectivement de 62.5 et 55 wt%. Les expériences qui ont pu être effectuées avec ces produits sont indiquées dans le tableau 4.3

Tableau 4.3. Conditions opératoires des expériences avec PE2 et PE3

<i>PE2 avec 25 wt% PE3</i>			
N (min ⁻¹)	100	200	300
Q_m (kg/h)	0.5	-	-
<i>PE2 avec 10 wt% PE3</i>			
N (min ⁻¹)	100	200	300
Q_m (kg/h)	0.8	1.6	-

Certaines expériences n'ont pas pu être réalisées en raison des limitations de l'extrudeuse et de la nature des produits. Avec un ajout de 25 wt% de PE3, l'extrusion n'a été possible qu'à une température de 290 °C. En raison de la mauvaise tenue du premier bouchon dynamique, probablement causée par la température trop élevée, aucune observation n'a été faite sur ces échantillons.

Dans l'autre cas, quand 10 wt% de PE3 ont été ajoutés, des extrusions à 100 et à 200 min⁻¹ ont été possibles. La figure 4.5 montre les différentes morphologies des extrudats selon la vitesse de rotation des vis ou la présence ou non de CO₂.

Les figures 4.5(a) et 4.5(b) correspondent aux coupes des produits extrudés à 100 min⁻¹ respectivement sans et avec CO₂. La morphologie de ces échantillons est identique, le matériau a été bien homogénéisé dans les deux cas. Cependant, aucune différenciation n'est donc possible entre l'essai sans CO₂ et celui avec CO₂. Les figures 4.5(c) et 4.5(d) montrent les coupes des produits extrudés à 200 min⁻¹. Des taches foncées sont visibles, elles représentent les amas hMM qui n'ont pas été dispersés dans la phase continue. L'analyse quantitative d'image montre que l'utilisation de CO₂ supercritique a permis

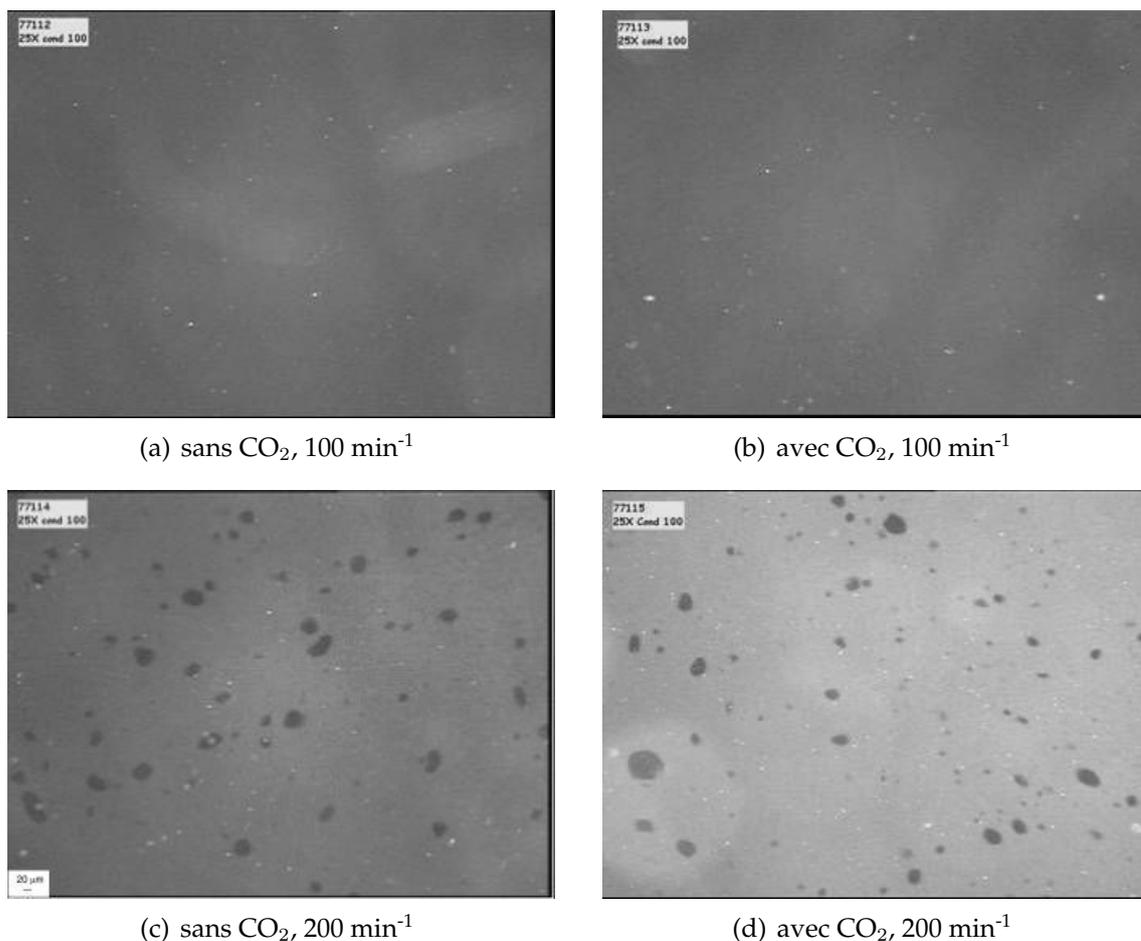


Figure 4.5. Comparaison des morphologies du PE2 modifié avec 10 wt% PE3 après extrusion sans et avec CO₂ (profil n°9)

de diminuer le pourcentage S_m d'amas de haute masse molaire non dispersés de 2.87 % à 1.83 %. Une différence a pu être mise en évidence maintenant mais l'objectif étant d'approcher une dispersion complète (moins de 1%), il apparaît qu'avec ce produit, et dans ces conditions de débit et vitesse des vis, l'action bénéfique du CO₂ n'est pas suffisante.

4.4.3 Fraction de faible masse molaire

L'utilisation d'une fraction de haute masse molaire a nécessité une température d'extrusion relativement élevée. Elle a cependant permis de montrer une première tendance quant à l'apport d'un fluide supercritique dans l'homogénéisation de PE bimodaux. Le matériau PE2 a également été étudié en y ajoutant une certaine proportion de PE4 qui est le polyéthylène correspondant à la fraction de faible masse molaire (fMM). Le tableau 4.4 récapitule les différents mélanges réalisés et étudiés. Cette fraction de

fMM a été utilisée dans le but de pouvoir augmenter le débit de polymère tout en rendant plus difficile l'homogénéisation du matériau.

Tableau 4.4. Nouvelles compositions à base de PE2

Mélanges	Composition		
	PE2 (wt%)	PE3 (wt%)	PE4 (wt%)
M2.5	97.5	-	2.5
M5	95	-	5
M10	90	-	10
M25	75	-	25
MB	-	50	50

L'addition de cette fraction de faible masse molaire a effectivement conduit à une dispersion plus difficile des hMM dans la phase continue. En effet, le bouchon dynamique n'a pas pu être maintenu pour rester en conditions supercritiques dans l'extrudeuse. L'extrusion avec CO₂ n'a pas été possible avec ces nouveaux mélanges. Cela est probablement dû au fait que la fraction de fMM a eu un effet lubrifiant sur le système tant que les deux fractions n'étaient pas suffisamment homogènes. Afin de pouvoir observer la morphologie de ces produits, un premier passage en extrudeuse a été effectué pour granuler le matériau. C'est durant le second passage que le CO₂ a été injecté.

La figure 4.6 montre la morphologie des produits après le premier passage en extrudeuse, puis le second passage et également après injection de CO₂. Le profil de vis n° 9 s'est avéré être suffisamment cisailant pour homogénéiser complètement le matériau.

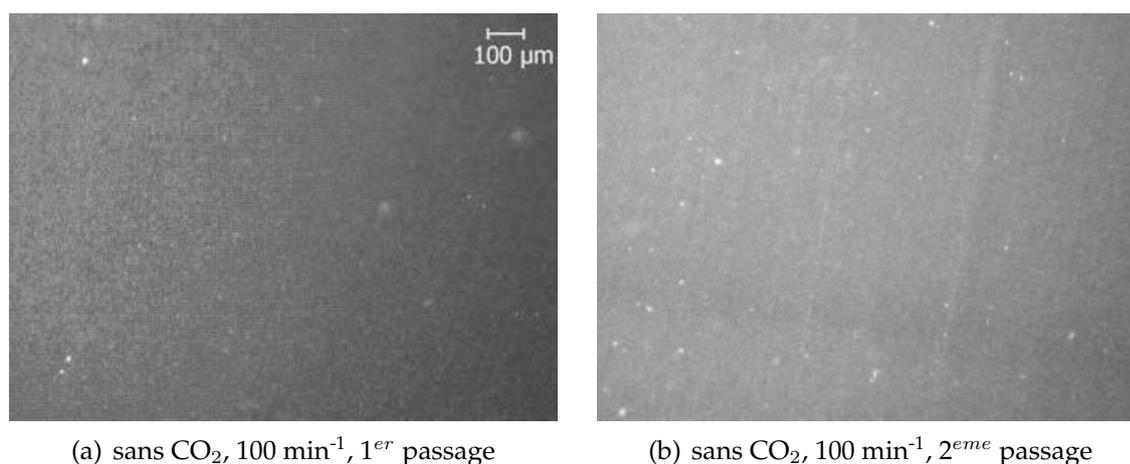


Figure 4.6. Comparaison des morphologies du PE2 modifié avec 2.5 wt% PE4 après extrusion sans et avec CO₂ (profil n° 9)

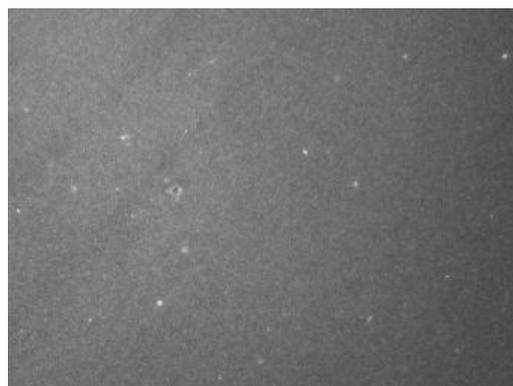
(b) avec CO₂, 100 min⁻¹

Figure 4.6. Comparaison des morphologies du PE2 modifié avec 2.5 wt% PE4 après extrusion sans et avec CO₂ (profil n° 9) (suite)

4.4.4 Polyéthylène métallocène

La figure 4.7 montre les morphologies du PE5 extrudé sans et avec CO₂ supercritique.

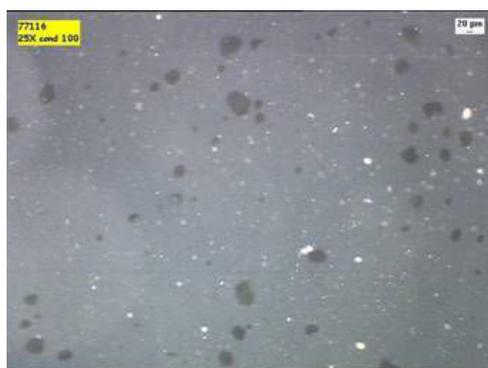
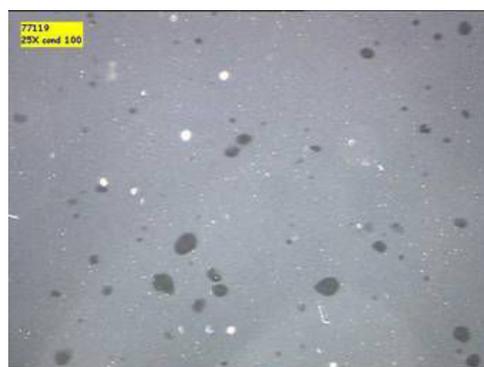
(a) sans CO₂, 100 min⁻¹, S_m=2.84 %(b) avec CO₂, 100 min⁻¹, S_m=2.28 %(c) sans CO₂, 200 min⁻¹, S_m=2.47 %(d) avec CO₂, 200 min⁻¹, S_m=1.88 %

Figure 4.7. Comparaison des morphologies du PE5 après extrusion avec et sans CO₂ (profil n° 9, Q_m=1.6 kg/h)

L'homogénéisation du PE5 a été plus difficile que pour les autres produits. Quels que soient le débit de polymère ou la vitesse des vis, le PE5 n'a pas pu être homogénéisé complètement. L'analyse quantitative d'image indique qu'une augmentation de N a permis une meilleure dispersion des agglomérats. Sans l'utilisation de CO_2 , la surface S_m d'amas non dispersés est passée de 2.84 % à 2.47 %. À débit constant, une plus grande vitesse de rotation des vis a entraîné un cisaillement plus important du produit. Pour une vitesse N fixée, l'utilisation du CO_2 supercritique a conduit à une meilleure homogénéisation du PE5.

4.4.5 Conclusion

Un polyéthylène ZN à distribution bimodale des masses molaires, PE2, a été extrudé sans et en présence de CO_2 supercritique. D'autres produits, composés de PE2 et d'une fraction supplémentaire, soit de la fraction de hMM (PE3), soit de celle de fMM (PE4), ont également été testés. Tout d'abord, pour le PE2, le profil de vis choisi s'est avéré efficace pour homogénéiser complètement le matériau. Il faut rappeler que des contraintes de pression (utilisation d'un fluide supercritique) exige un profil de vis comportant des éléments cisailants et aussi à pas inverse pour la création de bouchons dynamiques. Le PE5 n'a pas pu être homogénéisé complètement dans les conditions opératoires testées. Néanmoins, l'influence du CO_2 sur la dispersion des amas de haute masse molaire a été mise en évidence. Ce polyéthylène a alors été choisi pour l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires du procédé.

4.5 Homogénéisation des PE métallocènes

Dans cette partie, l'étude s'est portée prioritairement sur l'influence des conditions opératoires et de la configuration de l'extrudeuse. Le polyéthylène étudié est le PE5, obtenu par catalyse métallocène (tableau 4.1). Comme il a été montré dans les résultats préliminaires, ce dernier est plus difficile à homogénéiser (cf § 4.4.4). Dupire *et al.* (2003) ont en effet montré qu'à l'échelle industrielle, trois passages successifs dans l'extrudeuse étaient nécessaires pour obtenir un produit possédant encore environ 2.5 % d'amas de haute masses molaires. Après les premiers résultats montrant l'intérêt possible du CO_2 supercritique, cette partie de l'étude vise à mettre plus nettement en évidence l'apport du fluide supercritique dans l'homogénéisation des polyéthylènes.

4.5.1 Représentation des propriétés morphologiques

Pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'évolution de l'homogénéité, nous considérerons trois critères complémentaires :

- l'efficacité de mélange, E_{mel} ,

- la densité de particules, Ω_{part} ,
- la distribution des diamètres de particules.

L'efficacité de mélange a été définie dans la section 2.4.3 du chapitre 2 comme l'estimation de l'amélioration de l'homogénéité par rapport à la dispersion initiale. Son calcul est donné par la relation 4.1 :

$$E_{\text{mel}} = \frac{S_0 - S_m}{S_0} \quad (4.1)$$

où S_0 est la surface, en pourcentage, d'amas de haute masse molaire présents dans le matériau initial et S_m , la surface, en pourcentage, d'amas après extrusion. Cette efficacité est donc exprimée en %. Dans la suite de l'étude, la notion de pourcentage d'amas sera exprimée par rapport à la surface de l'échantillon analysé. La densité de particules, Ω_{part} , est le nombre de particules par unité de surface. Elle sera exprimée en $1/\text{mm}^2$. Enfin, le diamètre des particules sera quant à lui exprimé en μm .

4.5.2 Produit initial

Pour l'estimation de l'efficacité de mélange, le pourcentage S_0 d'amas de haute masse molaire non dispersés a été déterminé. Comme précisé auparavant, le PE5 a été fourni sous forme de poudre ou fluff. Son observation au microscope optique pour analyse d'image n'est pas possible. Une fonte sous presse Carver n'a pas donné non plus de résultats satisfaisants. Ce fluff a donc été passé dans une petite extrudeuse de laboratoire (MiniMax) afin d'obtenir un jonc utilisable tout en limitant le cisaillement. La figure 4.8 montre l'un des clichés utilisé pour estimer l'état initial de la dispersion à partir duquel l'analyse quantitative d'image conduit à la valeur de $S_0=26.4\%$. Les efficacités de mélange sont calculées par rapport à cette valeur. En conséquence, les résultats obtenus sous-estiment quelque peu l'efficacité réelle.

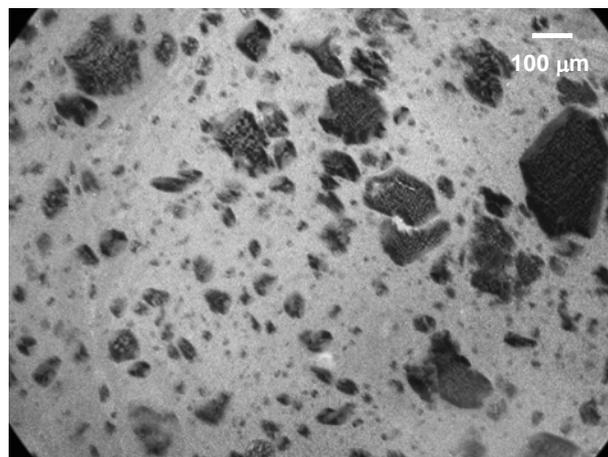


Figure 4.8. Morphologie du polyéthylène PE5 avant extrusion

4.5.3 Influence de la longueur de la zone sous pression

La figure 4.9 montre les trois profils de vis utilisés pour étudier l'influence de la longueur de la zone sous pression dans l'extrudeuse. L'unique différence entre ces profils concerne la position des tronçons de vis utilisés pour former le bouchon dynamique qui ont été respectivement placés en zone 5, 6 et 7 pour les profils 10, 11 et 12.

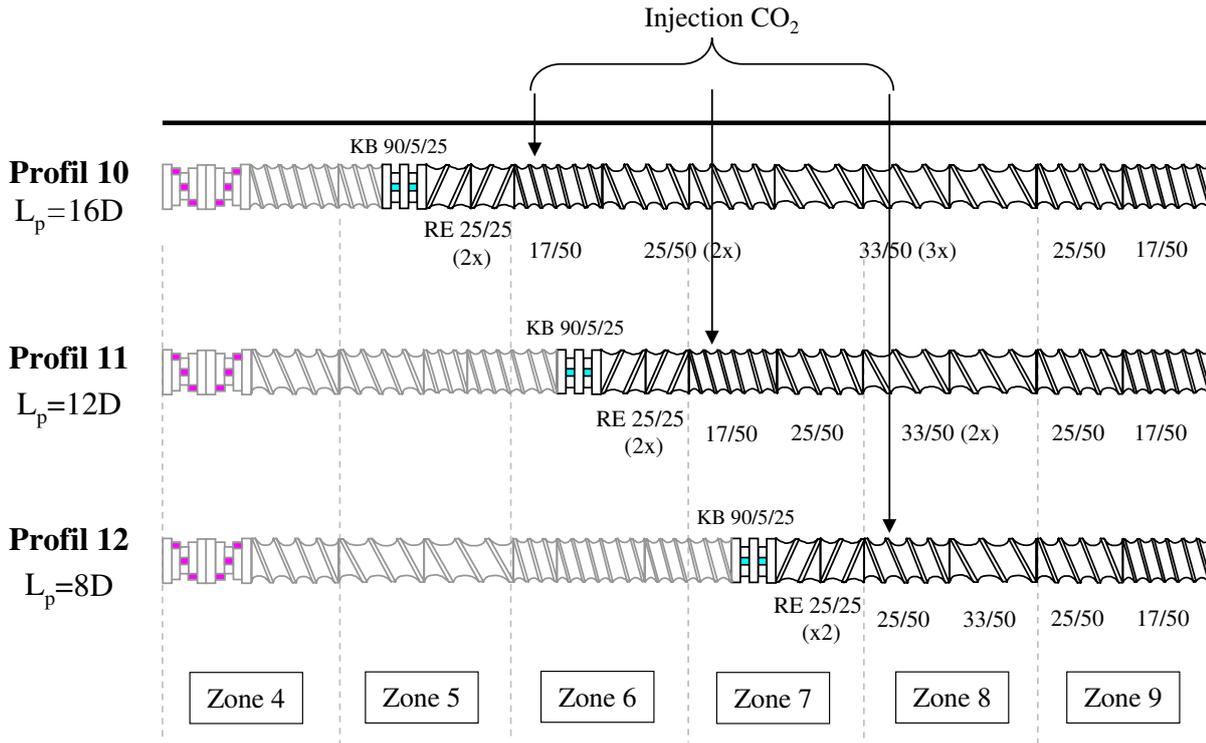


Figure 4.9. Représentation de la zone sous pression

• Profil de vis n°10

Dans ce cas, l'extrusion a été réalisée pour différentes vitesses de rotation des vis. La figure 4.10 fournit les morphologies obtenues sans CO₂ et avec CO₂ à 300 min⁻¹ et montre clairement que l'utilisation du fluide supercritique contribue à une meilleure homogénéisation de ce polyéthylène bimodal. Le pourcentage d'amas non dispersés est passé de 3.36 % à 2.17 %. Pour les autres vitesses de rotation de vis, la dispersion a été également améliorée avec l'injection de CO₂. Les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau D.1.

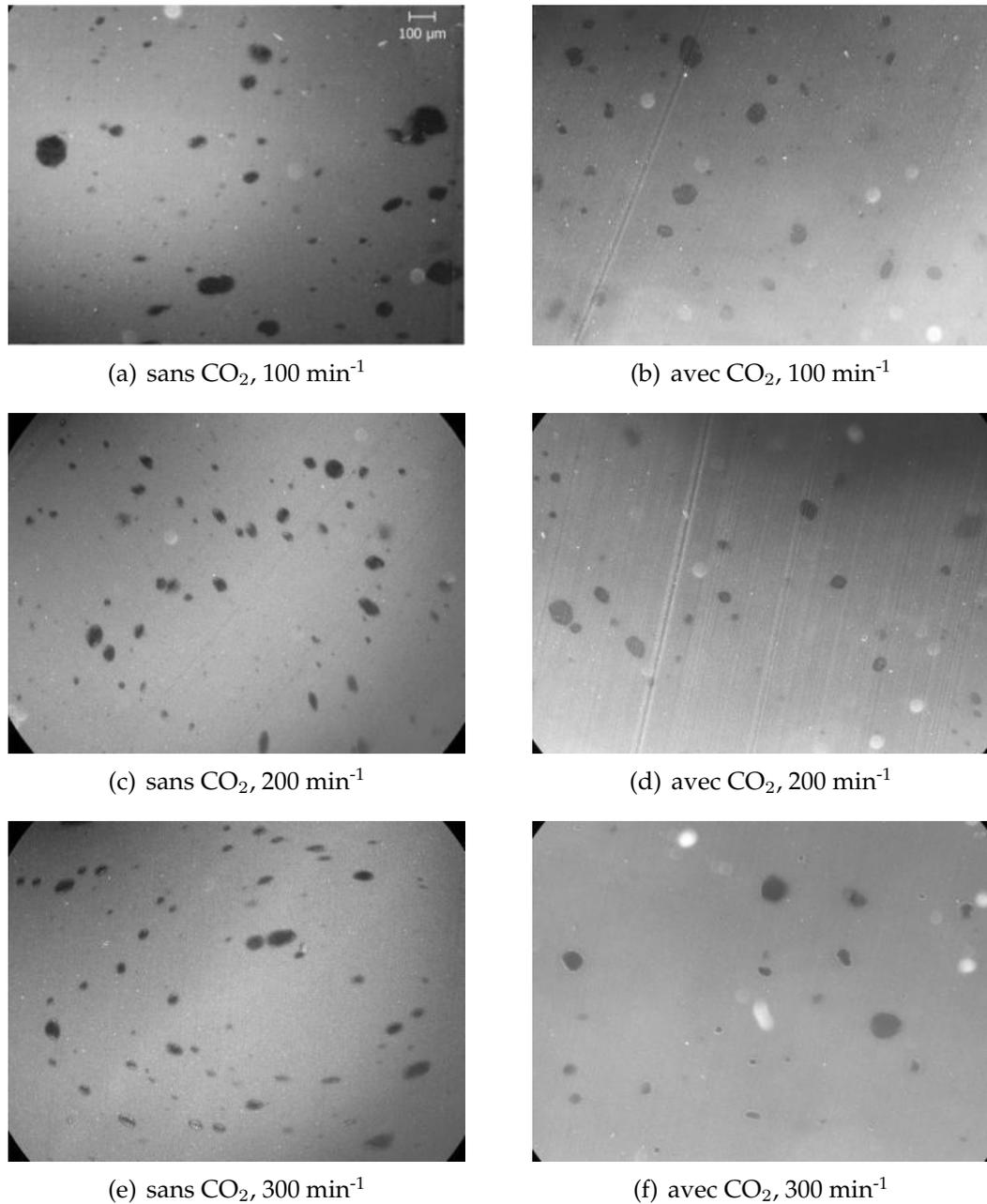


Figure 4.10. Comparaison des morphologies du PE5 après extrusion sans et avec CO₂ (profil n° 10)

La figure 4.11 montre l'efficacité de mélange obtenue avec ce profil de vis en fonction de la vitesse de rotation des vis. Les efficacités entre les essais sans et avec CO₂ y sont comparées. Sans fluide supercritique, une vitesse de vis de 300 min⁻¹ est nécessaire pour être aussi efficace qu'à 100 min⁻¹ avec CO₂. Cela signifie qu'en présence de CO₂, l'énergie nécessaire pour mélanger avec une bonne efficacité peut être diminuée.

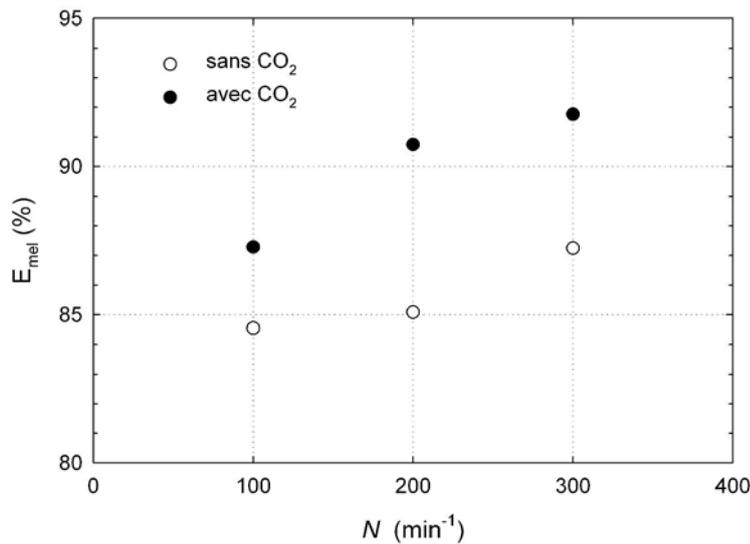


Figure 4.11. Efficacité de mélange en fonction de la vitesse de rotation des vis

• Profil de vis n° 11

La figure 4.12 montre la morphologie du PE5 extrudé avec ce profil à $100\ min^{-1}$ sans et avec CO_2 et confirme la nette amélioration de la dispersion lorsque l'extrusion est réalisée en présence du fluide supercritique. Le CO_2 semble plutôt agir sur les amas de petites tailles. En effet, la proportion en nombre des amas de diamètre supérieur à $60\ \mu m$ est de 22 % avec CO_2 alors qu'elle n'est que de 6 % sans CO_2 . Ceci peut être dû à un temps de passage dans l'extrudeuse trop court et/ou à un profil de vis pas assez cisailant pour assurer la dissolution du CO_2 dans le polyéthylène.

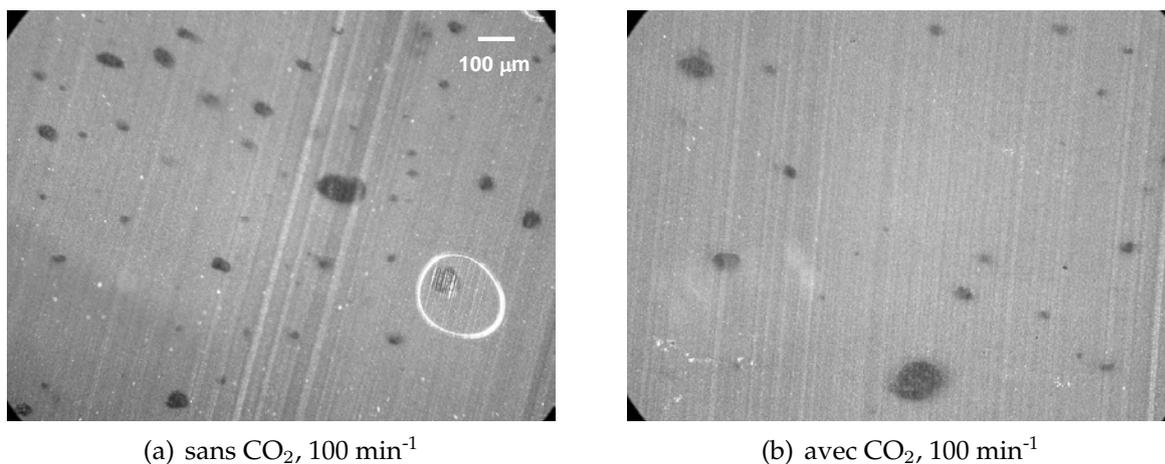


Figure 4.12. Comparaison des morphologies du PE5 après extrusion sans et avec CO_2 (profil n° 11)

Comme l'ont montré les photographies, l'analyse d'image confirme la contribution significative du CO₂ dans l'homogénéisation du produit (figure 4.13).

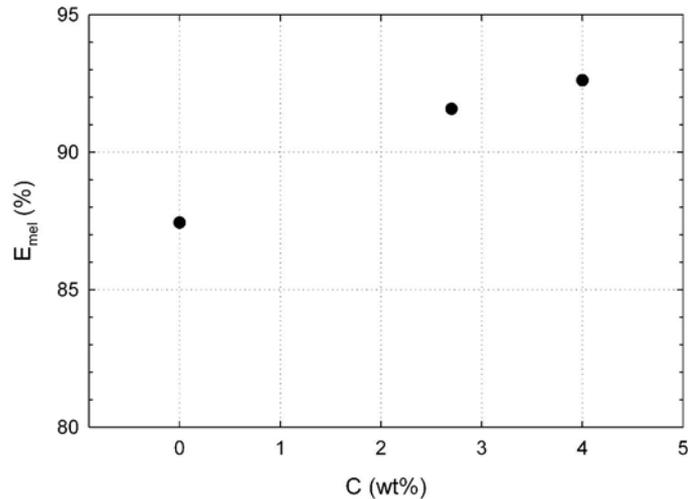


Figure 4.13. Efficacité de mélange en fonction du titre massique en CO₂ (profil n° 11, $N=100 \text{ min}^{-1}$, $Q_m=1 \text{ kg/h}$)

• Profil de vis n° 12

Avec le profil de vis n° 12, la longueur sous pression L_p est de 8D (figure 4.9). Deux débits de polymère différents ont été testés. La figure 4.14 montre l'évolution l'efficacité de mélange en fonction de la concentration en CO₂ pour ces deux débits.

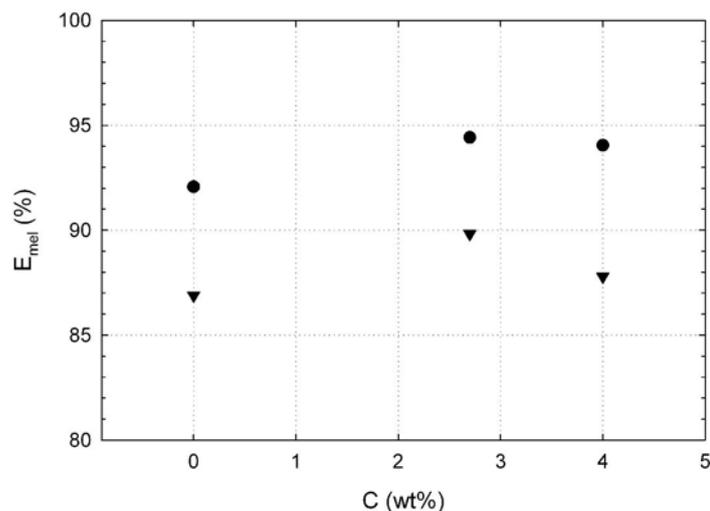


Figure 4.14. Efficacité de mélange en fonction de la concentration du CO₂ (profil n° 12, $N=100 \text{ min}^{-1}$); $Q_m=1 \text{ kg/h}$ (●), $Q_m=1.6 \text{ kg/h}$ (pzd116) (▼)

Comme on pouvait s’y attendre, cette efficacité est moindre pour un débit de polymère plus élevé. Elle augmente avec la quantité de CO₂ injectée. Cependant, si la présence du fluide supercritique permet une meilleure homogénéisation du PE5, sa concentration n’a pas d’effet notable.

4.5.4 Nouvelle configuration de l’extrudeuse

Ces expériences ont permis de mettre en évidence l’intérêt du CO₂ supercritique dans l’homogénéisation du PE5. Les résultats relatifs à l’efficacité de mélange tels qu’obtenus avec les différents profils de vis (10 à 12) nous conduisent à conserver pour la suite de l’étude les éléments composant la longueur sous pression L_p du profil n° 12. Cependant, la configuration globale a été remaniée comme indiqué sur la figure 4.15 (Seule une partie de l’extrudeuse sera utilisée). L’alimentation en PE a été fixée à la zone 5, la zone consacrée au transport s’est donc trouvée diminuée. D’une configuration avec L/D=36, la nouvelle longueur utile donne L/D=20. Ce nouveau profil de vis (profil n° 13) a été adopté pour que les expériences soient effectuées dans des conditions similaires à celles rencontrées dans l’industrie (L/D=17 chez Total Petrochemicals).

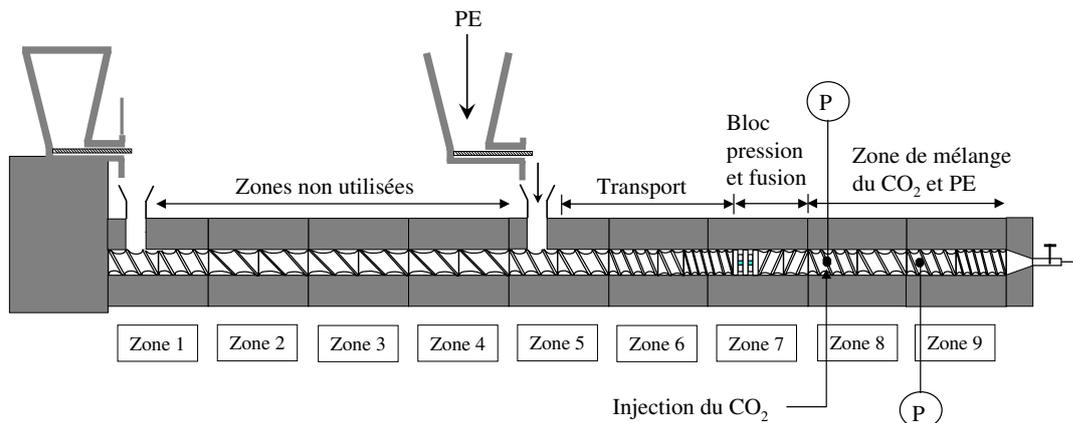


Figure 4.15. Nouvelle configuration d’extrudeuse avec L/D=20 (profil n° 13)

Les conditions opératoires utilisées pour les expériences réalisées avec ce nouveau profil de vis (n° 13) sont rappelées dans le tableau 4.5. La température d’extrusion a été maintenue à 230 °C.

Tableau 4.5. Domaines de variation des conditions opératoires (profil n° 13)

	Minimum	Maximum
N (min ⁻¹)	100	300
Q_m (kg/h)	1.8	2.3
C (wt%)	0	4

Quatre vitesses de rotation des vis ont été utilisées : 100, 150, 200 et 300 min^{-1} . Deux débits de polymères et quatre concentrations différentes en CO_2 ont ainsi conduit à 32 expériences avec le profil de vis n° 13. Tous les essais ainsi que les morphologies correspondantes sont répertoriés en annexe dans le tableau D.4.

La figure 4.16 montre les effets du CO_2 supercritrique sur l'efficacité du mélange, la densité de particules et la distribution des diamètres de ces particules. Cette figure montre les résultats liés aux essais menés pour un débit de 1.8 kg/h et une vitesse de rotation des vis de 200 min^{-1} .

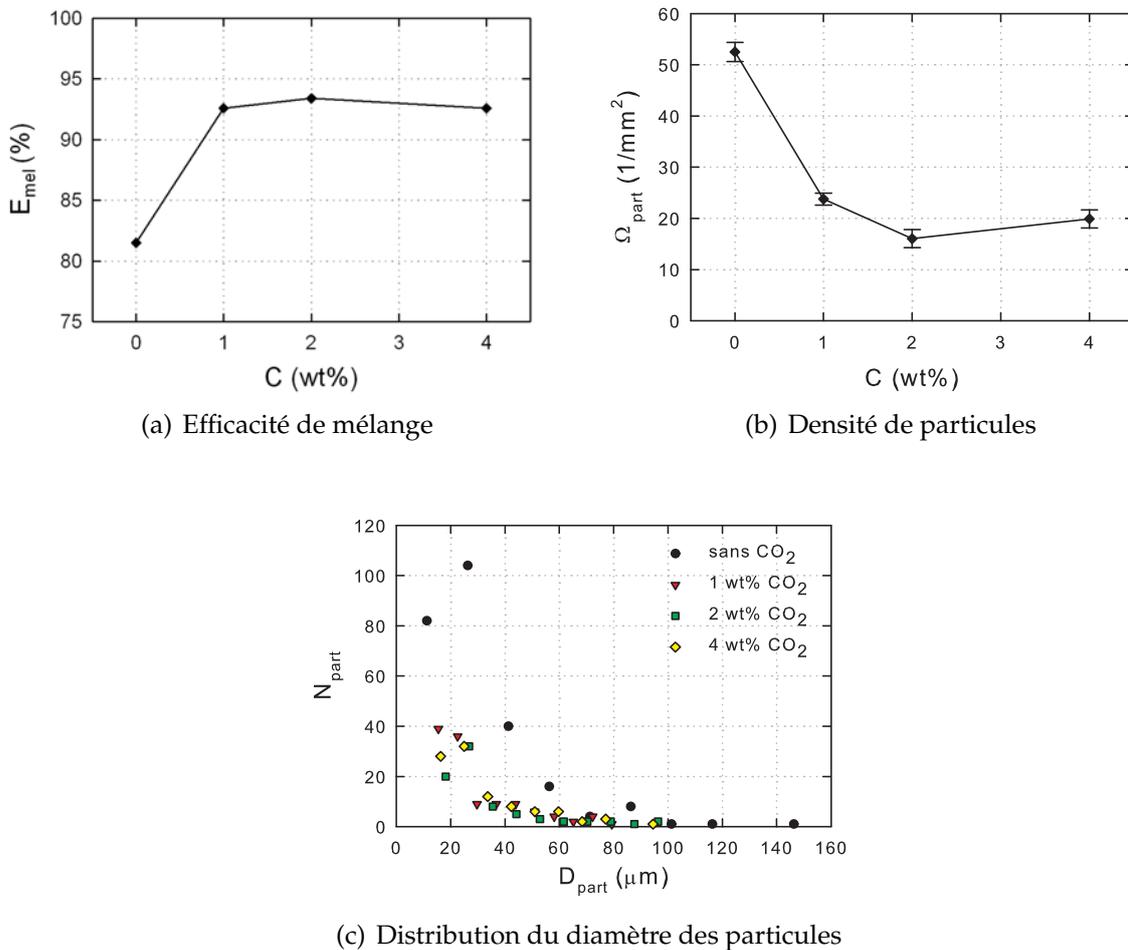


Figure 4.16. Influence du CO_2 sur la morphologie - 1.8 kg/h, 200 min^{-1}

La figure 4.16(a) confirme la contribution du CO_2 dans la dispersion des amas de hautes masses molaires. L'efficacité de mélange passe de 81 % sans CO_2 à environ 94 % en présence de dioxyde de carbone supercritrique. Par ailleurs, le nombre de particules non homogénéisées est divisé par 2.5 avec l'utilisation de CO_2 . Cependant, la quantité de fluide ne semble pas avoir d'importance particulière.

La figure 4.16(b) donne une indication quantitative sur les amas de haute masse restants. Le nombre de particules par unité de surface est divisé par deux quand l'extrusion est réalisée avec le CO₂ supercritique. La figure 4.16(c) complète ces résultats en montrant la taille des particules qui n'ont pas pu être homogénéisées. L'observation qualitative des essais avec le profil de vis n° 11 (cf § 4.5.3) a montré l'affinité particulière du CO₂ avec les amas de petite taille. Ainsi, la figure 4.16(c) confirme qu'en présence de CO₂, le nombre de particules ayant un diamètre de 25 µm a été divisé par presque 3. Par contre, il reste toujours quelques particules de grande taille (diamètre supérieur à 60 µm).

Ces résultats montrent que le CO₂ supercritique présente un intérêt dans l'homogénéisation de PE bimodaux par extrusion. Il permet d'obtenir dans un certain domaine de variation de N et de Q_m une efficacité de mélange nettement meilleure qu'en extrusion classique. Par ailleurs, le fait que les amas de petite taille aient d'abord disparu implique l'influence non négligeable du temps de passage dans l'extrudeuse. En effet, en extrusion, ce temps est relativement court, la partie suivante sera consacrée à l'allongement de ce temps par le biais d'un mélangeur statique.

4.6 Développement du procédé

Après tous ces essais, un nouveau profil de vis (profil n° 14), basé sur les résultats précédents a été conçu. Dans le but de pouvoir présenter une étude complète du procédé, deux plans d'expériences seront proposés. Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus, nous expliciterons dans ce qui suit les configurations d'extrudeuse ainsi que la définition des plans d'expériences. L'objectif final de cette étude sera l'élaboration de modèles simples qui devront ensuite permettre de proposer une optimisation du procédé.

4.6.1 Configurations de l'extrudeuse

• Profil de vis

Dans cette étude, deux configurations d'extrudeuse seront utilisées chacune basée sur le profil de vis n° 14 dont le détail est exposé dans la figure 4.17.

Comme on peut le voir sur la figure, ce profil est composé d'éléments de vis permettant de créer un bouchon dynamique (zone 7) et semblables à ceux choisis dans les profils précédents. Au point d'injection du CO₂, un élément de vis à pas large est utilisé afin d'obtenir la plus grande surface d'échange possible entre le fluide supercritique et le polymère. L'originalité de ce profil réside dans l'élément de malaxage à 45° placé en fin de profil de vis. Ce tronçon a été rajouté pour contribuer à une dissolution optimale du CO₂ supercritique dans le polymère avant le passage du mélange PE/CO₂ dans la filière.

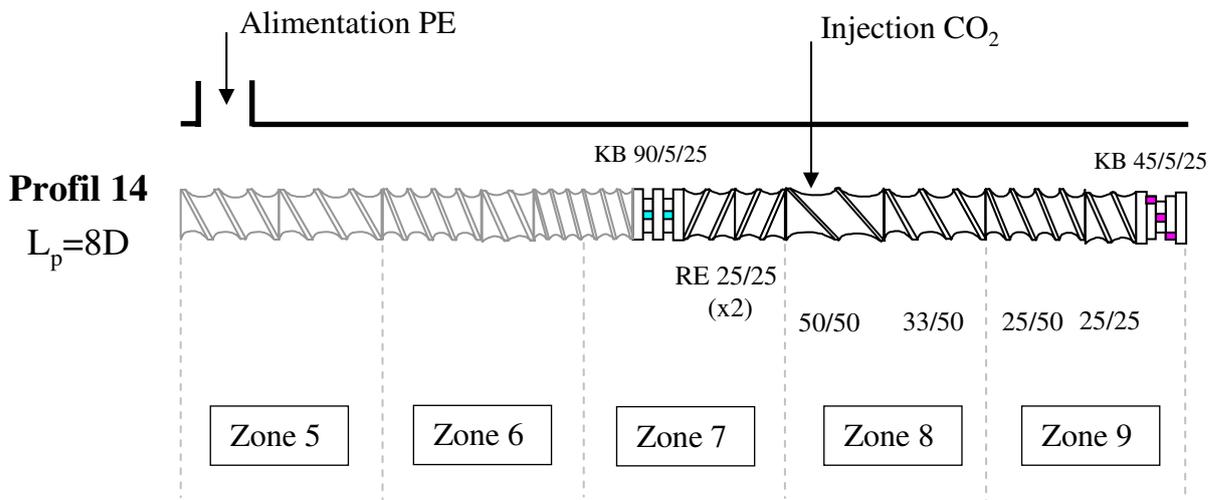


Figure 4.17. Représentation de la longueur sous pression – Profil n° 14

La seconde configuration sera identique à la première mais comportera un mélangeur statique entre les vis et la filière. Les détails de cette configuration sont développés ci-après. Deux plans d'expériences qui seront donc élaborés, un pour chaque configuration. Le principe de définition de ces plans est décrit dans le paragraphe 4.6.2.

• Mélangeur statique

Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux ont permis de mieux discerner les atouts et les limites du CO₂ supercritique dans l'homogénéisation de PE bimodaux. Il en ressort que le temps de séjour du CO₂ devrait être augmenté pour permettre une meilleure dissolution de ce dernier dans le polymère et, par conséquent, une meilleure efficacité de mélange. Pour cela, l'utilisation d'un mélangeur statique a été considérée pour mener une étude comparative avec le profil de vis n° 14.

Compte tenu de la viscosité élevée du PE utilisé et des pressions élevées (utilisation d'un fluide supercritique), un mélangeur statique classiquement utilisé en extrusion a été choisi en considérant deux points : tout d'abord, la perte de charge doit être la plus faible possible pour que l'extrudeuse puisse maintenir un débit de polymère suffisant. Ensuite, l'objectif est ici de faciliter l'action du CO₂ et non d'effectuer l'homogénéisation du produit dans le mélangeur statique.

Le mélangeur statique SULZER installé dans le dispositif expérimental est un mélangeur de longueur 160 mm et de diamètre 40 mm contenant quatre éléments SMX (figure 4.18). Ces éléments sont disposés avec un décalage de 90° les uns par rapport aux autres afin d'accentuer le mélange.

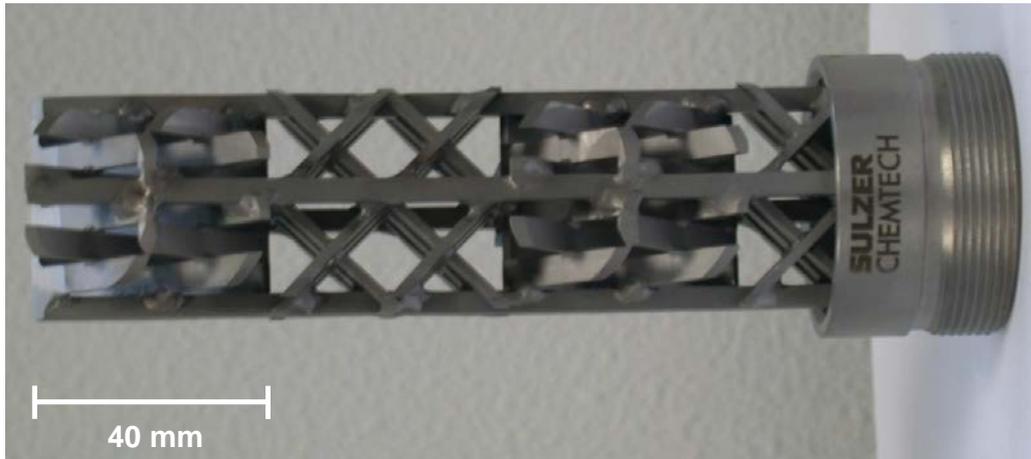


Figure 4.18. Mélangeur statique SULZER

L'utilisation du mélangeur statique a nécessité une modification de la filière de l'extrudeuse (zones 10 à 12). Le schéma 4.19 montre les caractéristiques du tube qui a été conçu pour accueillir le mélangeur statique.

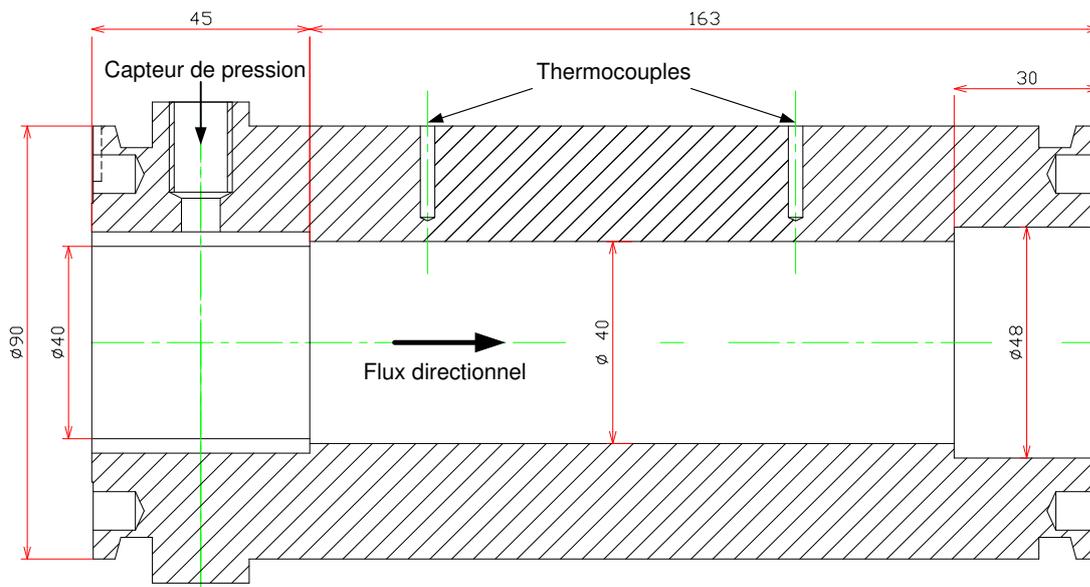


Figure 4.19. Tube d'adaptation pour le mélangeur statique

Avec l'utilisation du mélangeur statique en fin d'extrudeuse, une nouvelle filière a dû être également conçue. Meller *et al.* (1999) ont étudié le mélange de polymères homologues présentant un rapport des viscosités très grand. Ils ont testé plusieurs géométries de filière et ont montré que la meilleure efficacité était obtenue avec une filière ayant un profil présentant un angle de 60°. Ainsi, comme on peut le voir sur le schéma 4.20, une filière similaire a été conçue et réalisée pour cette étude.

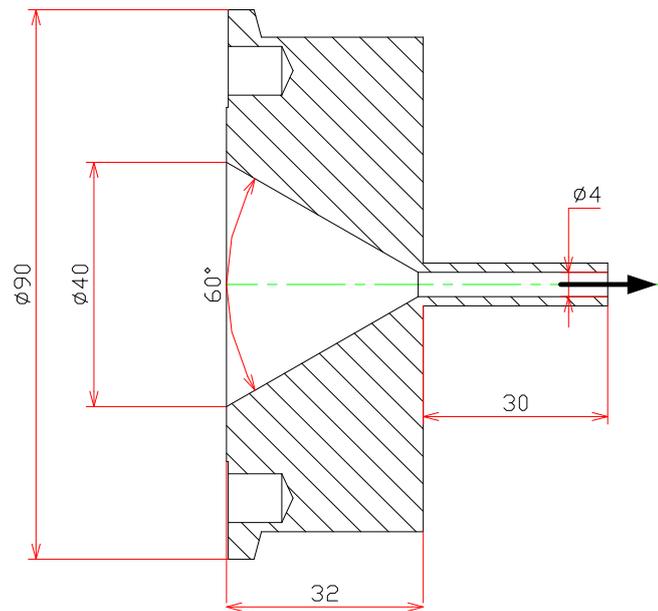


Figure 4.20. Dimensions de la filière utilisée avec le mélangeur statique

4.6.2 Définition des plans d'expériences

• Principe

La définition d'un plan d'expériences consiste à établir le nombre d'expériences significatives à réaliser en prenant en compte les paramètres influents du procédé. Dans le cas présent, ces paramètres ainsi que leurs domaines de variation sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau 4.6. Domaines de variation des différents paramètres du procédé

Facteurs	Minimum	Maximum
<i>Profil n°14</i>		
Vitesse de rotation des vis, N (min^{-1})	100	300
Débit de polymère, Q_m (kg/h)	1.8	2.3
Titre massique en CO_2 , C (wt%)	0	4
<i>Profil n°14 et mélangeur statique</i>		
Vitesse de rotation des vis, N (min^{-1})	100	300
Débit de polymère, Q_m (kg/h)	1.8	3
Titre massique en CO_2 , C (wt%)	0	4

Pour déterminer les expériences à réaliser, nous avons utilisé le critère de D-optimalité qui a été explicité dans le chapitre 3 (cf § 3.3). Ce critère, décrit de manière détaillée par, entre autres, Walter et Pronzato (1994) et Goupy (1999), permet de définir le nombre minimal d'expériences pertinentes à effectuer. Il nécessite un modèle mathématique capable de rendre compte du comportement des réponses analysées pour différentes conditions opératoires.

Dans le but de pouvoir représenter correctement l'influence des différents paramètres du procédé sur la morphologie des produits, le critère de D-optimalité a été utilisé pour choisir les expériences parmi des essais prédéfinis. La stratégie expérimentale s'est également basée sur une variation systématique des facteurs, à savoir un facteur variant tandis que les deux autres sont gardés constants dans les domaines de variation indiqués dans le tableau 4.6. Comme expliqué au chapitre 3, le critère de D-optimalité sera d'autant meilleur que le déterminant de la matrice d'information aura une valeur élevée.

Le degré de D-efficacité a aussi été considéré afin de sélectionner les expériences. Ce dernier est défini comme suit (Walter et Pronzato, 1994) :

$$D_{eff} = \frac{p}{n_e} \left(\frac{D_r}{D_{opt}} \right)^{\frac{1}{p}} \quad (4.2)$$

où n_e est le nombre total d'expériences, p le nombre de coefficients du modèle, D_r la valeur du critère de D-optimalité pour un plan à n_e expériences. D_{opt} est la valeur maximale du critère de D-optimalité.

Le nombre minimal d'expériences est déterminé par le critère de D-optimalité (égal au nombre de coefficients du modèle choisi a priori). Mais, dans ce cas, il est impossible d'estimer la variance d'erreur de mesure puisque le nombre d'expériences est égal au nombre de coefficients du modèle. Il convient donc d'ajouter d'autres expériences afin de compléter le plan d'expérience. Ainsi, parmi les expériences prédéfinies en faisant varier les facteurs un à un, certaines ont été choisies tout en faisant attention à la valeur de la D-efficacité qui doit être maximale.

• Plans d'expériences

Profil de vis n° 14 Le tableau 4.7 montre le plan d'expériences retenu pour la configuration utilisant le profil de vis n° 14. Un tiers environ du nombre total d'essais définis est généralement utilisé pour la validation. Ce plan se compose ainsi de 21 expériences destinées à l'identification paramétrique et de 12 expériences pour la validation.

Tableau 4.7. Plan d'expériences (*profil n° 14*)

Numéro d'expérience	Conditions opératoires		
	N (min^{-1})	Q_m (kg/h)	C (wt%)
<i>Expériences pour l'identification paramétrique</i>			
1	200	1.8	2
2	300	2.3	2
3	300	1.8	4
4	100	2.3	4
5	100	1.8	0
6	100	1.8	4
7	200	2.3	0
8	300	1.8	0
9	100	2.3	2
10	200	2.05	4
11	100	2.3	0
12	200	2.3	4
13	200	2.3	2
14	200	1.8	0
15	200	1.8	4
16	300	1.8	2
17	100	1.8	2
18	150	1.8	2
19	150	2.3	2
20	150	1.8	0
21	150	2.3	0
<i>Expériences de validation</i>			
22	100	1.8	1
23	150	1.8	1
24	150	1.8	4
25	200	1.8	1
26	300	1.8	1
27	100	2.3	1
28	150	2.3	1
29	150	2.3	4
30	200	2.3	1
31	300	2.3	0
32	300	2.3	1
33	300	2.3	4

Profil de vis n° 14 et mélangeur statique Le tableau 4.8 présente les essais réalisés dans le cadre du plan d'expérience utilisant le profil de vis n° 14 avec le mélangeur statique. Dans ce cas, 16 expériences seront utilisées pour l'identification et 11 pour la validation.

Tableau 4.8. Plan d'expérience (profil n° 14 avec mélangeur statique)

Numéro d'expérience	Conditions opératoires		
	N (min^{-1})	Q_m (kg/h)	C (wt%)
<i>Expériences pour l'identification paramétrique</i>			
1	200	1.8	2
2	100	1.8	0
3	300	1.8	4
4	300	3	2
5	100	3	2
6	100	3	4
7	200	2.4	4
8	300	1.8	0
9	100	1.8	4
10	200	3	0
11	100	1.8	2
12	300	1.8	2
13	100	2.3	2
14	300	2.3	2
15	100	2.3	0
16	300	2.3	0
<i>Expériences de validation</i>			
17	100	1.8	1
18	300	1.8	1
19	100	2.3	1
20	100	2.3	4
21	300	2.3	1
22	300	2.3	4
23	100	3	0
24	100	3	1
25	300	3	0
26	300	3	1
27	300	3	4

4.6.3 Résultats expérimentaux

Par souci de clarté, seule une partie des courbes représentatives des tendances générales sera discutée dans ce paragraphe. L'ensemble des résultats expérimentaux de ces deux plans d'expérience sont regroupés dans les tableaux D.5 et D.6. En plus des propriétés morphologiques qui sont les principaux résultats à exploiter eu égard aux objectifs fixés, un facteur très important pour l'industrie : l'énergie spécifique a été également estimée pour chaque essai.

Cette énergie spécifique est définie comme l'énergie nécessaire à l'extrusion d'un kilogramme de produit. Elle a été calculée dans cette étude comme la somme de la puissance nécessaire pour faire tourner les vis de l'extrudeuse et des déperditions d'énergie au niveau des fourreaux :

$$\left\{ \begin{array}{l} E = \frac{W + hS(T - T_{\text{amb}})}{Q_m} \\ \text{avec } h = 1.24(T - T_{\text{amb}})^{1/3} \end{array} \right. \quad (4.3)$$

où W est la puissance nécessaire pour faire tourner les vis de l'extrudeuse,

S est la surface d'échange,

Q_m est le débit de polymère,

T est la température d'extrusion,

T_{amb} est la température ambiante,

Le coefficient d'échange thermique, h , a été défini par Knudsen *et al.* (1997).

• Efficacité de mélange

La figure 4.21 montre les efficacités de mélange obtenues lors des essais avec un débit Q_m de 1.8 kg/h. La figure 4.21(a) traduit l'influence de la quantité de CO_2 injectée pour deux vitesses de rotation des vis sur l'efficacité de mélange pour les expériences réalisées sans mélangeur statique. La figure 4.21(b) montre les résultats correspondants aux essais effectués avec le mélangeur statique.

Dans tous les cas, une vitesse de rotation des vis plus élevée conduit à une meilleure efficacité de mélange et le CO_2 contribue clairement à une meilleure homogénéité du produit final. Comme on pouvait s'y attendre, même sans CO_2 , la présence du mélangeur statique améliore de manière significative l'efficacité de mélange. En combinant l'action du mélangeur et celle du CO_2 , l'efficacité atteint 98 %.

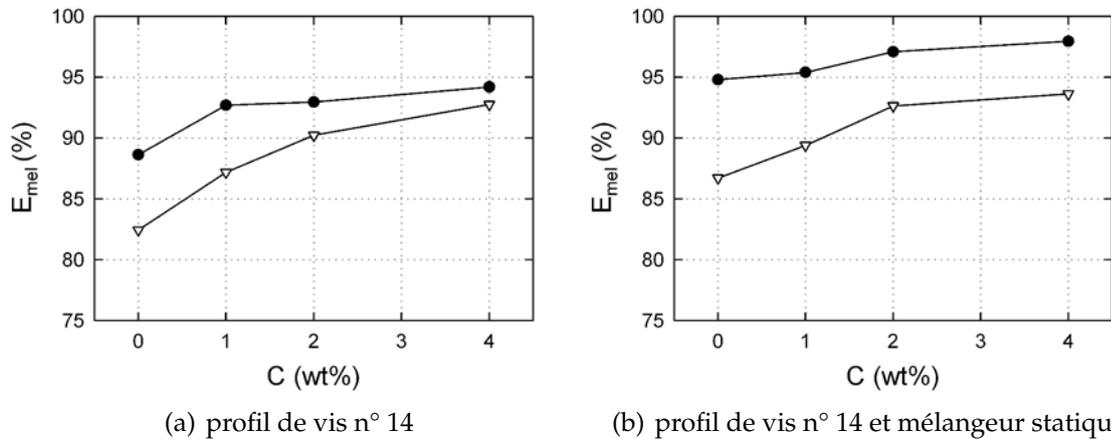


Figure 4.21. Influence du CO_2 et de la vitesse de rotation des vis sur l'efficacité de mélange selon la configuration d'extrudeuse ($Q_m=1.8 \text{ kg/h}$); $N=100 \text{ min}^{-1}$ (∇), $N=300 \text{ min}^{-1}$ (\bullet)

• Densité et taille de particules

La figure 4.22 montre les résultats relatifs à la densité de particules et à la distribution de leurs diamètres. Sans mélangeur statique, une vitesse plus élevée donne, comme attendu, un nombre de particules par unité de surface plus faible. Cependant, pour une concentration du CO_2 de 4 wt%, la densité de particules est la même quelle que soit la vitesse de rotation des vis.

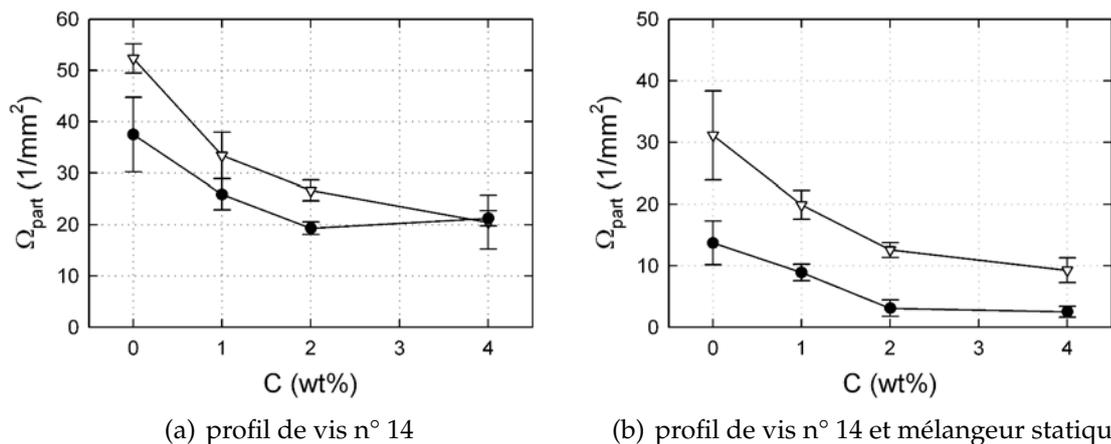


Figure 4.22. Influence du CO_2 et de la vitesse de rotation des vis sur la densité de particules selon la configuration d'extrudeuse ($Q_m=1.8 \text{ kg/h}$); $N=100 \text{ min}^{-1}$ (∇), $N=300 \text{ min}^{-1}$ (\bullet)

Ce résultat est en accord avec l'écart de plus en faible des efficacités de mélange pour une valeur de N élevée. Avec le mélangeur statique, le temps de passage est rallongé, l'action du CO_2 conduit alors à une densité de particules beaucoup plus faible. La distribution des diamètres de particules permet de vérifier la tailles des derniers amas non dispersés.

Les distributions des diamètres des particules obtenues pour les deux configurations d'extrudeuse pour différents titres massiques en CO_2 (figure 4.23) montrent que le nombre de particules de diamètre inférieur à $60 \mu\text{m}$ est divisé par deux lors de l'utilisation du mélangeur statique. Dans tous les cas, il reste quelques particules de diamètre supérieur à $60 \mu\text{m}$ qui n'ont pu être homogénéisées, ni par l'action du CO_2 , ni par l'effet cisailant du mélangeur statique.

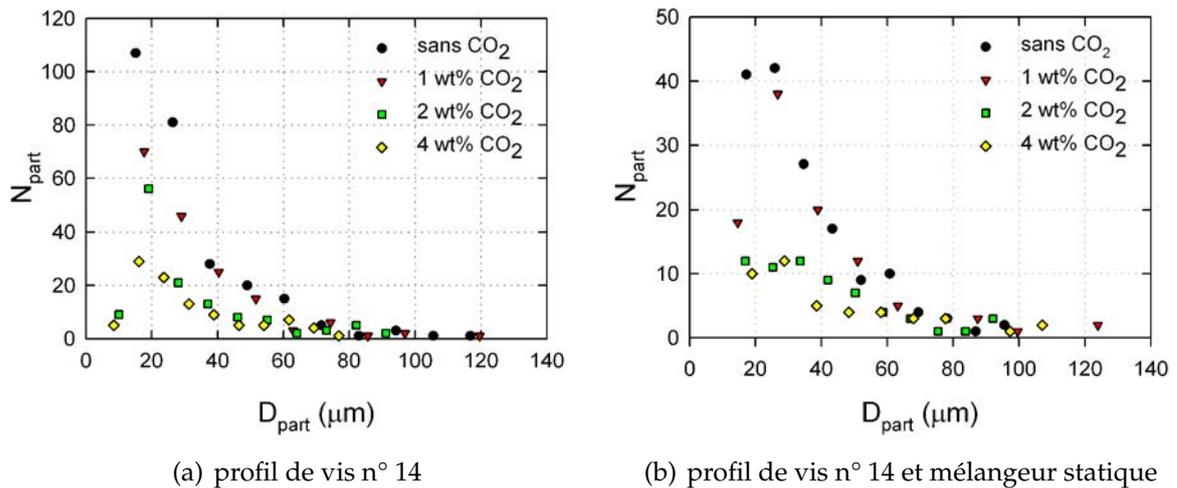


Figure 4.23. Influence du CO_2 sur la taille des particules selon la configuration d'extrudeuse ($Q_m=1.8 \text{ kg/h}$, $N=100 \text{ min}^{-1}$)

• Efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique

La figure 4.24 montre l'évolution de l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique pour quatre conditions opératoires différentes : avec ou sans mélangeur statique et avec ou sans CO_2 supercritique.

Ce graphe regroupe plusieurs informations importantes. Tout d'abord, pour une configuration donnée et quelle que soit l'énergie spécifique, E , l'efficacité de mélange, E_{mel} , est meilleure quand le CO_2 supercritique est utilisé. Comme on pouvait s'y attendre, une énergie plus importante conduit à une meilleure efficacité. La présence du mélangeur statique permet également d'obtenir une meilleure efficacité de mélange. Cependant, l'énergie spécifique nécessaire est également plus élevée. Dans les domaines de variation des expériences, l'efficacité maximale atteinte est de 98 % pour une énergie

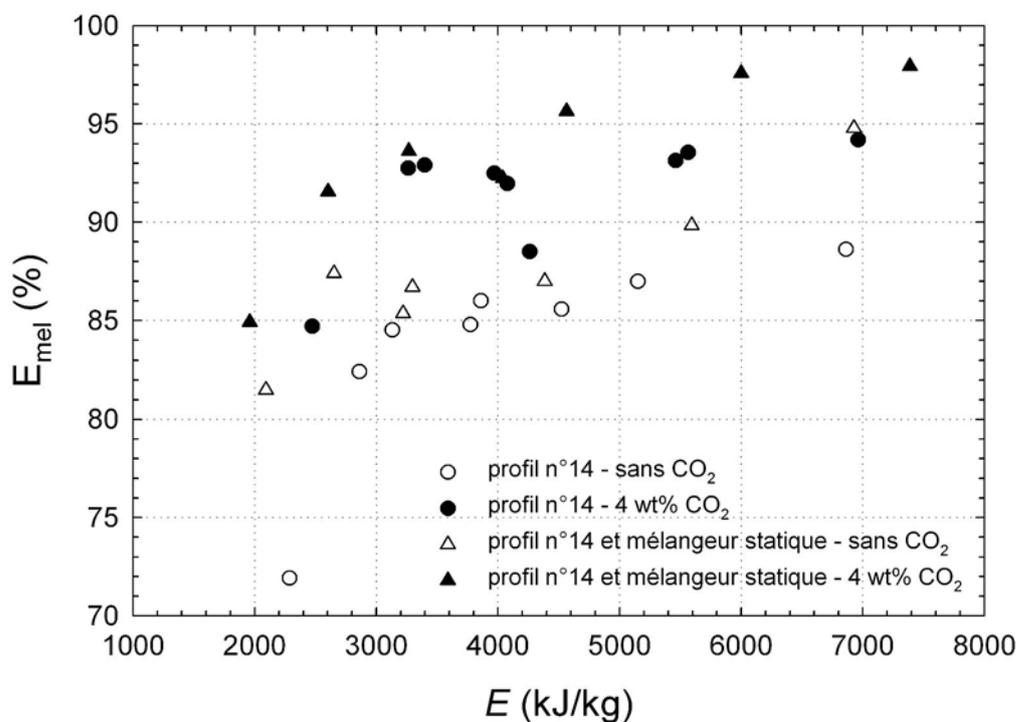


Figure 4.24. Évolution de l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique

de 7500 kJ/kg. On peut remarquer enfin que le gain apporté par l'utilisation du CO₂ est plus important que celui obtenu avec le mélangeur statique. Ceci démontre le réel apport que représente le fluide supercritique dans l'homogénéisation de PE bimodaux. Le mélangeur a donc bien contribué à une meilleure dissolution du CO₂ dans le polymère.

4.7 Conclusion

Cette étude montre l'influence des conditions opératoires sur l'homogénéisation de PE bimodaux. Plusieurs conclusions peuvent être dégagées. Tout d'abord, il est acquis que, pour certains matériaux et sous certaines conditions, une homogénéisation complète du produit peut être réalisée avec l'extrudeuse du laboratoire sans CO₂ supercritique. Ce résultat est obtenu par l'utilisation appropriée de certains éléments de vis comme des blocs de malaxage.

Après l'étude du procédé sur différents produits, les conditions opératoires ainsi que les profils de vis ont été variés. Le travail a d'abord consisté à établir des différences notables entre l'extrusion avec et sans CO₂ supercritique. La longueur de la zone sous pression dans l'extrudeuse est un facteur important. Dans ces cas, l'injection de CO₂

supercritique permet d'améliorer nettement l'efficacité de mélange et de diminuer fortement la densité des amas de haute masse molaire dans le produit final. C'est en utilisant un mélangeur statique en plus d'un profil de vis adapté que la meilleure homogénéisation est obtenue.

Ces expériences ont aussi montré les limites que représente l'utilisation d'un fluide supercritique dans ce procédé. Une dispersion totale des amas ne peut être obtenue dans les conditions décrites dans la dernière partie de cette étude. Ainsi, il apparaît judicieux d'essayer de développer des modèles simples pour représenter l'évolution de la morphologie du produit ainsi que celle de l'énergie spécifique en fonction des conditions opératoires dans le but de proposer une optimisation multicritère du procédé.

CHAPITRE 5

MODÉLISATION

Une confrontation permanente entre théorie et expérience est une condition nécessaire à l'expression de la créativité

Pierre JOLIOT

Sommaire

5.1	Introduction	137
5.2	Modélisation	138
5.3	Efficacité de mélange	139
5.3.1	Profil n° 14	139
-	Incertitude sur les coefficients	139
-	Réduction et structure finale du modèle	140
-	Corrélation des coefficients	140
-	Validation du modèle	141
5.3.2	Profil n° 14 avec mélangeur statique	143
-	Corrélation des coefficients	144
-	Validation du modèle	145
5.4	Densité de particules	146
5.4.1	Profil n° 14	146
-	Corrélation des coefficients	147
-	Validation du modèle	147
5.4.2	Profil n° 14 avec mélangeur statique	149
-	Corrélation des coefficients	149
-	Validation du modèle	150
5.5	Énergie spécifique	151
5.5.1	Profil n° 14	152
-	Corrélation des coefficients	153
-	Validation du modèle	154
5.5.2	Profil n° 14 avec mélangeur statique	155
-	Corrélation des coefficients	155
-	Validation du modèle	156
5.6	Simulation	157
5.7	Conclusion	159

5.1 Introduction

Dans l'étude de l'homogénéisation par extrusion en conditions supercritiques de PE à distribution bimodale des masses molaires, l'objectif est d'évaluer le rôle et l'influence du fluide supercritique sur le degré d'homogénéité du système et sur les principaux paramètres du procédé. Dans ce cadre, une attention particulière a été apportée à l'énergie nécessaire à fournir dans ce cas. Dans cette optique, une procédure en trois étapes, schématisées dans la figure 5.1 a été mise en place.

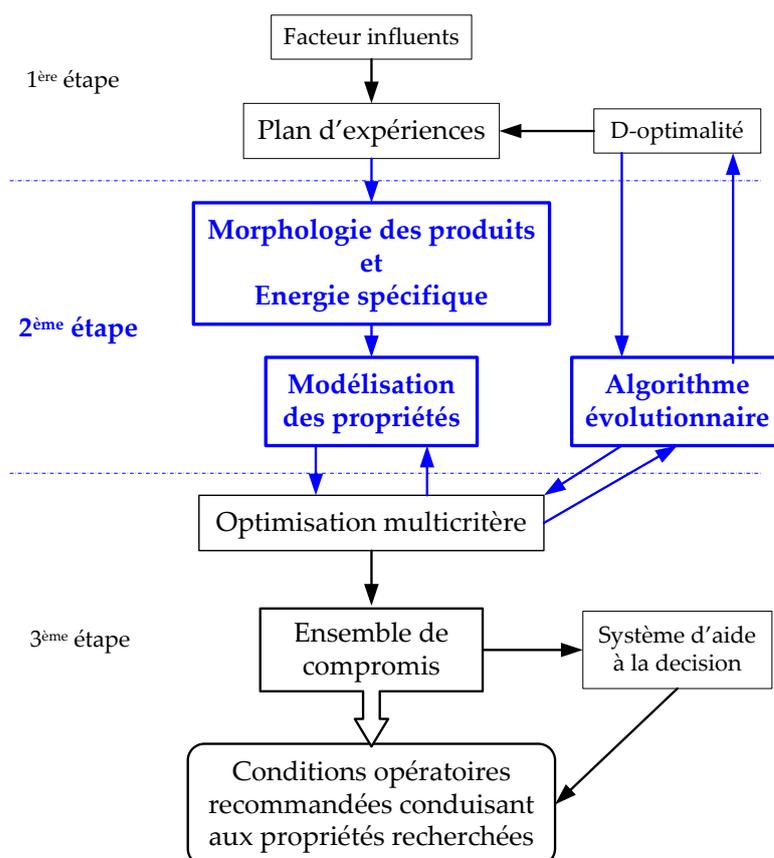


Figure 5.1. Méthodologie expérimentale mise au point dans le cadre de cette étude

La première étape, explicitée dans le chapitre précédent, a permis de définir les facteurs influents (vitesse de rotation des vis, débit de polymère et concentration du CO₂) à partir desquels deux plans d'expériences basés sur le critère de D-optimalité ont été établis. Ces deux plans ont été mis en place pour les deux dernières configurations utilisées pour cette étude et correspondant au profil de vis n° 14 avec et sans l'ajout du mélangeur statique. Dans le cas du profil n° 14 seul, 33 expériences ont été effectuées (21 pour l'identification paramétrique et 12 pour la validation) (tableau D.5). Dans l'autre cas, 16 expériences ont été utilisées pour l'identification et 11 pour la validation (tableau D.6).

La seconde étape de cette procédure consiste en la modélisation des propriétés du produit. L'objectif est ici de pouvoir prédire l'évolution de ces propriétés en fonction des conditions opératoires dans le domaine utilisé pour les expériences. D'une manière générale, deux familles de modèles sont susceptibles d'être utilisées : les modèles de connaissances et les modèles de comportement. Dans cette étude, ces derniers ont été retenus en raison de l'absence de relations implicites entre les paramètres du procédé et les propriétés que l'on cherche à modéliser.

Les modèles de comportement les plus utilisés sont les réseaux de neurones et les polynômes du second ordre. Les plans d'expériences mis en place ont été conçus en choisissant à priori une représentation mathématique quadratique. Il est possible que le comportement des grandeurs à modéliser soit trop complexe pour un polynôme du second ordre. Dans ce cas, les réseaux de neurones peuvent être utilisés.

5.2 Modélisation

L'objectif de cette partie de l'étude est d'établir les relations entre trois grandeurs importantes du procédé :

- E_{mel} l'efficacité de mélange,
- Ω_{part} la densité de particules,
- E l'énergie spécifique.

et les conditions opératoires qui sont la vitesse de rotation des vis, N , le débit de polymère, Q_m , et le titre massique en CO_2 , C . Le tableau 5.1 rappelle les plages de variation des conditions opératoires. Le type de modèle choisi est un polynôme du second ordre comme dans le chapitre 3. Ils seront ensuite utilisés pour l'optimisation multicritère du procédé.

Tableau 5.1. Conditions opératoires et plages de variations

Valeur	Conditions opératoires		
	N (min^{-1})	Q_m (kg/h)	C ($\text{wt}\%$)
Minimum	100	1.8	0
Maximum	300	2.3	4
Maximum (avec mélangeur statique)	300	3.0	4

En plus des conditions opératoires définies par les plans d'expériences du chapitre précédent, deux configurations d'extrudeuse ont été utilisées : profil de vis n° 14 et

ce même profil avec un mélangeur statique. Au total, ce sont donc six modèles quadratiques qui ont été établis. La procédure de modélisation diffère légèrement de celle développée dans la chapitre 3, par conséquent, les différentes étapes sont détaillées pour le modèle de l'efficacité de mélange lors de l'utilisation du profil de vis n° 14 (cf § 5.3.1).

5.3 Efficacité de mélange

5.3.1 Profil n° 14

Les analyses quantitatives d'image sur les coupes du polyéthylène bimodal métallo-cène, PE5, ont permis de déterminer plusieurs caractéristiques de la morphologie obtenue dont l'efficacité de mélange, définie par l'équation 2.1 au paragraphe 2.4.3. Cette efficacité, dont les valeurs sont données dans le tableau D.5, a été obtenue pour tous les essais réalisés à partir du plan d'expériences. 21 expériences ont été utilisées pour l'identification des coefficients du modèle (équation 5.1) qui compte dix coefficients θ_i ($i = 0 \dots 9$).

$$E_{\text{mel}} = \theta_0 + \sum_{i=1}^3 \theta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \theta_{i+3} x_i^2 + \sum_{i=2}^3 \sum_{j=1}^{i-1} \theta_k x_i x_j + e \quad (5.1)$$

avec $k = 4 + j + \text{Max}(i, 2i - 3)$

où x_1 , x_2 et x_3 sont les variables opératoires correspondant respectivement à la vitesse de rotation des vis, N , au débit de polymère, Q_m , et à le titre massique du CO_2 , C .

Les coefficients du modèle sont déterminés selon la méthode exposée dans l'annexe C et sont présentés dans le tableau 5.2.

• Incertitude sur les coefficients

L'estimation des valeurs des coefficients d'un modèle n'est pas suffisante pour pouvoir considérer un modèle comme établi. La variance d'erreur sur les coefficients est alors calculée et les intervalles de confiance sur les coefficients sont déterminés selon la méthode indiquée dans le chapitre 3 au paragraphe 3.5. Le domaine de confiance, avec un risque de 5 %, est ainsi obtenu pour chacun des coefficients (tableau 5.2). Il apparaît que certains coefficients ont des intervalles de confiance centrés sur zéro ; par conséquent, une réduction du modèle est nécessaire.

Tableau 5.2. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle initial d'efficacité de mélange (*profil n° 14*)

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		<i>Réduit</i>			
	$\hat{\theta}$	$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{red}$	$\hat{\theta}_{\max}^{red}$
θ_0	81.71	71.27	92.16	78.68	84.74
θ_1	15.34	-17.92	48.60	9.67	21.00
θ_2	-7.12	-72.41	58.16	-11.69	-2.56
θ_3	17.28	-12.33	46.89	12.37	22.19
θ_4	-8.83	-36.84	19.18	-15.40	-2.25
θ_5	1.78	-61.65	65.21	-2.83	6.39
θ_6	-6.98	-33.18	19.23	-12.42	-1.53
θ_7	5.17	-14.02	24.37	-4.80	15.15
θ_8	-5.64	-30.03	18.74	-14.59	3.31
θ_9	-0.70	-17.96	16.56	-8.40	7.00

• Réduction et structure finale du modèle

L'observation des intervalles de confiance *réduits* permet de vérifier si un coefficient n'est pas significativement différent de zéro (intervalle de confiance centré sur zéro). Dans ce cas, le modèle définitif ne possède plus alors que six coefficients sur les dix initiaux.

Sa structure finale est alors définie par la relation suivante :

$$E_{\text{mel}} = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \theta_3 x_3 + \theta_4 x_1^2 + \theta_6 x_3^2 \quad (5.2)$$

dans laquelle aucune interaction n'a été conservée et l'effet du débit $Q_m(x_2)$ est linéaire.

Les nouvelles valeurs des coefficients ainsi que leurs intervalles de confiance respectifs sont présentés dans le tableau 5.3. À présent, tous les coefficients peuvent être considérés comme significatifs.

• Corrélation des coefficients

Les coefficients de corrélation deux à deux des coefficients du modèle ont été évalués à l'aide de la matrice des variances-covariances, $V(\hat{\theta})$, selon la relation 3.18 définie au chapitre 3. Une matrice des coefficients de corrélation, $\Sigma(\hat{\theta})$, est alors obtenue :

Tableau 5.3. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle d'efficacité de mélange (*profil n° 14*)

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		<i>Réduit</i>			
	$\hat{\theta}$	$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{red}$	$\hat{\theta}_{\max}^{red}$
θ_0	81.83	76.21	87.46	79.54	84.13
θ_1	15.40	-5.20	36.01	11.12	19.69
θ_2	-3.79	-8.63	1.05	-7.24	-0.34
θ_3	16.46	-3.27	36.19	12.75	20.17
θ_4	-9.93	-29.99	10.13	-14.91	-4.96
θ_6	-8.70	-27.78	10.39	-12.82	-4.58

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{pmatrix} \theta_0 & \theta_1 & \theta_2 & \theta_3 & \theta_4 & \theta_6 \\ 1 & -0.50 & -0.39 & -0.38 & 0.37 & 0.25 \\ & 1 & -0.06 & 0.04 & \mathbf{-0.95} & -0.05 \\ & & 1 & -0.10 & 0.12 & 0.10 \\ & & & 1 & -0.08 & \mathbf{-0.96} \\ & & & & 1 & 0.08 \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \theta_0 \\ \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \\ \theta_6 \end{matrix} \quad (5.3)$$

Les coefficients de corrélation ont également été rangés en quatre classes selon leurs valeurs. La figure 5.2 montre l'évolution du pourcentage de corrélation en fonction de la valeur des degrés de corrélation. Comme le montrent cette figure et la matrice $\Sigma(\hat{\theta})$, les coefficients du modèle sont faiblement corrélés entre eux. Par conséquent, l'identification est considérée comme correcte et l'ensemble des expériences utilisées pour l'identification comme bien choisi.

• Validation du modèle

La figure 5.3 montre la bonne concordance entre les efficacités estimées par le modèle et les données expérimentales. Un seul point se trouve à la limite de l'intervalle de confiance à 95 %. Cet intervalle de confiance correspondant aux deux droites parallèles entre elles et symétriques par rapport à la première bissectrice a été calculé selon la relation 3.17 dans le chapitre 3. Il dépend de la valeur de Student et de l'écart-type estimé du critère considéré.

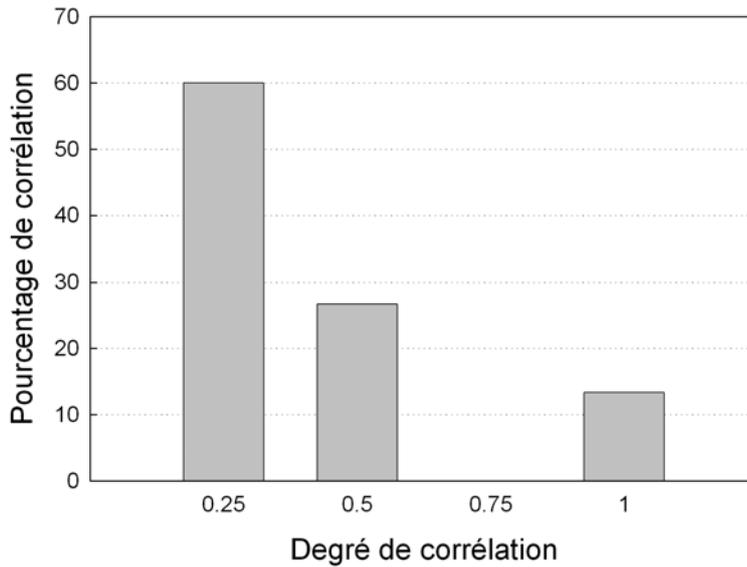


Figure 5.2. Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle d'efficacité de mélange (profil n° 14)

Le calcul de l'intervalle de confiance donne :

$$IC_{E_{\text{mel}}} = 5.47 \% \quad (5.4)$$

Comme il n'y a pas de points aberrants, un test de type Fisher-Snedecor a pu être conduit sur le modèle afin de vérifier la validité statistique de l'hypothèse suivante : l'erreur d'identification est du même ordre de grandeur que l'erreur de validation. Le principe du calcul consiste donc à comparer un rapport des variances (expériences utilisées pour l'identification et celles de validation) aux valeurs $F_{0.025}(\nu_1, \nu_2)$ et $F_{0.025}(\nu_2, \nu_1)$ selon l'inégalité :

$$\frac{1}{F_{0.025}(\nu_2, \nu_1)} \leq \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \leq F_{0.025}(\nu_1, \nu_2) \quad (5.5)$$

où ν_1 est le nombre de degrés de liberté pour l'identification et ν_2 est celui pour la validation. $F_{0.025}(\nu_1, \nu_2)$ représente la valeur référence de Fisher-Snedecor pour un risque à 5 % et les degrés de liberté ν_1 et ν_2 . Les valeurs de Fisher-Snedecor sont disponibles dans des tables statistiques (Bowker et Liebermann, 1965).

La variance est le rapport de la somme du carré des résidus et du nombre de degrés de liberté. Les valeurs des variances sont présentées dans le tableau 5.4. Les résultats montrent que le rapport des variances respecte bien la condition de Fisher-Snedecor (relation 5.5) donc, statistiquement parlant, on ne peut pas dire que le modèle n'est pas validé. Pour plus de clarté, nous considérons alors que **le modèle est validé**.

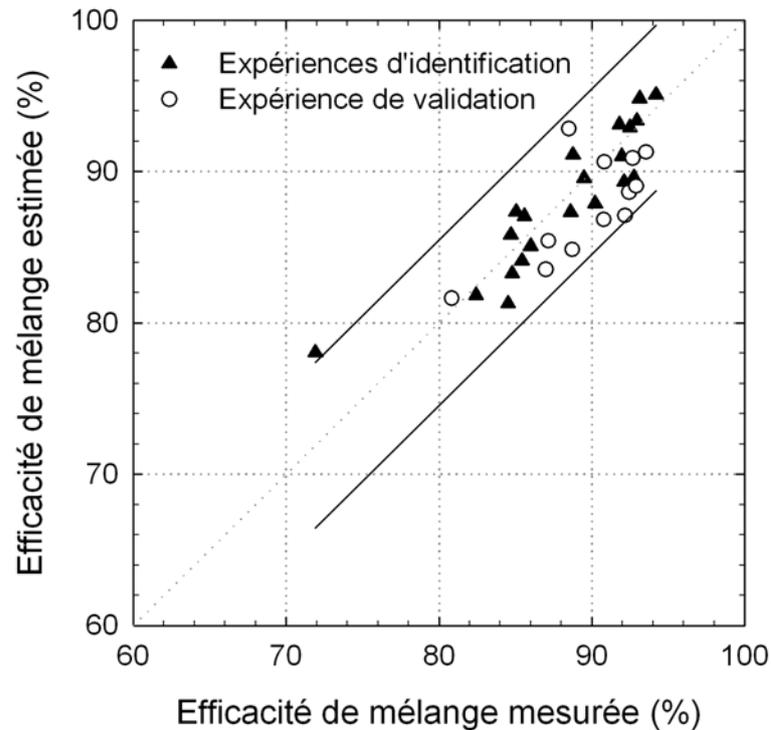


Figure 5.3. Efficacité de mélange (*profil n° 14*) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées ; intervalle de confiance à 95 % (—)

Tableau 5.4. Résultat du test de Fisher-Snedecor

σ_1^2	σ_2^2	$\frac{1}{F_{0.025}(12, 15)}$	$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$	$F_{0.025}(15, 12)$
6.59	10.75	0.34	0.61	3.18

Comme indiqué en début de chapitre, la même procédure a été utilisée pour les autres modèles, à savoir la réduction des coefficients du modèle, le calcul des intervalles de confiance sur les coefficients, des coefficients de corrélations entre coefficients et le test statistique de Fisher-Snedecor.

5.3.2 Profil n° 14 avec mélangeur statique

Comme précédemment, l'efficacité de mélange a été modélisée par un polynôme du second ordre. Pour la configuration utilisant le profil n° 14 et un mélangeur statique, ce sont, cette fois-ci, seize expériences qui ont été utilisées pour l'identification paramétrique (tableau D.6). Les coefficients ont été déterminés selon la procédure indiquée dans l'annexe C. Le nombre de coefficients a été ramené de 10 à 5. Leurs valeurs ainsi que les intervalles de confiance correspondants sont donnés dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle d'efficacité de mélange (*profil n° 14 avec mélangeur statique*)

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		Réduit			
		$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{red}$	$\hat{\theta}_{\max}^{red}$
θ_0	88.53	85.46	91.60	87.24	89.82
θ_1	5.15	2.25	8.05	3.17	7.13
θ_2	-5.72	-8.93	-2.51	-7.96	-3.47
θ_3	13.52	2.80	24.25	11.38	15.67
θ_6	-9.67	-20.10	0.77	-12.11	-7.22

Le modèle définitif adopté pour cette configuration est donné par la relation suivante :

$$E_{\text{mel}} = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \theta_3 x_3 + \theta_6 x_3^2 \quad (5.6)$$

Ici également, le modèle ne contient plus d'interaction et on constate les deux effets linéaires de $N(x_1)$ et de $Q_m(x_2)$.

Corrélation des coefficients

La matrice des degrés de corrélation, $\Sigma(\hat{\theta})$, est donnée par la relation 5.7.

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{pmatrix} \theta_0 & \theta_1 & \theta_2 & \theta_3 & \theta_6 \\ 1 & -0.52 & -0.47 & -0.44 & 0.27 \\ & 1 & 0.11 & -0.04 & 0.07 \\ & & 1 & -0.05 & 0.06 \\ & & & 1 & -0.95 \\ & & & & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \theta_0 \\ \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_6 \end{matrix} \quad (5.7)$$

La figure 5.4, représentant le pourcentage de corrélation en fonction des coefficients de corrélation, montre que les coefficients sont faiblement corrélés entre eux. Ces éléments montrent encore que les expériences ont été correctement choisies et que l'identification a été correctement menée.

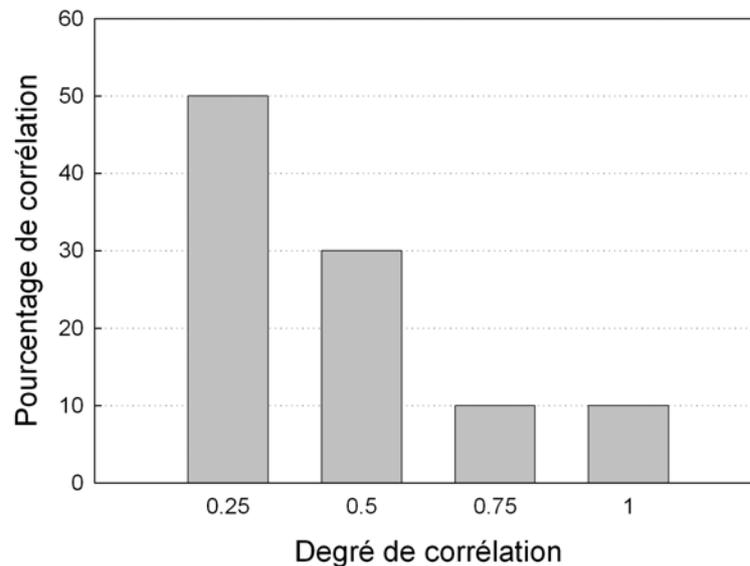


Figure 5.4. Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle d'efficacité de mélange (*profil n° 14 avec mélangeur statique*)

• Validation du modèle

L'intervalle de confiance à 95 % donne :

$$IC_{E_{\text{mel}}} = 2.83 \% \quad (5.8)$$

Les résultats du calcul ont encore été confrontés à l'expérience. La figure 5.5 montre le bon accord entre le modèle et l'expérience. Un seul point dans les expériences de validation ne se trouve pas dans l'intervalle de confiance à 95 %.

Le rapport des variances indiqué dans le tableau 5.6 respecte bien la condition de Fisher-Snedecor (relation 5.5). **Le modèle peut donc être considéré comme validé.**

Tableau 5.6. Résultat du test de Fisher-Snedecor

σ_1^2	σ_2^2	$1/F_{0.025}(11, 11)$	σ_1^2/σ_2^2	$F_{0.025}(11, 11)$
1.65	4.69	0.29	0.36	3.47

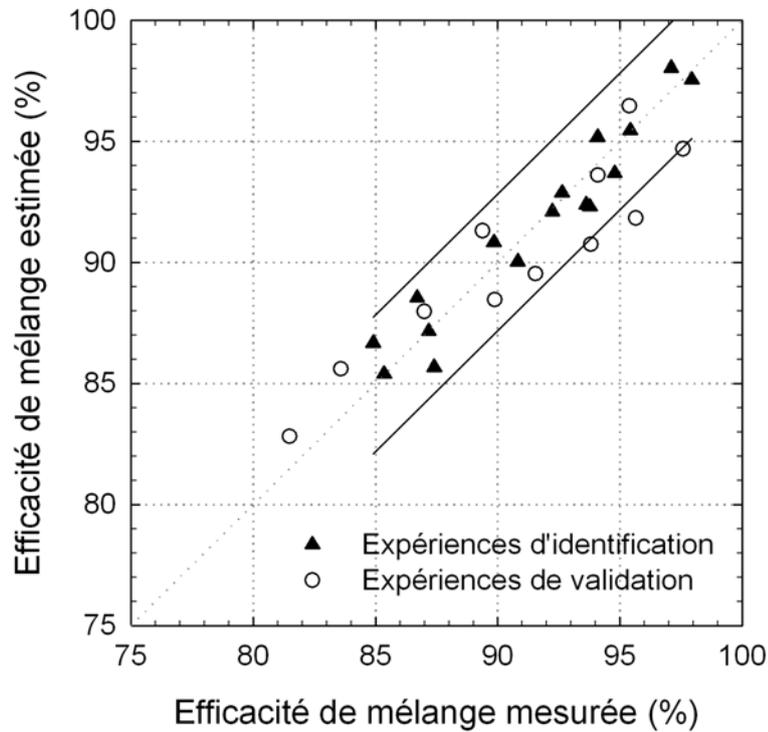


Figure 5.5. Efficacité de mélange (*profil n° 14 avec mélangeur statique*) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées ; intervalle de confiance à 95 % (—)

5.4 Densité de particules

5.4.1 Profil n° 14

La densité de particules a également été modélisée par un polynôme du second ordre. La même méthodologie que précédemment a été utilisée. L'élimination des coefficients a conduit à un modèle définitif à six coefficients. Ce modèle est également sans interaction :

$$\Omega_{\text{part}} = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_3 x_3 + \theta_4 x_1^2 + \theta_5 x_2^2 + \theta_6 x_3^2 \quad (5.9)$$

Les valeurs de ces coefficients ainsi que les intervalles de confiance correspondants sont donnés dans le tableau 5.7. L'intervalle de confiance *réduit* du coefficient θ_5 contient zéro mais au vu des extrema de l'intervalle, on peut considérer que ce coefficient n'est pas statistiquement nul, il a donc été conservé.

Tableau 5.7. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de densité de particules (*profil n° 14*)

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		Réduit			
	$\hat{\theta}$	$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{red}$	$\hat{\theta}_{\max}^{red}$
θ_0	53.87	38.62	69.11	47.69	60.04
θ_1	-33.22	-88.70	22.26	-44.78	-21.66
θ_3	-79.03	-132.26	-25.79	-89.04	-69.02
θ_4	22.66	-31.26	76.58	9.24	36.07
θ_5	9.07	-3.94	22.09	-0.33	18.48
θ_6	54.04	2.48	105.60	42.93	65.14

• Corrélation des coefficients

La matrice des degrés de corrélation, $\Sigma(\hat{\theta})$, est donnée par la relation 5.10.

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{pmatrix} \theta_0 & \theta_1 & \theta_3 & \theta_4 & \theta_5 & \theta_6 \\ 1 & -0.51 & -0.37 & 0.37 & -0.40 & 0.24 \\ & 1 & -0.04 & \mathbf{-0.95} & -0.03 & -0.05 \\ & & 1 & -0.08 & -0.11 & \mathbf{-0.96} \\ & & & 1 & 0.09 & 0.08 \\ & & & & 1 & 0.12 \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \theta_0 \\ \theta_1 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \\ \theta_5 \\ \theta_6 \end{matrix} \quad (5.10)$$

La figure 5.6 représente le pourcentage de corrélation en fonction des coefficients de corrélation. Il est clair que les coefficients sont faiblement corrélés entre eux. L'identification a donc été correctement menée et le choix des expériences a été judicieux.

• Validation du modèle

L'intervalle de confiance à 95 % donne :

$$IC_{\Omega_{part}} = 14.75 \text{ mm}^{-2} \quad (5.11)$$

La figure 5.7 montre encore une fois que le modèle prédit de façon correcte l'influence des conditions opératoires sur le nombre de particules par unité de surface. La figure 5.7 montre que la totalité des densités de particules mesurées se trouve dans l'intervalle de confiance des prédictions.

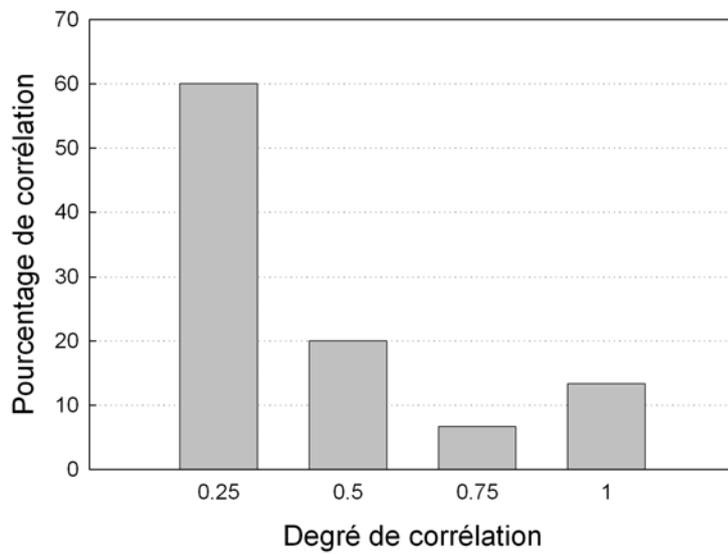


Figure 5.6. Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle de densité de particules (*profil n° 14*)

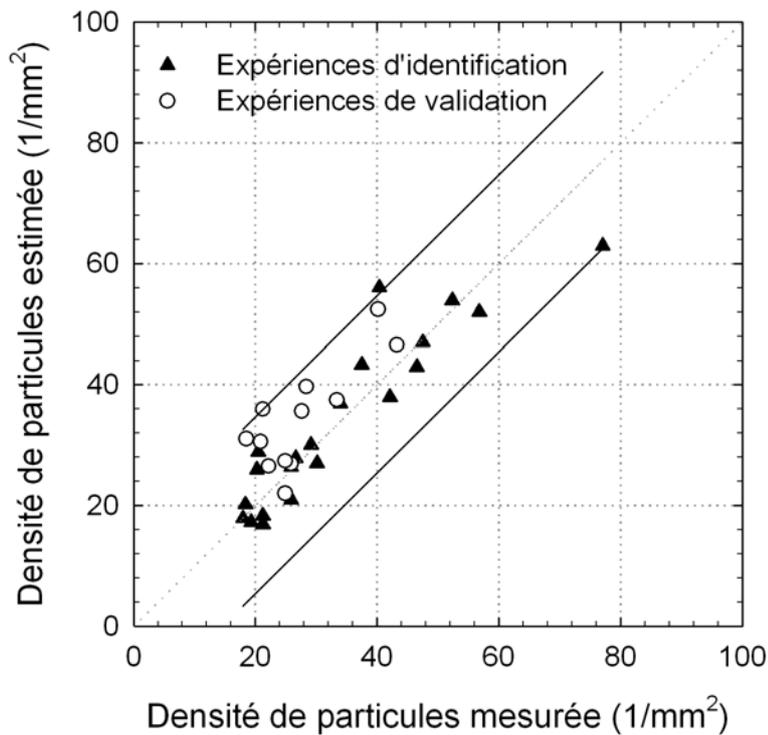


Figure 5.7. Densité de particules (*profil n° 14*) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées ; intervalle de confiance à 95 % (—)

De même, le rapport des variances indiqué dans le tableau 5.8 vérifie bien la relation 5.5, par conséquent, le modèle est validé statistiquement.

Tableau 5.8. Résultat du test de Fisher-Snedecor

σ_1^2	σ_2^2	$1/F_{0.025}(12, 15)$	σ_1^2/σ_2^2	$F_{0.025}(15, 12)$
47.88	72.63	0.34	0.66	3.18

5.4.2 Profil n° 14 avec mélangeur statique

Pour ce modèle, après l'identification paramétrique, la réduction du modèle a conduit à écarter cinq coefficients. De ce fait, le modèle définitif comporte cinq coefficients sans aucune interaction. La vitesse de rotation des vis ainsi que le débit de polymère ont tous deux un effet linéaire :

$$\Omega_{\text{part}} = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \theta_3 x_3 + \theta_6 x_3^2 \quad (5.12)$$

La valeur de ces coefficients et leurs intervalles de confiance sont donnés dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de densité de particules (*profil n° 14 avec mélangeur statique*)

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		<i>Réduit</i>			
		$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{\text{red}}$	$\hat{\theta}_{\max}^{\text{red}}$
θ_0	23.98	11.50	36.46	19.79	28.17
θ_1	-8.51	-18.32	1.29	-14.53	-2.50
θ_2	10.97	0.47	21.47	4.27	17.67
θ_3	-34.77	-70.40	0.86	-41.76	-27.78
θ_6	21.16	-12.84	55.17	13.21	29.12

• Corrélation des coefficients

La matrice des degrés de corrélation, $\Sigma(\hat{\theta})$, est donnée par la relation 5.13. Les coefficients sont faiblement corrélés entre eux.

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{pmatrix} 1 & -0.62 & -0.59 & -0.54 & 0.33 \\ & 1 & 0.15 & 0.15 & -0.05 \\ & & 1 & 0.16 & -0.08 \\ & & & 1 & \mathbf{-0.94} \\ & & & & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \theta_0 \\ \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_6 \end{matrix} \quad (5.13)$$

La figure 5.8 montre que le pourcentage de corrélation en fonction du coefficient de corrélation des coefficients du modèle. Au vu de la matrice $\Sigma(\hat{\theta})$ et de cette figure, nous pouvons donc considérer l'identification paramétrique comme correcte.

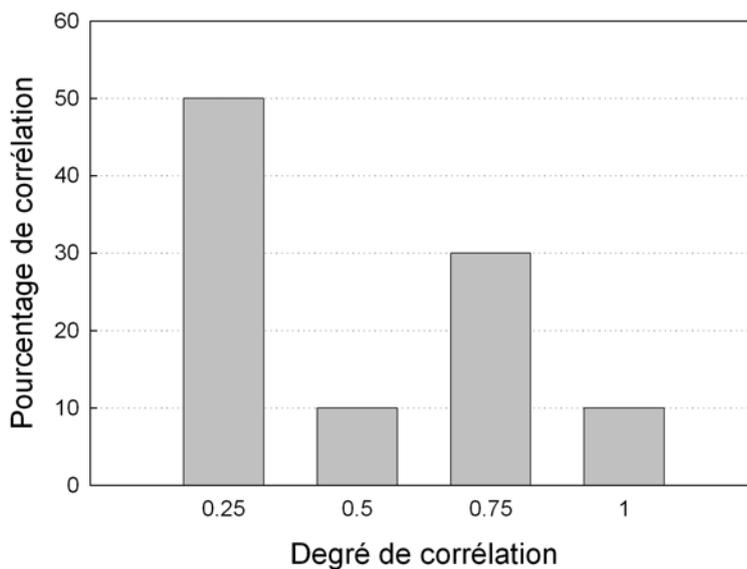


Figure 5.8. Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle de densité de particules (*profil n° 14 avec mélangeur statique*)

• **Validation du modèle**

L'intervalle de confiance à 95 % donne :

$$IC_{\Omega_{\text{part}}} = 9.22 \text{ mm}^{-2} \quad (5.14)$$

La figure 5.9 montre que le modèle est en bon accord avec l'expérience. Les valeurs des densités de particules se trouvent toutes dans le domaine de confiance.

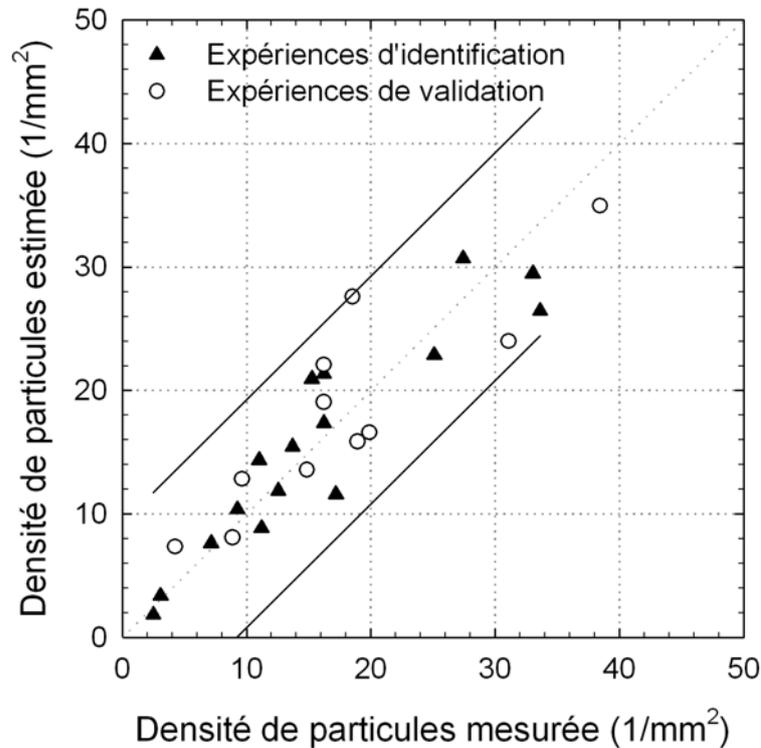


Figure 5.9. Densité de particules (*profil n° 14 avec mélangeur statique*) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées ; intervalle de confiance à 95% (—)

Le rapport des variances indiqué dans le tableau 5.10 vérifie bien la relation 5.5 ; le modèle est donc validé statistiquement.

Tableau 5.10. Résultat du test de Fisher-Snedecor

σ_1^2	σ_2^2	$1/F_{0.025}(11, 11)$	σ_1^2/σ_2^2	$F_{0.025}(11, 11)$
17.55	20.83	0.29	0.84	3.47

5.5 Énergie spécifique

Nous rappelons ici l'expression de l'énergie spécifique :

$$E = \frac{W + hS(T - T_{\text{amb}})}{Q_m} \quad (5.15)$$

où W est la puissance nécessaire pour faire tourner les vis de l'extrudeuse, S , la surface d'échange et h , le coefficient d'échange thermique.

5.5.1 Profil n° 14

L'impact des conditions opératoires sur l'énergie spécifique a été étudié en modélisant E par un polynôme du second ordre. Après identification et réduction, un modèle à huit coefficients a été obtenu :

$$E = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \theta_3 x_3 + \theta_4 x_1^2 + \theta_5 x_2^2 + \theta_6 x_3^2 + \theta_7 x_1 x_2 \quad (5.16)$$

Contrairement aux modèles précédents, il y a dans ce modèle une interaction entre N et Q_m . Il convient alors de juger de la réalité physique de cette interaction. La puissance W dépend de la vitesse de rotation des vis, N , et le rapport W/Q_m dépend aussi bien de N que de Q_m . Il existe donc des couples (N, Q_m) qui peuvent donner la même valeur de W . Par conséquent, les deux effets ne sont pas indépendants.

Le tableau 5.11 comporte les valeurs de ces coefficients ainsi que les intervalles de confiance correspondants.

Tableau 5.11. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle d'énergie spécifique (profil n° 14)

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		<i>Réduit</i>			
		$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{red}$	$\hat{\theta}_{\max}^{red}$
θ_0	2857.15	2432.60	3281.70	2705.72	3008.58
θ_1	4203.35	2665.96	5740.74	3920.05	4486.66
θ_2	-3543.00	-6740.26	-345.75	-3771.17	-3314.83
θ_3	650.65	-681.25	1982.56	405.31	896.00
θ_4	-369.72	-1769.66	1030.22	-698.57	-40.87
θ_5	2886.65	-267.97	6041.27	2656.13	3117.17
θ_6	-283.06	-1592.34	1026.21	-555.25	-10.87
θ_7	-857.07	-1815.78	101.63	-1355.62	-358.52

• **Corrélation des coefficients**

La matrice des degrés de corrélation, $\Sigma(\hat{\theta})$, est donnée par la relation 5.17.

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{pmatrix} \theta_0 & \theta_1 & \theta_2 & \theta_3 & \theta_4 & \theta_5 & \theta_6 & \theta_7 \\ 1 & -0.61 & 0.02 & -0.40 & 0.43 & -0.11 & 0.28 & 0.47 \\ & 1 & -0.18 & 0.09 & \mathbf{-0.93} & 0.22 & -0.07 & -0.40 \\ & & 1 & 0.10 & 0.22 & \mathbf{-0.99} & -0.20 & -0.15 \\ & & & 1 & -0.09 & -0.10 & \mathbf{-0.95} & -0.18 \\ & & & & 1 & -0.24 & 0.07 & 0.21 \\ & & & & & 1 & 0.20 & 0.04 \\ & & & & & & 1 & 0.19 \\ & & & & & & & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \theta_0 \\ \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \\ \theta_5 \\ \theta_6 \\ \theta_7 \end{matrix} \quad (5.17)$$

La matrice 5.17 ainsi que la figure 5.10 montrent clairement que les coefficients de ce modèle sont faiblement corrélés entre eux. L'identification a donc été correctement menée.

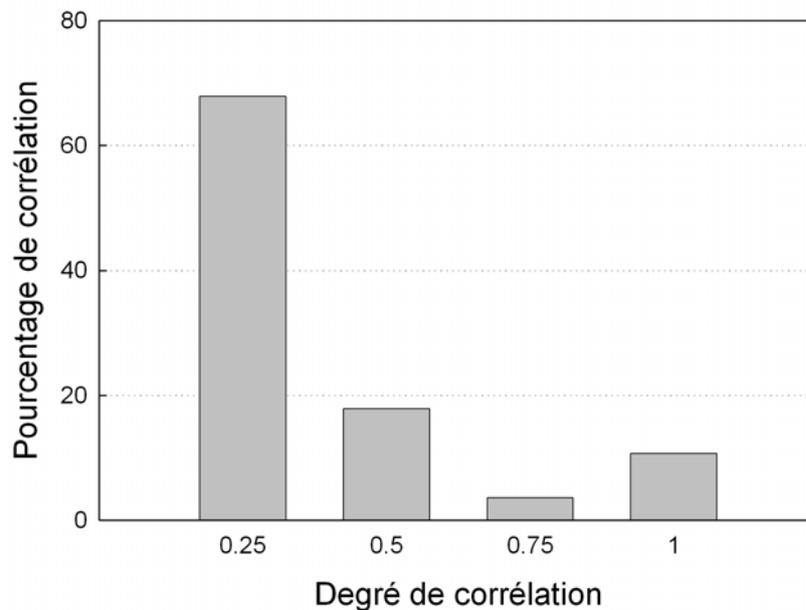


Figure 5.10. Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle d'énergie spécifique (*profil n° 14*)

• Validation du modèle

L'intervalle de confiance à 95 % donne :

$$IC_E = 318 \text{ kJ/kg} \tag{5.18}$$

La figure 5.11 montre la bonne concordance entre les énergies spécifiques estimées par le modèle et les données expérimentales. Les valeurs des énergies spécifiques se trouvent toutes dans le domaine de confiance.

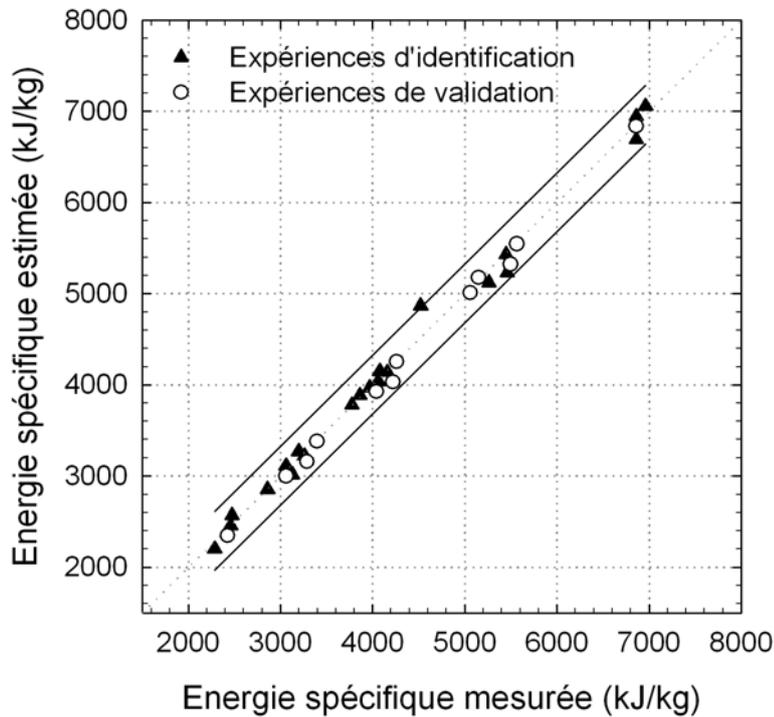


Figure 5.11. Énergie spécifique (profil n° 14) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées ; intervalle de confiance à 95 % (—)

Le rapport des variances indiqué dans le tableau 5.12 vérifie bien la relation 5.5 ; par conséquent, le modèle est validé statistiquement.

Tableau 5.12. Résultat du test de Fisher-Snedecor

σ_1^2	σ_2^2	$1/F_{0.025}(12, 13)$	σ_1^2/σ_2^2	$F_{0.025}(13, 12)$
21731.40	9194.22	0.32	2.36	3.24

5.5.2 Profil n° 14 avec mélangeur statique

Pour la configuration utilisant le profil de vis n° 14 avec le mélangeur statique, la même méthode a été appliquée pour établir le modèle. Le modèle définitif comporte six coefficients :

$$E = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \theta_5 x_2^2 + \theta_7 x_1 x_2 + \theta_8 x_1 x_3 \quad (5.19)$$

Dans ce modèle, nous retrouvons l'interaction présente pour le modèle sans mélangeur statique. De plus, il y en a une ici entre la vitesse de rotation des vis, N , et le titre massique du CO_2 , C . Comme il a été expliqué précédemment, N agit sur la puissance W au niveau de l'extrudeuse. Dans le mélangeur statique, la présence de CO_2 influe sur la puissance via la viscosité du système. Ces effets sont alors exprimés par le terme d'interaction $\theta_8 x_1 x_3$ dans l'équation 5.19.

Les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance correspondants sont indiqués dans le tableau 5.13. Le coefficient θ_8 a été conservé car bien que son intervalle de confiance *réduit* contienne zéro, il ne peut être considéré comme statistiquement nul.

Tableau 5.13. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle d'énergie spécifique (*profil n° 14 avec mélangeur statique*)

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		<i>Réduit</i>			
		$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{\text{red}}$	$\hat{\theta}_{\max}^{\text{red}}$
θ_0	3290.89	3021.25	3560.53	3166.17	3415.61
θ_1	3784.74	3326.81	4242.67	3592.72	3976.76
θ_2	-1617.18	-2778.82	-455.55	-1834.91	-1399.45
θ_5	326.21	-771.61	1424.02	85.97	566.44
θ_7	-1468.21	-2179.54	-756.88	-1838.77	-1097.65
θ_8	340.58	-211.45	892.62	-6.80	687.96

• Corrélation des coefficients

La matrice des degrés de corrélation, $\Sigma(\hat{\theta})$, est donnée par la relation 5.20.

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{matrix} & \theta_0 & \theta_1 & \theta_2 & \theta_5 & \theta_7 & \theta_8 \\ \begin{pmatrix} 1 & -0.57 & -0.50 & 0.26 & 0.48 & -0.05 \\ & 1 & 0.17 & -0.01 & -0.62 & -0.54 \\ & & 1 & \mathbf{-0.93} & -0.35 & 0.03 \\ & & & 1 & 0.10 & -0.02 \\ & & & & 1 & 0.08 \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} & \theta_0 \\ & & & & & & \theta_1 \\ & & & & & & \theta_2 \\ & & & & & & \theta_5 \\ & & & & & & \theta_7 \\ & & & & & & \theta_8 \end{matrix} \quad (5.20)$$

La matrice 5.20 ainsi que la figure 5.12 montrent clairement que les coefficients de ce modèle sont faiblement corrélés entre eux. On peut donc considérer ici aussi que l'identification est correcte.

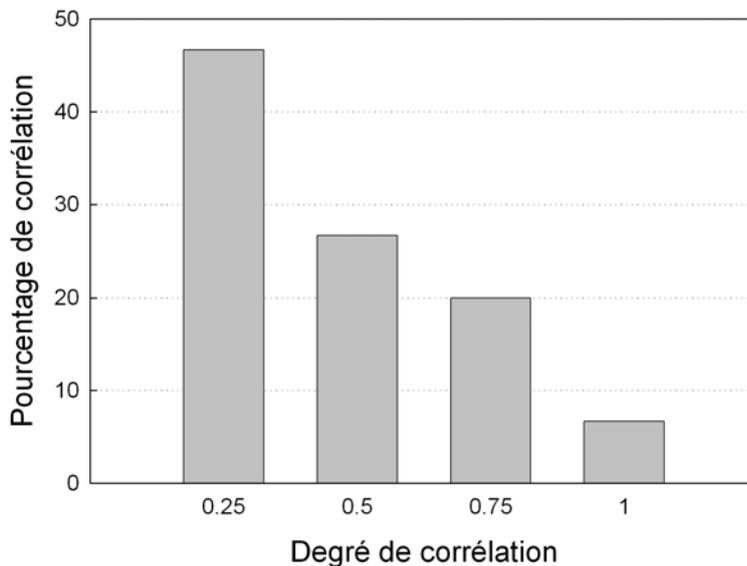


Figure 5.12. Histogramme des pourcentages de corrélation en fonction du degré de corrélation des coefficients du modèle d'énergie spécifique (*profil n° 14 avec mélangeur statique*)

• **Validation du modèle**

L'intervalle de confiance à 95 % donne :

$$IC_E = 252 \text{ kJ/kg} \quad (5.21)$$

La comparaison des valeurs estimées et des données expérimentales exposée sur la figure 5.13 montre que le modèle est en bon accord avec l'expérience. Toutes les valeurs se trouvent dans le domaine de confiance.

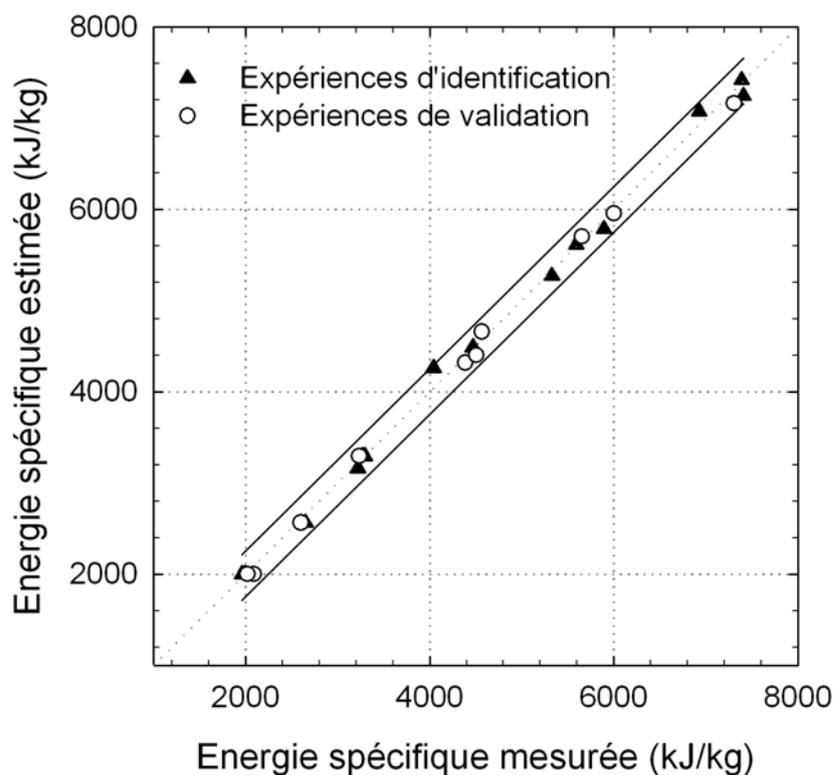


Figure 5.13. Énergie spécifique (*profil n° 14 avec mélangeur statique*) : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles modélisées ; intervalle de confiance à 95 % (—)

Le rapport des variances indiqué dans le tableau 5.14 vérifie bien la relation 5.5 ; par conséquent, le modèle est validé statistiquement.

Tableau 5.14. Résultat du test de Fisher-Snedecor

σ_1^2	σ_2^2	$1/F_{0.025}(11, 10)$	σ_1^2/σ_2^2	$F_{0.025}(10, 11)$
12882.25	5824.89	0.27	2.21	3.53

5.6 Simulation

Les modèles ainsi élaborés permettent de simuler les propriétés morphologiques ainsi que l'énergie spécifique en fonction des conditions opératoires et, ce, dans le domaine

des expériences réalisées. Deux graphes de simulation sont présentés dans la figure 5.14. D'autres simulations pour une vitesse de rotation des vis différente sont exposées dans l'annexe E (figures E.1 et E.2). L'ensemble des résultats montre l'efficacité de mélange qui peut être obtenue en fonction de l'énergie spécifique fournie.

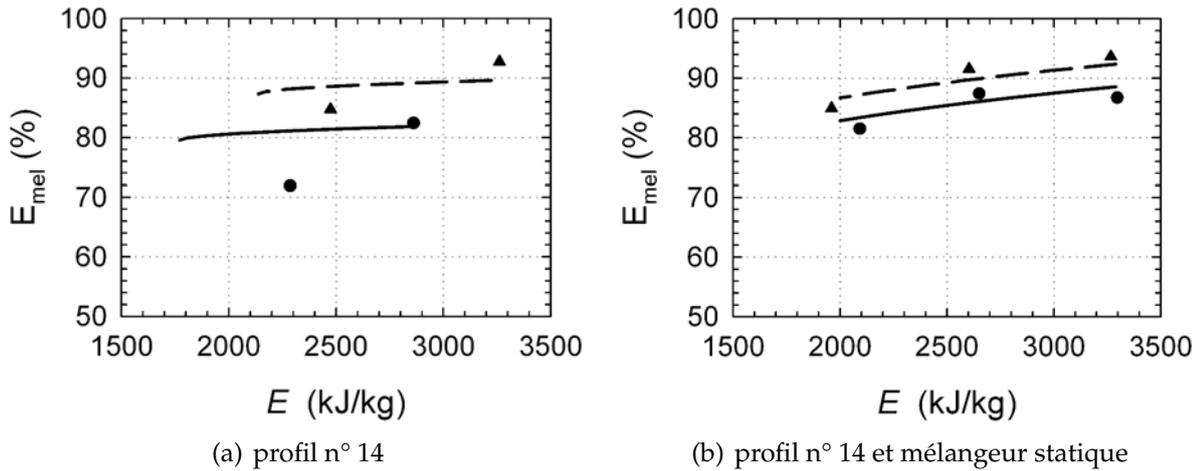


Figure 5.14. Simulations de l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique à vitesse de rotation des vis donnée – 100 min^{-1} ; sans CO_2 (—), avec 4 wt% CO_2 (- - -)

La figure 5.14(a) montre deux simulations réalisées dans le cas de l'extrusion sans mélangeur statique alors que la figure 5.14(b) représente des simulations avec mélangeur statique. À chaque simulation sont associés des points expérimentaux.

Dans ces simulations, afin de pouvoir présenter l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique, deux des variables opératoires ont dû être maintenues constantes : le titre massique du CO_2 fixée à 0 ou 4 wt% selon la simulation et la vitesse de rotation des vis également fixée à 100 min^{-1} .

Nous pouvons d'abord remarquer que, comme dans la figure 4.24 du chapitre précédent, l'utilisation du mélangeur statique permet d'obtenir une meilleure efficacité de mélange. L'ajout de CO_2 supercritique améliore de façon conséquente l'efficacité de mélange pour une énergie fournie semblable. Dans la figure 5.14(a), un point expérimental paraît aberrant, il correspond au point qui se trouve en dehors de l'intervalle de confiance à 95 % dans la figure 5.3. Il existe une bonne concordance entre les autres points expérimentaux et les simulations.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, la modélisation de la morphologie du PE à distribution bimodale des masses molaires à travers l'efficacité de mélange et la densité de particules a été réalisée. Un autre facteur important, l'énergie spécifique ou l'énergie nécessaire à la production d'un kilogramme de PE, a également été modélisée. Deux configurations différentes de l'extrudeuse ayant été étudiées (même profil de vis mais avec ou sans mélangeur statique), ce sont six modèles qui ont été développés dans cette étude. En utilisant les plans d'expériences définis précédemment, chacun de ces six modèles a été développé selon une méthode précise :

- Première identification paramétrique,
- Réduction du nombre de coefficients du modèle,
- Estimation de la corrélation des coefficients,
- Validation expérimentale et statistique.

Ces modèles étant maintenant établis et validés, il convient de définir ces propriétés comme des critères à optimiser.

CHAPITRE 6

OPTIMISATION MULTICRITÈRE DU PROCÉDÉ

Pour tirer le meilleur parti des connaissances acquises, pour en extraire toute la richesse, il importe de ne pas s'y habituer trop vite, de se laisser le temps de la surprise et de l'étonnement

Hubert REEVES

Sommaire

6.1	Introduction	163
6.2	Principe et méthodes	164
	– Optimisation multicritère	164
	– Aide à la décision	164
	Méthodes d'agrégation totale	165
	Méthodes d'agrégation partielle	165
6.3	Optimisation multicritère : détermination d'un ensemble de compromis	166
6.3.1	Développements théoriques et concepts	166
	– Concepts de domination et d'optimalité	166
	– Fonction d'évaluation	168
	– Algorithme évolutionnaire	169
	– Sélection et critère d'arrêt	170
	– Couplage de la procédure d'optimisation multicritère avec un modèle	171
	– Bilan sur les concepts	171
6.3.2	Application au procédé d'homogénéisation de PE bimodaux	171
	– Profil n° 14	172
	– Profil n° 14 avec mélangeur statique	174
6.4	Aide à la décision	176
6.4.1	Définition des paramètres	177
6.4.2	Indices de concordance et de discordance	177
6.4.3	Degrés de surclassement et bilans de flux	179
6.4.4	Application au procédé d'homogénéisation de PE bimodaux	180

– Définition des préférences	180
– Résultats	181
Profil n° 14	182
Profil de vis n° 14 avec mélangeur statique	184
6.4.5 Recommandations	185
6.5 Conclusion	186

6.1 Introduction

Après l'établissement de plans d'expériences et le développement de modèles permettant d'établir les relations entre les conditions opératoires, l'efficacité de mélange, la densité de particules et l'énergie spécifique, nous proposons d'utiliser ces modèles pour appliquer une procédure originale d'optimisation multicritère. L'objectif est de pouvoir proposer les conditions opératoires les mieux adaptées pour l'obtention de matériaux présentant la meilleure homogénéité possible pour un coût énergétique minimal.

La figure 6.1 rappelle les différentes étapes qui constituent la méthodologie adoptée dans toute cette étude et en particulier la troisième étape qui va être présentée dans ce chapitre, les deux autres étapes ayant été explicitées, respectivement dans les chapitre 4 et 5. Les résultats de l'optimisation multicritère et l'apport de l'aide à la décision seront développés dans un second temps.

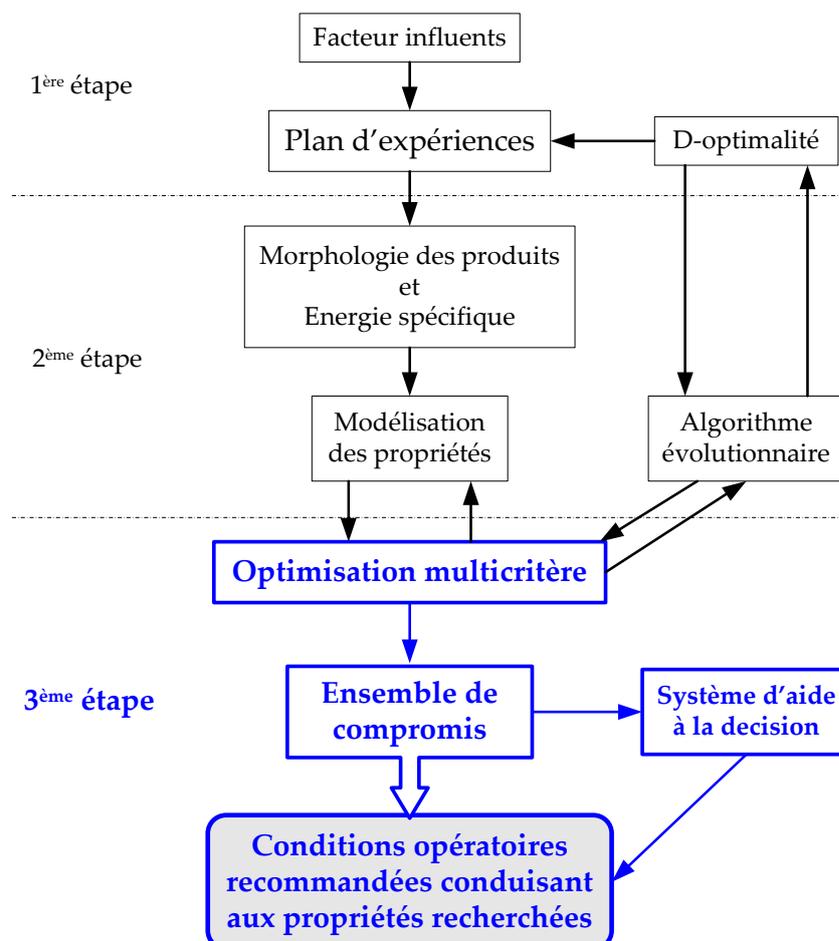


Figure 6.1. Méthodologie expérimentale mise au point dans le cadre de cette étude

6.2 Principe et méthodes

Avant d'aborder en détail ces deux parties, nous allons résumer les objectifs recherchés, puis nous expliciterons les raisons ayant conduit à privilégier certaines méthodes.

• Optimisation multicritère

L'optimisation de procédés est implicitement multicritère car une entreprise, quel que soit son domaine d'actions, cherche toujours à obtenir ses produits avec la meilleure qualité, en quantité suffisante et au moindre coût. Plusieurs critères doivent donc être pris en compte pour pouvoir optimiser un procédé.

Les différentes approches pour optimiser simultanément plusieurs critères ont pour but de déterminer une zone qui doit être décrite le plus précisément possible en un temps raisonnable. Le but est alors de permettre à l'utilisateur de prendre des décisions en ayant en main le maximum d'informations possible avant introduction de la subjectivité humaine. La zone à déterminer est un ensemble de compromis qui tient compte de tous les critères, souvent contradictoires, sans choix préalable, sans donner de préférence à un critère en particulier. Cette zone n'étant que très rarement définissable analytiquement pour des problèmes industriels, il convient d'utiliser des méthodes adaptées pour résoudre ce genre de problème. Le fait de discrétiser la zone recherchée conduit naturellement à utiliser les algorithmes évolutionnaires qui s'utilisent pour des populations de points. Dans le cadre de cette étude, un algorithme de type haploïde, développé au laboratoire, a été utilisé (Bicking *et al.*, 1994). Son choix a été guidé par sa facilité d'utilisation en comparaison avec l'algorithme de type diploïde (Fonteix *et al.*, 1995).

Néanmoins, obtenir la zone optimale multicritère n'est pas une fin en soi car l'objectif d'un industriel est de connaître le meilleur compromis et non les nombreuses solutions optimales. Les méthodes d'optimisation multicritère n'offrent que rarement cette possibilité. Le problème doit donc être posé de façon plus générale pour être résolu. C'est ce qui est appelé analyse multicritère qui, par des techniques d'aide à la décision, permet de proposer le meilleur compromis pour la résolution de ce problème.

• Aide à la décision

Toute optimisation est reliée à un modèle : on représente le problème sous une certaine forme mathématique, afin de pouvoir ensuite lui appliquer des règles et des procédures mathématiques, et en extraire ainsi la solution optimale. L'optimisation multicritère d'un procédé conduit à l'obtention d'une zone d'intérêt parfois très grande. Il convient alors de dégager, par des méthodes d'aide à la décision, le meilleur ou au moins quelques uns des meilleurs compromis suivant des choix à définir.

À partir de l'ensemble de compromis obtenu par l'optimisation multicritère, un système d'aide à la décision peut être mis en place grâce auquel un classement ou un choix pourra être dégagé. Une personne, appelée "décideur", sera amenée à définir ses préférences suivant sa connaissance du problème par la définition de quelques grandeurs (poids et seuils). Il existe différentes méthodes pour déterminer les poids (Eckenrode, 1965). L'identification paramétrique de ces poids et seuils est une technique prometteuse mais encore en développement (Ginsburger, 2001). Dans cette étude, une approche cognitive a été utilisée, où nous avons, en tant que décideur, proposé des valeurs de poids et de seuils pour chaque critère.

Le tableau 6.1 recense quelques méthodes usuelles d'aide à la décision que nous pouvons scinder de deux manières différentes : méthodes d'agrégation totale ou d'agrégation partielle qui sont des techniques compensatoires ou non.

Tableau 6.1. Méthodes usuelles d'aide à la décision

Technique	Méthode	
	Agrégation totale	Agrégation partielle
Compensatoire	Théorie de l'utilité multiattribut (MAUT)	peu usitée
Non compensatoire	Moyenne pondérée ordonnée (OWA)	PROMETHEE
		ELECTRE
		Rough Sets
		Bilans de flux

Méthodes d'agrégation totale L'objectif est ici de déterminer le meilleur compromis susceptible de satisfaire les préférences d'un décideur en incluant tous les critères dans une fonction d'utilité. La théorie de l'utilité multiattribut est une méthode d'agrégation totale où des poids sont introduits pour chaque critère. Raju et Pillai (1999) ont, par exemple, utilisé cette méthode pour évaluer la performance d'un système d'irrigation.

Une autre méthode d'agrégation totale appelée moyenne pondérée ordonnée (OWA) a été introduite par Yager (1988). Dans cette technique, les poids sont attribués à des valeurs déjà ordonnées et non à un critère spécifique.

Méthodes d'agrégation partielle Dans les méthodes d'agrégation partielle, la technique consiste à comparer les actions deux à deux et à vérifier si, selon certaines conditions préétablies, l'une de ces deux actions surclasse l'autre ou pas et, ce, de façon claire et nette. À partir de ces différentes comparaisons, on tente ensuite de réaliser une synthèse. Une série de méthodes du nom d'ELECTRE (Roy et Bouyssou, 1993) ou

PROMETHEE (Brans et Mareschal, 2002) a été développée suivant la manière de déterminer les surclassements et les procédés pour les agréger. Une méthode, dite des *bilans de flux*, s'inspire d'une structure ELECTRE pour agréger les préférences du décideur, à partir de la connaissance de la valeur de chacun des critères pour tous les points. Elle est également inspirée du procédé PROMETHEE et permet ensuite de faire la synthèse des différents surclassements. Cette approche relie les préférences de la façon la plus réaliste possible. Fonteix *et al.* (2004) ont utilisé cette technique dans le cas d'un procédé de polymérisation en émulsion.

La méthode des *rough sets* a été proposée pour classer un grand nombre de solutions potentielles parmi l'ensemble de compromis (Greco *et al.*, 2001). (Thibault *et al.*, 2003) ont utilisé avec succès cette technique dans l'optimisation d'un procédé de fabrication de pâtes à papier à haut rendement.

Parmi ces méthodes, les méthodes des rough sets et des bilans de flux sont disponibles au laboratoire. La dernière a été choisie dans cette étude pour sa précision dans le classement des compromis.

Il ne s'agit là que de quelques exemples de méthodes d'aide à la décision. D'autres techniques, comme la procédure d'analyse hiérarchique (AHP) (Saaty, 2006), sont également utilisées.

6.3 Optimisation multicritère : détermination d'un ensemble de compromis

Pour approcher au mieux ces critères de qualité et optimiser les autres critères, il est certes possible d'agir séparément sur les principaux paramètres des procédés, mais il semble plus judicieux d'utiliser une technique d'optimisation multicritère adaptée. La méthode préconisée dans cette étude utilise un critère de domination (Pareto, 1896) grâce auquel l'optimum se présente comme une zone (zone de Pareto) dans laquelle aucun point n'est dominé par un autre. Il s'agit donc d'une définition mathématique indépendante du choix des décideurs dont l'objectif est la recherche d'un meilleur compromis parmi les différents critères définis. Les outils utilisés ici sont décrits par Thibault *et al.* (2002) et présentés succinctement ci-dessous.

6.3.1 Développements théoriques et concepts

• Concepts de domination et d'optimalité

La domination au sens de Pareto est définie de telle manière qu'une solution n'en domine une autre que si et seulement si elle est meilleure pour au moins un critère et si elle est aussi bonne pour tous les autres critères. Dans le cas de n minimisations, la solution x_1 domine la solution x_2 si et seulement si le système suivant est vérifié :

$$\begin{cases} \exists j \in \{1, \dots, n\}, f_j(x_1) < f_j(x_2) \\ \forall i \in \{1, \dots, n\}, f_i(x_1) \leq f_i(x_2) \end{cases} \quad (6.1)$$

où f_i représente les n fonctions à optimiser.

Une solution x_1 est dite optimale au sens de Pareto si et seulement si aucune autre solution potentielle x de l'espace de recherche Ω ne domine x_1 . La zone de Pareto (ZP) du problème est alors définie comme l'ensemble des solutions optimales au sens de Pareto dans l'espace des variables d'actions :

$$ZP = \{x_1 \in \Omega / \nexists x \in \Omega, x \succ x_1\} \quad (6.2)$$

où $x \succ x_1$ signifie que x domine x_1 .

Dans le même ordre d'idée, on définit le front de Pareto (FP) comme l'ensemble des solutions optimales au sens de Pareto dans l'espace des critères :

$$FP = \{(f_1(x_1), \dots, f_n(x_1)) / x_1 \in ZP\} \quad (6.3)$$

Pour illustrer ceci, un exemple de maximisation peut être utilisé. Supposons, qu'un procédé donné propose les points de fonctionnements suivants concernant la productivité et la qualité obtenues (Figure 6.2).

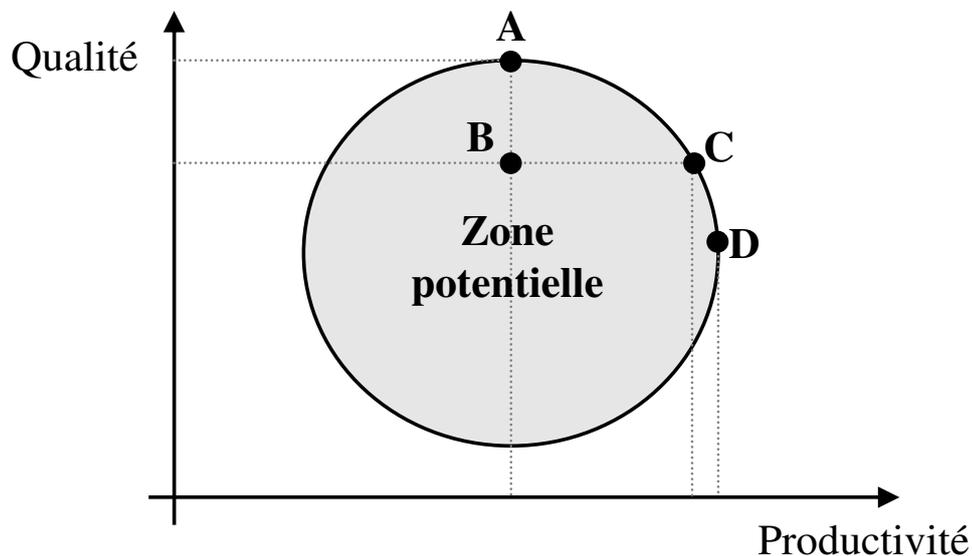


Figure 6.2. Exemple de détermination du front de Pareto (cas d'une maximisation)

En appliquant dans un premier temps le critère de domination de Pareto aux points A, B, C et D, on a clairement : A domine B (A et B proposent la même productivité, mais A propose une qualité supérieure), C domine B (C et B proposent la même qualité, mais C

propose une productivité supérieure), D ne domine pas B (D propose une productivité supérieure à celle de B, mais B propose une qualité supérieure à celle de D) et D ne domine ni A ni C (et inversement, du fait de qualités et de productivités différentes). De proche en proche, ce raisonnement peut être étendu et permet ainsi de définir le front de Pareto comme étant l'arc de cercle joignant A à D (espace des solutions non dominées).

• **Fonction d'évaluation**

L'objectif consiste ici à définir une fonction d'évaluation F à optimiser. Initialement, un premier ensemble de m points est généré aléatoirement. A chaque point x_j de cet ensemble, la fonction $F(x_j)$ est déterminée par le nombre de points qui dominent x_j dans la génération courante.

$$F(x_j) = \sum_{p=1}^m d_{jp} \quad \text{où} \quad \begin{cases} d_{jp} = 1 \text{ si } x_p \text{ domine } x_j \\ d_{jp} = 0 \text{ si } x_p \text{ ne domine pas } x_j \end{cases} \quad (6.4)$$

F est appelée fonction de domination et d_{jp} est l'indice de domination de x_p sur x_j .

L'indice de domination d_{jp} est déterminé en comparant dans un premier temps tous les critères f_i ($i = 1, \dots, n$). Ce dénombrement conduit à utiliser une variable intermédiaire, c_{ijp} . Dans le cas d'une minimisation, pour deux points x_j et x_p de la même population et pour tous les critères i ($i = 1, \dots, n$) :

$$\begin{cases} \text{Si } f_i(x_j) < f_i(x_p) \text{ alors } c_{ijp} = 0 \\ \text{Si } f_i(x_j) > f_i(x_p) \text{ alors } c_{ijp} = 2 \\ \text{Si } f_i(x_j) = f_i(x_p) \text{ alors } c_{ijp} = 1 \end{cases} \quad (6.5)$$

L'indice de domination est alors déduit du calcul de ces variables intermédiaires :

$$\begin{cases} \text{Si } \prod_{i=1}^n c_{ijp} > 1 \text{ alors } d_{jp} = 1 \\ \text{Si } \prod_{i=1}^n c_{ijp} \leq 1 \text{ alors } d_{jp} = 0 \end{cases} \quad (6.6)$$

Ainsi, pour chaque point, une valeur de F est obtenue en appliquant le critère de domination de Pareto à chaque couple. Ensuite, tous les points peuvent être classés de la

plus petite valeur de F à la plus grande. La valeur de la fonction F des individus les meilleurs de la génération courante est égale à zéro. Il s'agit des points non dominés.

Pour l'exemple utilisé au paragraphe 6.3.1 (cas de la maximisation de la qualité et de la production d'un procédé) : $F(A)=F(C)=F(D)=0$ et $F(B)=2$.

En raison de la nature de la fonction de domination F qui n'est pas dérivable, l'optimisation de cette fonction a conduit à utiliser un algorithme évolutionnaire.

• Algorithme évolutionnaire

Comme nous l'avons vu, le concept de domination est basé sur la comparaison entre deux solutions potentielles et celui d'optimalité sur l'ensemble des points non dominés au sens de Pareto. La zone de Pareto est généralement un domaine continu, mais sa solution analytique n'est possible que pour des cas très simples. La notion de domination est donc intimement liée à la possibilité de discrétiser l'espace de recherche. En ce sens, des algorithmes évolutionnaires sont utilisés pour accéder à un ensemble de solutions potentielles. Dans ce travail, un algorithme génétique haploïde simplifié, à codage en nombres réels, a été testé.

Le mode de fonctionnement de cet algorithme est basé sur la théorie de la sélection naturelle développée par Darwin : lorsque l'on observe une population, les codes génétiques des individus évoluent au fil des générations sous la pression de l'environnement. En effet, à partir d'une population initiale d'individus créés aléatoirement, on génère une nouvelle population à partir des individus les plus aptes. On recommence jusqu'à l'obtention d'une population solution.

Durant la phase de mortalité, les vecteurs correspondants aux moins bonnes valeurs de la fonction à optimiser ont une grande probabilité de mort, ce qui représente le degré d'inadaptation d'un individu au monde extérieur.

Durant la phase de naissance, deux vecteurs parents, parmi les individus survivants, produisent un vecteur enfant par croisement, ou brassage chromosomique. Un individu haploïde $X=(X_1, \dots, X_m)$ est représenté par un génôme formé d'un chromosome possédant m gènes X_i . Ainsi deux parents $X=(X_1, \dots, X_m)$ et $Y=(Y_1, \dots, Y_m)$ peuvent donner naissance à un individu $Z=(Z_1, \dots, Z_m)$ par croisement :

$$\forall i \in \{1, \dots, n\}, Z_i = \alpha_i X_i + (1 - \alpha_i) Y_i \quad (6.7)$$

où α_i est un paramètre défini aléatoirement entre -0.2 et 1.2.

Des mutants peuvent également être générés pour permettre une meilleure variation de la population en évitant toute convergence vers un optimum local relatif (tirage aléatoire de tous les gènes).

• **Sélection et critère d'arrêt**

À partir du calcul de la fonction de domination de chaque point, un classement peut être effectué suivant les valeurs croissantes attribuées par cette fonction. Ainsi, pour une génération k , le classement des m individus suivant leur fonction de domination se présente sous la forme (Tableau 6.2) :

Tableau 6.2. Classement des individus de la génération k selon leur fonction de domination

Individu	x_1	x_2	\dots	x_s	x_{s+1}	\dots	x_t	x_{t+1}	\dots	x_m
Valeur de la fonction de domination, F	0	0	\dots	0	$F(x_{s+1})$	\dots	$F(x_t)$	$F(x_{t+1})$	\dots	$F(x_m)$

Les s premiers individus de la génération courante (k) sont non dominés et sélectionnés comme parents pour l'élaboration de la prochaine génération ($k+1$). Les $(m - s)$ plus mauvais individus sont donc éliminés pour la génération ($k + 1$). Chaque nouvel individu créé est évalué en le comparant aux m individus de la génération k . Un seuil t , appelé seuil de mortalité infantile, est alors défini :

$$t = s + E[p_t \cdot (m - s)] \tag{6.8}$$

où $E[]$ est la fonction partie entière et p_t un paramètre de mortalité infantile (nous prendrons par la suite $p_t=0.3$).

Cependant, chaque nouvel enfant créé sera testé afin de vérifier qu'il est au moins aussi bon que le plus mauvais des parents potentiels. L'enfant x_j est alors viable s'il vérifie l'inégalité suivante :

$$F(x_j) \leq F(x_t) \tag{6.9}$$

où x_t est l'individu classé $t^{\text{ième}}$ dans la population k .

Si un enfant nouvellement créé ne respecte pas cette contrainte, il n'est pas viable et est éliminé. Un autre enfant devra être créé. Quand la nouvelle population est reconstituée, les m points sont évalués (les nouvelles valeurs de la fonction F enregistrées) puis classés suivant les valeurs de F . Cette procédure recommence jusqu'à ce que le critère d'arrêt soit satisfait.

Si l'objectif de l'optimisation est que tous les points de la population finale soient non dominés, c'est-à-dire que F soit égale à zéro pour les m points, alors le test d'arrêt est $F_{\max} < \varepsilon$ avec $0 < \varepsilon < 1$.

• Couplage de la procédure d'optimisation multicritère avec un modèle

Un modèle de simulation (dans notre cas des polynômes du second degré) peut directement s'inscrire dans la procédure d'optimisation multicritère (Figure 6.3).

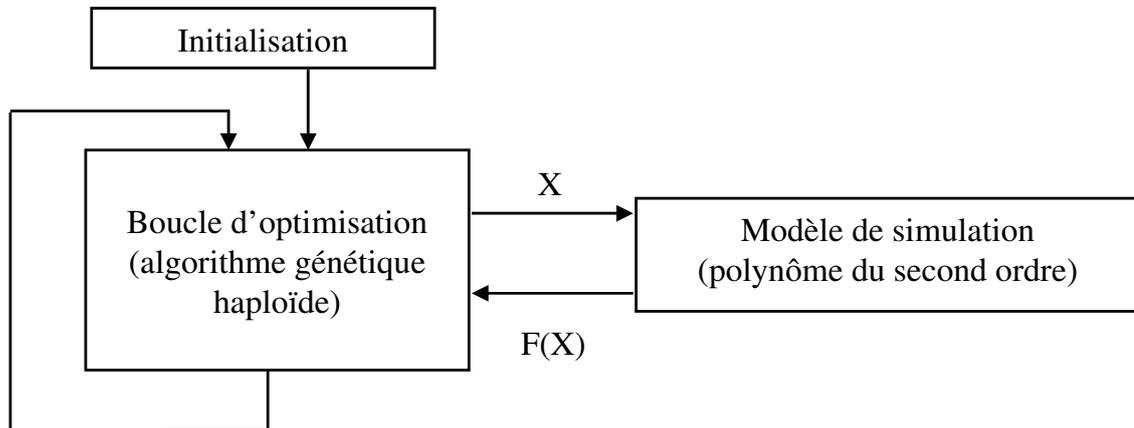


Figure 6.3. Couplage modèle/procédure d'optimisation

L'initialisation propose aléatoirement plusieurs vecteurs d'entrée X avant d'entrer dans la boucle d'optimisation. Ces vecteurs d'entrée sont la vitesse de rotation des vis, le débit de polymère et la concentration du CO_2 . À partir de ces vecteurs, le modèle de simulation calcule en sortie les valeurs des critères : efficacité de mélange, densité de particules et énergie spécifique. Pour chaque vecteur d'entrée, la fonction de domination F , définie par l'équation 6.4, peut être calculée. La boucle d'optimisation est alors répétée jusqu'à ce que tous les vecteurs d'entrée soient non dominés.

• Bilan sur les concepts

La procédure décrite consiste donc à éliminer les solutions ne satisfaisant pas les différents critères fixés via l'utilisation du concept de domination de Pareto (permettant ainsi l'obtention d'une approximation convenable de la zone de Pareto). Elle va maintenant être éprouvée sur l'optimisation du procédé d'extrusion en vue de l'homogénéisation de PE bimodaux.

6.3.2 Application au procédé d'homogénéisation de PE bimodaux

L'objectif est donc ici d'obtenir les conditions opératoires qui optimisent les critères suivants :

- E_{mel} , efficacité de mélange (à maximiser),
- Ω_{part} , densité de particules (à minimiser),

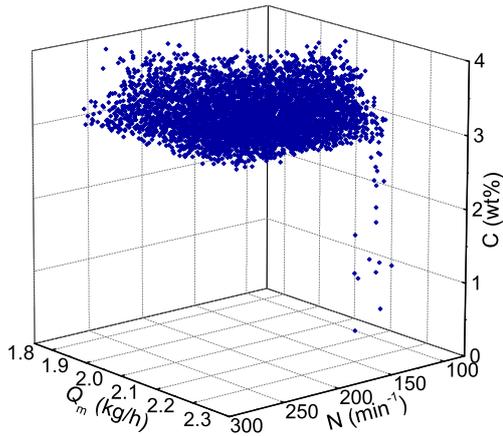
– E , énergie spécifique (à minimiser).

Ces critères n'ont pas d'optimum commun. Il faut donc rechercher des conditions opératoires qui permettront de trouver un compromis. Nous définirons un compromis comme un point de fonctionnement du procédé qui n'est dominé par aucun autre, au sens de Pareto (cf § 6.3.1). La détermination de l'ensemble des compromis acceptables est alors effectuée à l'aide d'un algorithme évolutionnaire. En général, le nombre de compromis de cet ensemble est fixé entre 4000 et 10000. Dans le cadre de cette étude, il a été fixé à 5000.

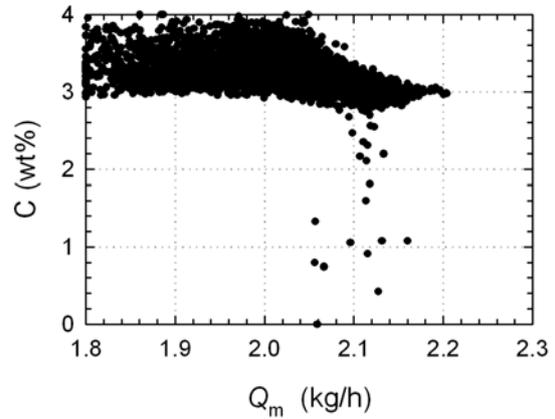
Les trois critères sont calculés pour chaque vecteur de conditions opératoires à l'aide des modèles de prédiction précédemment établis. La zone de Pareto est donc un ensemble de 5000 conditions opératoires formées chacune de trois grandeurs : la vitesse de rotation des vis, le débit de polymère et la concentration du CO_2 (espace à trois dimensions). À chaque condition opératoire correspond un ensemble de valeurs des critères formant un compromis dans l'espace des critères. Comme défini dans la relation 6.3, l'ensemble des compromis est formé de 5000 points dans l'espace des critères à trois dimensions. Les zones et fronts de Pareto ont été déterminés pour les deux configurations étudiées dans ce chapitre : profil de vis n° 14 sans et avec mélangeur statique.

• Profil n° 14

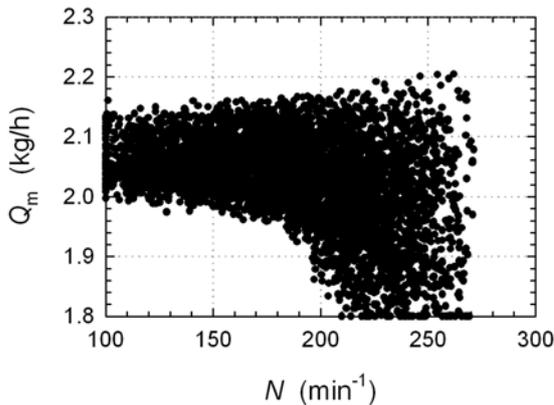
La figure 6.4(a) montre la zone de Pareto obtenue. Pour plus de clarté, les figures 6.4(b), 6.4(c) et 6.4(d) représentent les projections sur des plans bidimensionnels des différentes conditions opératoires. Pour la concentration du CO_2 , C , la zone de Pareto est assez fine et définie surtout pour des valeurs de C comprises entre 3 et 4 wt%. En ce qui concerne les deux autres grandeurs, la zone de Pareto est étendue et constitue presque tout l'ensemble de recherche.



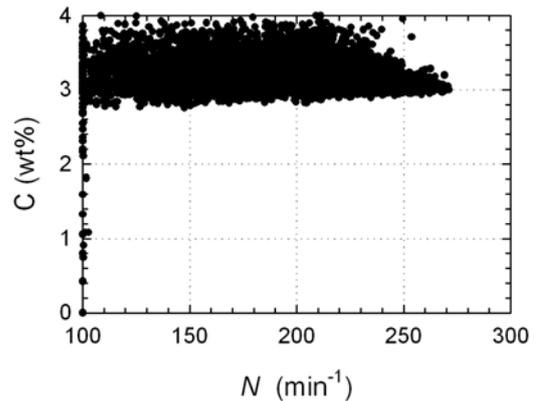
(a) Vue tridimensionnelle de la zone de Pareto obtenue



(b) Titre massique du CO₂ en fonction du débit de polymère



(c) Débit de polymère en fonction de la vitesse de rotation des vis



(d) Titre massique du CO₂ en fonction de la vitesse de rotation des vis

Figure 6.4. Zone de Pareto (*profil n° 14*)

La figure 6.5 montre le front de Pareto obtenu pour ce profil de vis. Comme précédemment, la figure 6.5(a) représente une vue en trois dimensions du FP. Les trois autres figures sont les projections bidimensionnelles des critères que l'on cherche à optimiser. Comme l'on pouvait s'y attendre, un plus grand apport d'énergie conduit à une diminution de la densité de particules ainsi qu'à une augmentation de l'efficacité de mélange. Une bonne efficacité de mélange va également de pair avec une faible densité de particules.

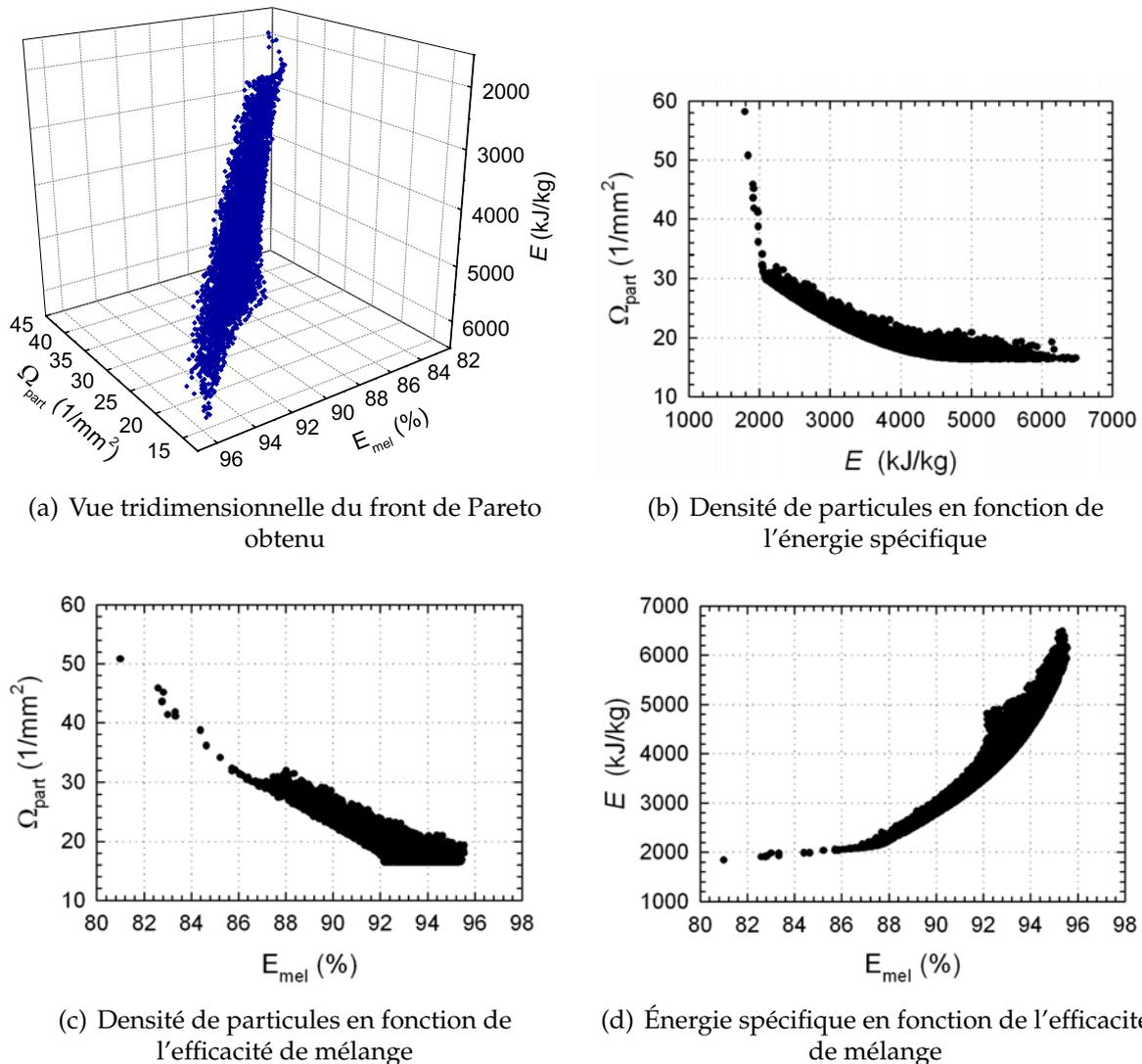


Figure 6.5. Front de Pareto (profil n° 14)

• Profil n° 14 avec mélangeur statique

Dans le cas du profil de vis n° 14 avec mélangeur statique, la zone de Pareto obtenue (figure 6.6) est totalement différente de celle évoquée ci-dessus. En effet, la zone est clairement délimitée en ce qui concerne la concentration du CO₂. En revanche, elle constitue tout l'ensemble de recherche pour la vitesse de rotation des vis et le débit de polymère. Ceci indique que les effets de certaines des conditions opératoires sont fortement atténués par la présence du mélangeur statique.

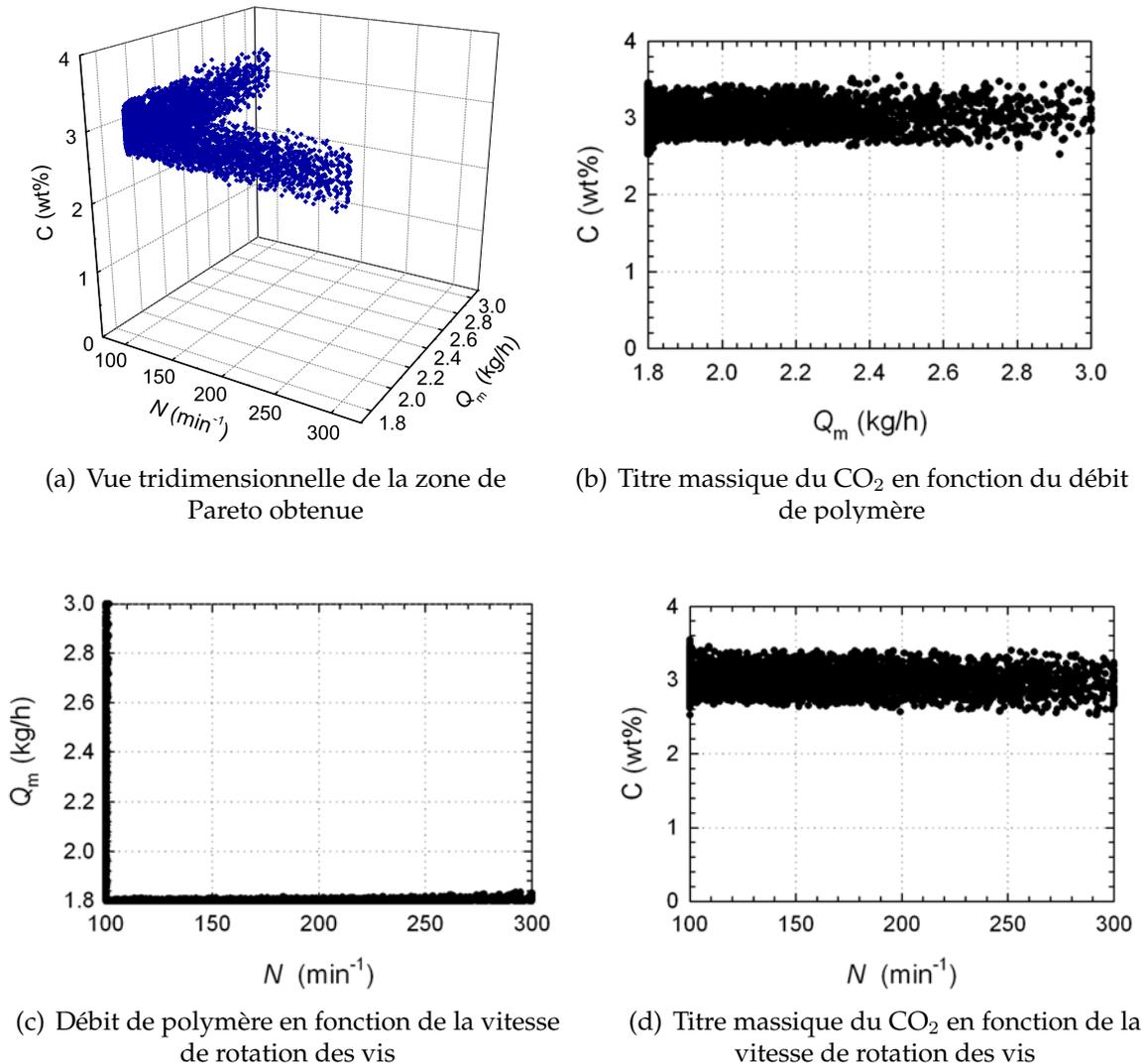
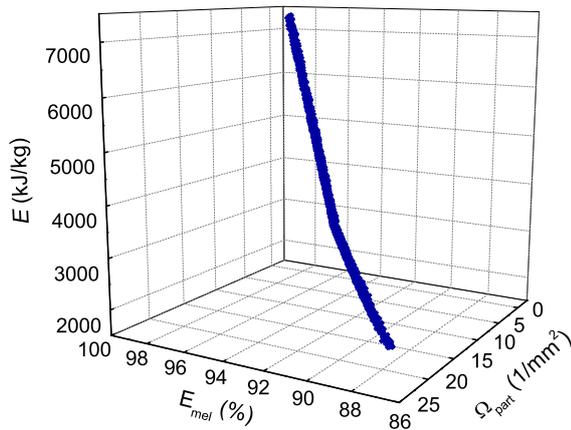
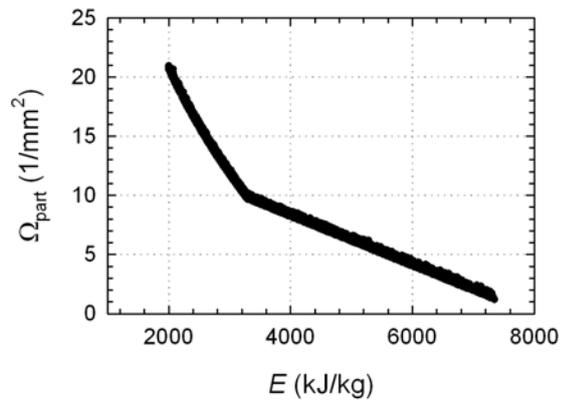


Figure 6.6. Zone de Pareto (profil n° 14 avec mélangeur statique)

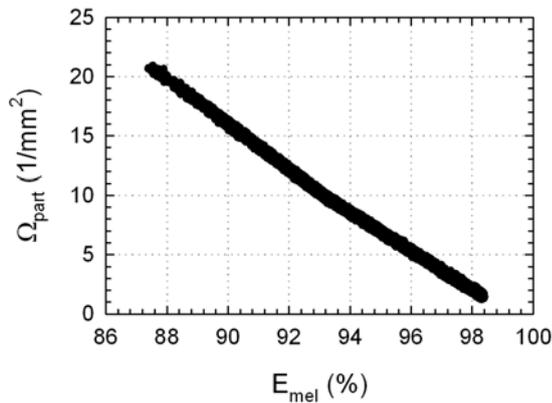
La figure 6.7 représente le front de Pareto obtenu ainsi que les projections bidimensionnelles des différents critères. Il se dégage clairement de ces figures des relations linéaires entre les critères. Ceci est encore une fois une indication de l'influence importante apportée par le mélangeur statique sur l'homogénéisation du PE5. Le caractère cisailant de ce mélangeur a eu pour effet de concentrer l'ensemble des compromis. Sur les figures 6.7(b) et 6.7(d) où l'énergie spécifique est représentée en abscisse, une rupture de pente peut être observée. En-dessous de dix particules par mm², une quantité d'énergie environ quatre fois plus importante sera nécessaire pour faire diminuer la densité de particules. Quant à l'efficacité de mélange, une amélioration de 1 % après 93 % demande trois fois plus d'énergie.



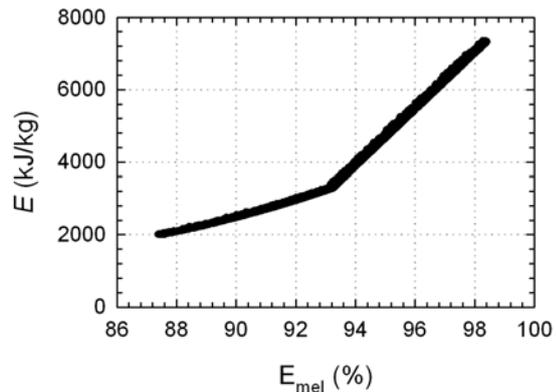
(a) vue tridimensionnelle du front de Pareto obtenu



(b) densité de particules en fonction de l'énergie spécifique



(c) densité de particules en fonction de l'efficacité de mélange



(d) énergie spécifique en fonction de l'efficacité de mélange

Figure 6.7. Front de Pareto (profil n° 14 avec mélangeur statique)

6.4 Aide à la décision

L'optimisation multicritère permet donc d'obtenir un ensemble de compromis acceptables. Pour l'instant, aucune préférence vis à vis de ces solutions n'a été envisagée. Cependant, il semble préférable, comme lors de toute procédure d'optimisation, de formuler un choix permettant d'isoler une meilleure solution. Pour cela, nous proposons d'utiliser la méthode d'agrégation partielle des bilans de flux développée par Roy (1978) et Brans et Vincke (1985) qui a été appliquée avec succès à des polymérisations par Massebeuf (2000). Le principe général de cette méthode d'agrégation partielle repose sur la comparaison deux à deux de toutes les solutions non dominées pour définir d'éventuels surclassements entre elles et répondre ainsi aux préférences et contraintes

fixées par un décideur. Son développement théorique s'articule sur les différents points explicités ci-dessous.

6.4.1 Définition des paramètres

Le point de départ de cette méthode est le calcul de la différence Δ_k des n critères pour chaque paire alternative $[i, j]$ (les m solutions sont indexées par un pointeur i ou j) et pour chaque critère f_k , dans le cas d'une minimisation :

$$\Delta_k[i, j] = f_k(j) - f_k(i) \quad \text{pour} \quad \begin{cases} i = 1, \dots, m \\ j = 1, \dots, m \\ k = 1, \dots, n \end{cases} \quad (6.10)$$

Lors de cette comparaison deux à deux des solutions potentielles, le décideur doit exprimer plusieurs paramètres pour définir ses préférences. Dans un premier temps, il doit définir des poids, w_k , relatifs à chaque critère f_k , ceci afin de décrire l'importance relative de chaque objectif, tels que :

$$\sum_{k=1}^n w_k = 1 \quad (6.11)$$

Le décideur doit également définir différents seuils pour chaque critère f_k : les seuils d'indifférence, q_k , de préférence, p_k et de veto, v_k . Chaque seuil a un rôle de bande passante (plus ou moins aiguë). Ainsi, le seuil d'indifférence est défini de telle sorte qu'aucune différenciation ne soit possible entre deux solutions plutôt favorables, le seuil de préférence marque la réelle préférence d'un point par rapport à un autre tandis que le seuil de veto intervient lorsqu'un point est trop mauvais par rapport à un autre pour le critère correspondant. Comme nous le verrons par la suite, se situer au-dessus du seuil de veto est éliminatoire pour le point en question. Les trois seuils doivent vérifier l'inégalité suivante :

$$0 \leq q_k \leq p_k \leq v_k \quad (6.12)$$

6.4.2 Indices de concordance et de discordance

Un indice de concordance global, $C[i, j]$, est déterminé pour chaque paire alternative $[i, j]$ (Roy, 1978) par :

$$C[i, j] = \sum_{k=1}^n w_k c_k[i, j] \quad (6.13)$$

L'indice de concordance local, $c_k[i, j]$, lors de la comparaison de deux points i et j est défini dans le cadre du critère f_k tel que :

$$c_k[i, j] = \begin{cases} 1 & \text{si } -\Delta_k[i, j] \leq q_k \\ \frac{\Delta_k[i, j] + p_k}{p_k - q_k} & \text{si } q_k < -\Delta_k[i, j] \leq p_k \\ 0 & \text{si } p_k < -\Delta_k[i, j] \end{cases} \quad (6.14)$$

Ainsi, si i est meilleur que j pour le critère k , l'indice de concordance local vaut 1. Si i est moins bon que j , mais pour une différence inférieure au seuil d'indifférence q_k , l'indice de concordance local vaut également 1. Mais, si i est moins bon que j , avec une différence franchissant le seuil de préférence p_k , l'indice de concordance local est nul. Entre ces deux seuils, une approximation linéaire est utilisée pour favoriser une zone transitoire entre ces deux états de l'indice. La figure 6.8 illustre ce propos :

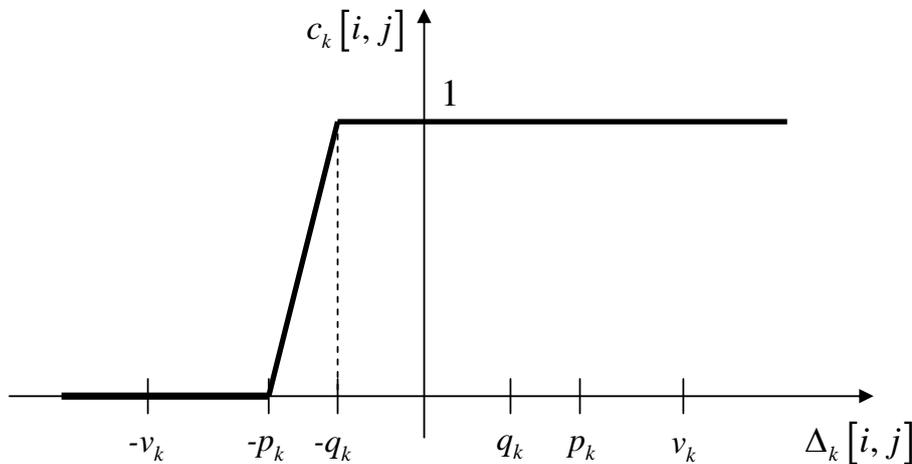


Figure 6.8. Représentation graphique de l'indice de concordance local, $c_k[i, j]$, en fonction de la différence des critères, $\Delta_k[i, j]$

C est appelé indice de concordance car il détermine dans quelle mesure tous les critères vont dans le même sens.

L'indice de discordance, $D_k[i, j]$, est défini selon la même méthode (Roy, 1978), mais pour tenir compte d'une valeur très faible d'un critère. Ainsi, un point dont la différence (en termes de critères) avec un autre est supérieure au seuil de veto est déclassé en utilisant la relation suivante :

$$D_k[i, j] = \begin{cases} 0 & \text{si } -\Delta_k[i, j] \leq p_k \\ \frac{\Delta_k[i, j] - p_k}{v_k - p_k} & \text{si } p_k < -\Delta_k[i, j] \leq v_k \\ 1 & \text{si } v_k < -\Delta_k[i, j] \end{cases} \quad (6.15)$$

Une discordance $D_k[i, j]$ maximale est donc obtenue lorsque la différence entre deux critères $f_k(i)$ et $f_k(j)$ est supérieure au seuil de veto. Sinon, lorsque cette différence est inférieure au seuil de préférence p_k , l'indice de discordance est nul. Entre ces deux seuils, une approximation linéaire est, une nouvelle fois, utilisée (figure 6.9).

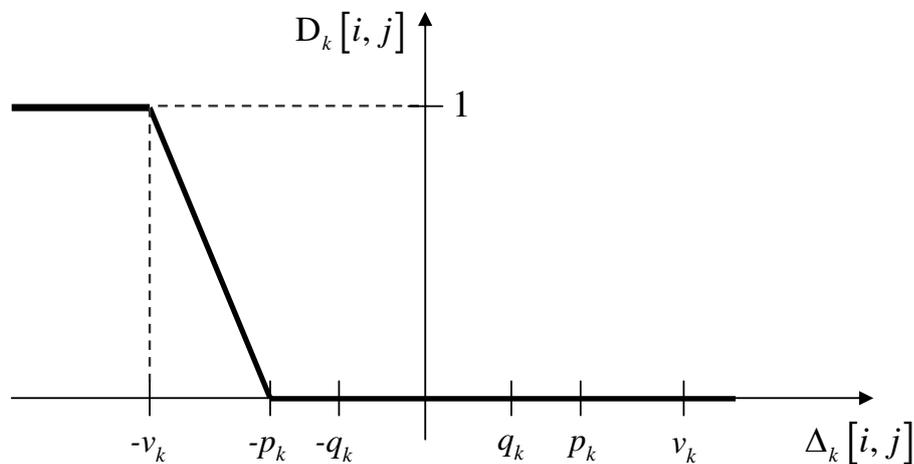


Figure 6.9. Représentation graphique de l'indice de discordance local, $D_k[i, j]$, en fonction de la différence des critères, $\Delta_k[i, j]$

Ainsi, D_k détermine dans quelle mesure le critère k va fortement dans un sens contraire aux autres critères.

Ces expressions peuvent être généralisées au cas de la maximisation en utilisant les formules symétriques à celles énoncées ci-dessus ou en minimisant l'opposé du critère en question.

6.4.3 Degrés de surclassement et bilans de flux

Les indices de concordance et de discordance sont utilisés lors du calcul des degrés de surclassement, $\sigma[i, j]$ (Rousseau et Martel, 1994) :

$$\sigma[i, j] = C[i, j] \prod_{k=1}^n [1 - (D_k[i, j])^3] \quad (6.16)$$

Suivant cette expression, le point i surclasse d'autant plus le point j , que son degré de surclassement est proche de 1. Par contre, si le point i est meilleur que le point j pour la plupart des critères, mais est bien plus mauvais pour un seul critère, son degré de surclassement sera proche de zéro en raison de l'utilisation de l'indice de discordance (la valeur nulle est obtenue lorsque le seuil de veto est franchi). La forme cubique permet d'atténuer cet effet de contrainte en considérant que, juste avant le seuil de veto, la discordance n'est pas très élevée.

A partir des degrés de surclassement, le flux sortant, σ_i^+ , et le flux entrant, σ_i^- , sont calculés pour chaque point i (Brans et Vincke, 1985) :

$$\sigma_i^+ = \sum_{j=1}^m \sigma[i, j] \quad (6.17)$$

$$\sigma_i^- = \sum_{j=1}^m \sigma[j, i] \quad (6.18)$$

Le flux sortant correspond à la manière dont le point i surclasse tous les points j alors que le flux entrant correspond à la manière dont le point i est surclassé par tous les points j . Finalement, la résultante de ce rapport de force est matérialisée par le bilan de flux, σ_i , pour chaque point i :

$$\sigma_i = \sigma_i^+ - \sigma_i^- \quad (6.19)$$

En définitive, le point qui a le plus grand bilan de flux est considéré comme la solution préférée par le décideur.

6.4.4 Application au procédé d'homogénéisation de PE bimodaux

• Définition des préférences

Le système d'aide à la décision par bilans de flux a été appliqué à l'ensemble des solutions non dominées obtenues dans la partie 6.3 de ce chapitre. La connaissance du procédé et de ses réponses permet à un décideur de proposer des poids et des seuils comme paramètres de l'algorithme d'analyse multicritère. À titre d'exemple, nous avons choisi les poids et seuils présentés dans le tableau 6.3. Ils correspondent à un choix particulier et respectivement à la procédure d'optimisation pour le profil de vis n° 14 et pour le profil de vis n° 14 avec mélangeur statique. Dans ce choix, l'accent a été porté sur l'efficacité de mélange (poids plus élevé) car nous cherchons avant tout à obtenir le produit présentant une morphologie la plus homogène possible. Cependant,

l'énergie spécifique est loin d'être négligée car elle représente un facteur important d'un point de vue économique. Il en ressort, que dans le classement des solutions potentielles, les conditions opératoires conduisant à une efficacité maximale sans pour autant utiliser trop d'énergie seront privilégiées.

Tableau 6.3. Définition des poids et des seuils de l'algorithme par bilan de flux

		Critère		
		E_{mel}	Ω_{part}	E
<i>Profil de vis n° 14</i>	Poids	0.4	0.3	0.3
	Seuil d'indifférence	2 %	5 mm ⁻²	500 kJ/kg
	Seuil de préférence	5 %	10 mm ⁻²	2000 kJ/kg
	Seuil de veto	8 %	15 mm ⁻²	2500 kJ/kg
<i>Profil de vis n° 14 avec mélangeur statique</i>	Poids	0.4	0.3	0.3
	Seuil d'indifférence	1 %	3 mm ⁻²	500 kJ/kg
	Seuil de préférence	4 %	5 mm ⁻²	2000 kJ/kg
	Seuil de veto	6 %	9 mm ⁻²	2500 kJ/kg

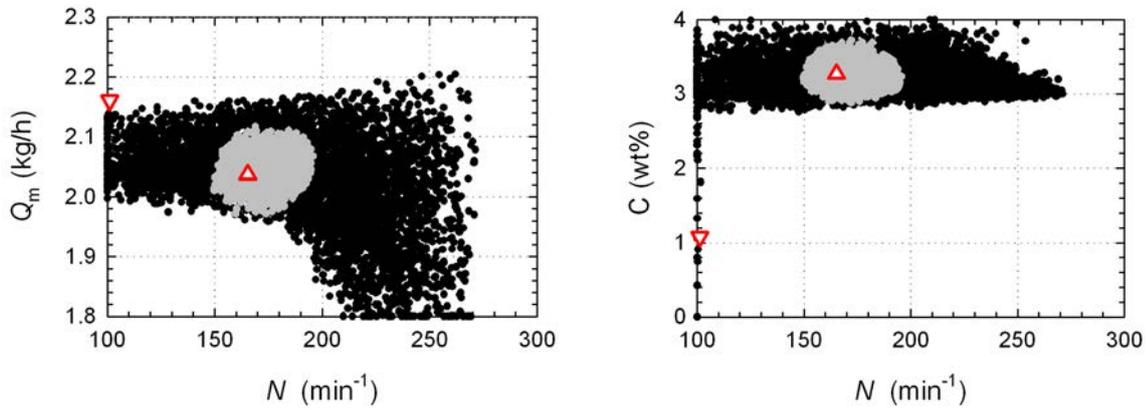
En raison de l'étroitesse du front de Pareto obtenu en présence du mélangeur statique (figure 6.7), les seuils ont été réduits par rapport au cas sans mélangeur statique.

• Résultats

Pour des raisons de lisibilité dans la présentation des résultats, la représentation tri-dimensionnelle du classement des solutions potentielles n'a pas été utilisée. Seules les projections selon deux variables ou deux critères sont représentées.

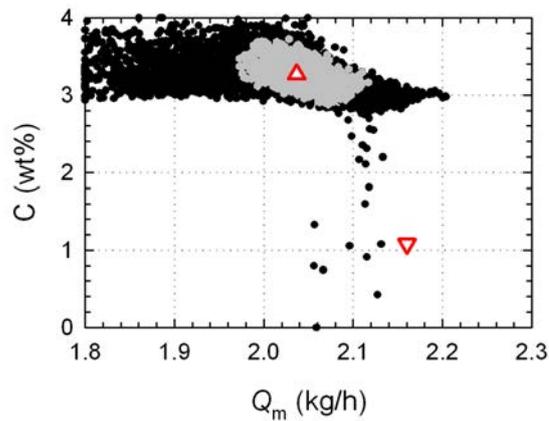
Sur chaque figure, les 5000 solutions initiales sont représentées ainsi que les 20 % meilleures obtenues à partir des poids et des seuils définis dans le tableau 6.3. La meilleure et la plus mauvaise solution sont également représentées respectivement par le symbole \triangle et le symbole ∇ . Les valeurs correspondants aux conditions opératoires préférées et les valeurs correspondantes des critères sont exposées dans le tableau 6.4 (cf § 6.4.5).

Profil n° 14 Le classement des solutions est indiqué dans la figure 6.10 dans l'espace des variables.



(a) Débit de polymère en fonction de la vitesse de rotation des vis

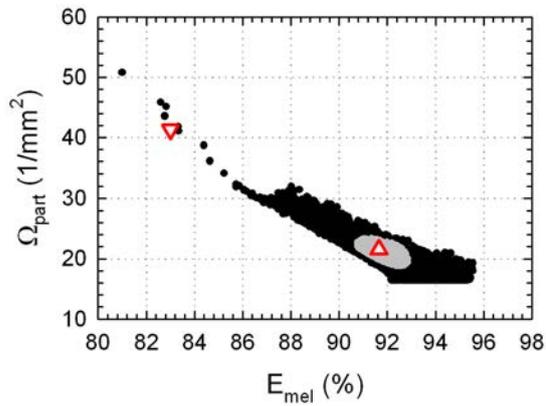
(b) Titre massique du CO₂ en fonction de la vitesse de rotation des vis



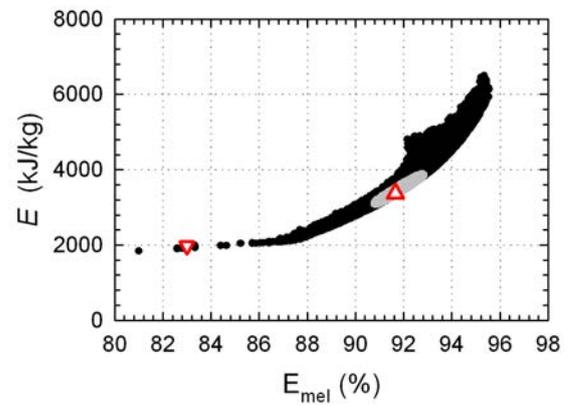
(c) Titre massique du CO₂ en fonction du débit de polymère

Figure 6.10. Classement de la zone de Pareto (*profil n° 14*) – 20 % meilleure (\bullet), meilleure (Δ) et plus mauvaise (∇) solutions de la zone de Pareto obtenue

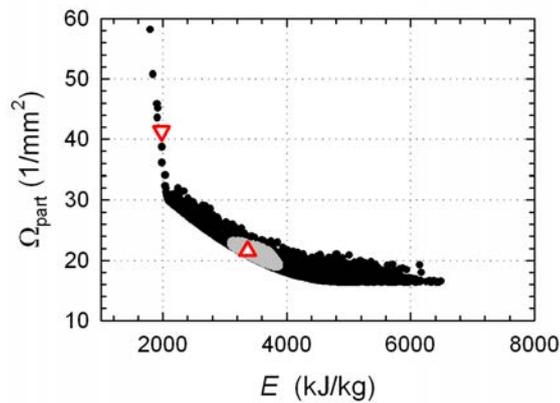
La figure 6.11 montre le classement des 5000 solutions dans l'espace des critères pour la configuration du profil de vis n° 14.



(a) Densité de particules en fonction de l'efficacité de mélange



(b) Énergie spécifique en fonction de l'efficacité de mélange



(c) Densité de particules en fonction de l'énergie spécifique

Figure 6.11. Classement du front de Pareto (*profil n° 14*) – 20 % meilleure (●), meilleure (△) et plus mauvaise (▽) solutions du front de Pareto obtenu

Profil de vis n° 14 avec mélangeur statique La figure 6.12 montre dans ce cas le classement de la zone de Pareto et notamment les 20 % meilleurs points ainsi que la meilleure et la plus mauvaise solution envisageables pour les poids et seuils définis dans cette étude.

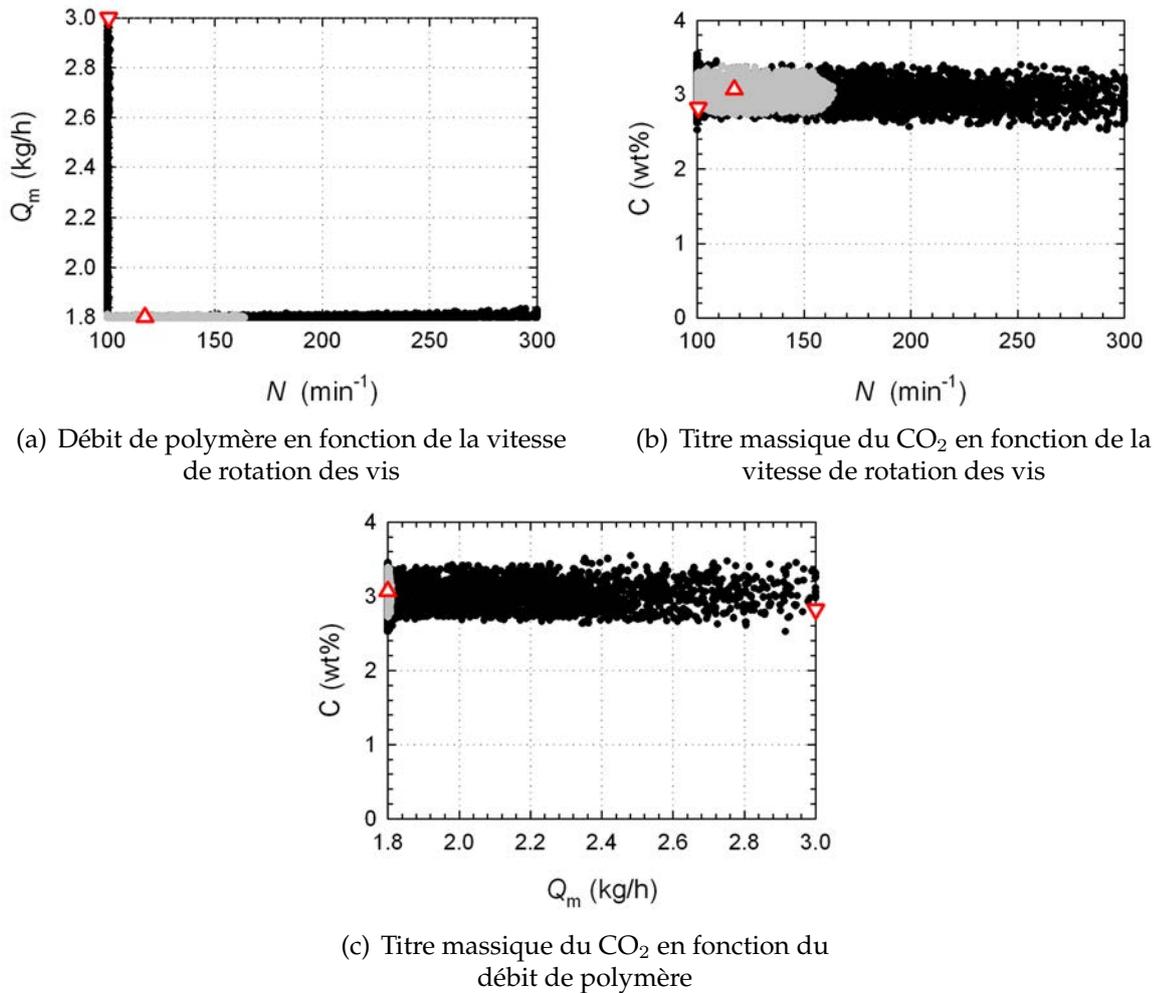
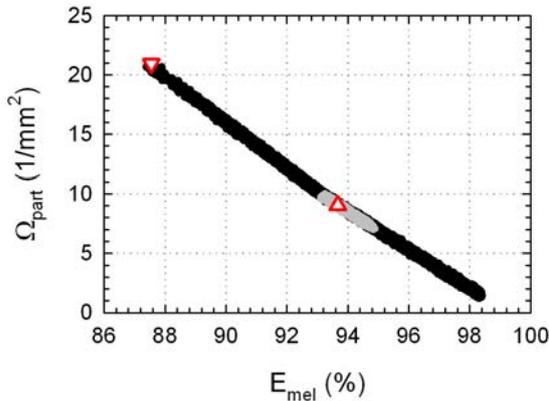
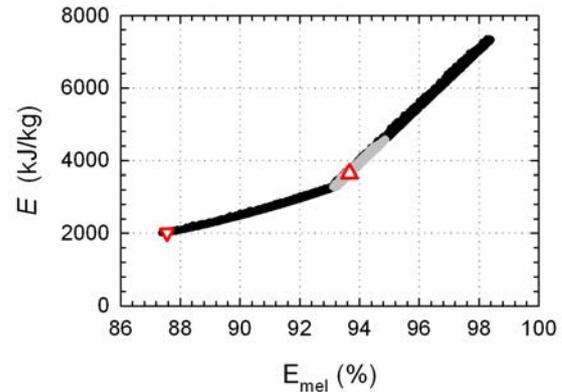


Figure 6.12. Classement de la zone de Pareto (*profil n° 14 avec mélangeur statique*) – 20 % meilleure (●), meilleure (△) et plus mauvaise (▽) solutions de la zone de Pareto obtenue

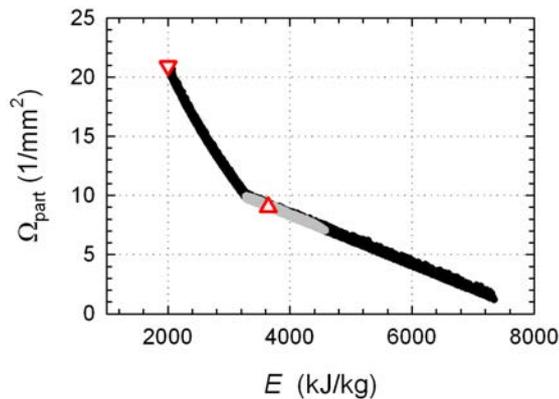
Le classement des solutions potentielles dans l'espace des critères est exposé dans la figure 6.13. Y figurent également les 20 % meilleures solutions ainsi que les meilleur et plus mauvais points.



(a) Densité de particules en fonction de l'efficacité de mélange



(b) Énergie spécifique en fonction de l'efficacité de mélange



(c) Densité de particules en fonction de l'énergie spécifique

Figure 6.13. Classement du front de Pareto (*profil n° 14 avec mélangeur statique*) – 20 % meilleure (\bullet), meilleure (\triangle) et plus mauvaise (∇) solutions du front de Pareto obtenu

6.4.5 Recommandations

Compte tenu des préférences indiquées dans le tableau 6.3, les valeurs des conditions opératoires et des critères correspondants aux meilleure et plus mauvaise solutions sont présentées dans le tableau 6.4. Ces recommandations sont effectuées pour un procédé utilisant le profil de vis n° 14 sans et avec mélangeur statique. Quand on parle

de plus mauvaise solution, cela s'entend au sens des préférences du décideur dans la zone de Pareto. Il est évident que tous les points situés en dehors de cette zone de Pareto sont encore moins bons.

Tableau 6.4. Caractéristiques de la meilleure et de la plus mauvaise solution après classement

Solution	Conditions opératoires			Critères		
	N (min^{-1})	Q_m (kg/h)	C ($\text{wt}\%$)	E_{mel} ($\%$)	Ω_{part} ($1/\text{mm}^2$)	E (kJ/kg)
<i>Profil de vis n° 14</i>						
Préférée	165	2.04	3.27	91.65	21.58	3370
Plus mauvaise	101	2.16	1.08	83.00	41.32	1978
<i>Profil de vis n° 14 avec mélangeur statique</i>						
Préférée	117	1.80	3.07	93.67	9.02	3644
Plus mauvaise	101	3.00	2.82	87.55	20.93	2007

Dans le cas du profil de vis n° 14, la plus mauvaise solution n'exige pas beaucoup d'énergie et par conséquent, une vitesse de rotation faible. Pour la solution préférée, une légère augmentation de N conduit à une dépense énergétique plus importante mais permet alors de diviser par deux la densité de particules et de dépasser les 90 % d'efficacité de mélange. Avec le mélangeur statique, à vitesse de rotation des vis égale à celle du cas sans mélangeur, la densité de particules est cette fois-ci égale à la densité obtenue pour la solution préférée sans mélangeur et ceci pour un débit plus élevé. Enfin, pour une faible augmentation de N qui entraîne une hausse conséquente de l'énergie spécifique, on peut réduire la densité de particules à moins de 10 par mm^2 . L'efficacité de mélange atteint alors 94 %.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, une analyse multicritère du procédé a été proposée. Elle a été menée en deux étapes. Dans un premier temps, une procédure d'optimisation multicritère capable de tenir compte simultanément de plusieurs objectifs a été développée. La méthodologie est basée sur le concept de domination et l'utilisation d'un algorithme évolutionnaire afin d'obtenir une zone d'intérêt. La procédure est directement couplée aux modèles de comportement développés précédemment. Les propriétés modélisées dans le chapitre 5 ont alors été définies comme des critères à optimiser. Nous avons obtenu une zone optimale multicritère au sens de Pareto pour chaque configuration d'extrudeuse étudiée.

La deuxième phase de l'analyse multicritère a été conduite en développant un système d'aide à la décision avec pour objectif de dégager la meilleure solution parmi l'ensemble de compromis acceptables déterminé dans la première étape. Ceci a permis, compte tenu de préférences prédéfinies, de présenter des recommandations concernant les conditions opératoires pour l'homogénéisation optimale de PE bimodaux tout en tenant compte du coût énergétique que représente l'opération.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce qui ne me tue pas, me rend plus fort

Friedrich NIETZSCHE

Ces travaux de recherche avaient pour objectif d'étudier un procédé d'homogénéisation de polyéthylènes à distribution bimodale des masses molaires par extrusion en conditions supercritiques. Il s'agissait plus particulièrement, après la mise au point d'un dispositif adapté d'injection de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'extrudeuse, d'évaluer l'apport du CO_2 supercritique (scCO_2) dans la dispersion complète des amas de haute masse molaire dans la phase continue.

Le chapitre 1 a permis, dans un premier temps de présenter les différents grades de polyéthylène et notamment ceux possédant une distribution bimodale des masses molaires. Des rappels sur leurs procédés de fabrication ont montré que ces produits nécessitent encore un étape d'extrusion adaptée pour l'homogénéisation des agglomérats de haute masse afin de développer au mieux leurs propriétés mécaniques. Un rappel succinct sur l'intérêt industriel des mélanges de polymères et les différentes méthodes de mélange a été réalisé, et plus particulièrement pour celles utilisant le procédé d'extrusion. Les quelques publications traitant des recherches sur l'homogénéisation de PE bimodaux ont montré que le facteur dominant est la viscosité du système considéré. Le potentiel des fluides supercritiques (FSC) a ensuite été présenté. Après une revue des propriétés des FSC, leurs principales applications aux polymères ont été décrites. De récentes études ont montré la possibilité de réduire de façon significative la viscosité d'un polymère en dissolvant le CO_2 supercritique dans celui-ci.

Le chapitre 2 a été dévolu à la présentation des matériaux, du montage expérimental et des principales techniques d'analyse utilisés. En particulier, la description de l'unité d'injection du dioxyde de carbone conçue et mise en place au laboratoire y est décrite de façon détaillée. La procédure utilisée pour mener l'analyse quantitative d'image a également été précisée. Des expériences préliminaires ayant servi à la mise au point du procédé et à s'assurer que les conditions supercritiques étaient atteintes sont aussi mentionnées.

Le chapitre 3 a été axé sur l'étude du comportement rhéologique des solutions de PE/ scCO_2 . Dans ce cadre, une filière capillaire a été conçue et adaptée à l'extrudeuse baxis afin de pouvoir y mesurer les pertes de charge. Cette mesure couplée celle du débit de polymère a permis d'estimer la viscosité du système. Au moyen d'une stratégie expérimentale adaptée, la réalisation du plan d'expériences a conduit au développement d'un modèle rendant compte du comportement pseudo-plastique du polyéthylène notamment en présence d'un fluide supercritique. Il a ainsi été clairement démon-

tré que l'adjonction de CO₂ dans l'extrudeuse permet une réduction significative de la viscosité du système dans le but d'homogénéiser plus facilement les deux fractions du PE bimodal.

Après l'évaluation de la contribution du CO₂ supercritique à la réduction de la viscosité du polyéthylène, une étude expérimentale complète a été réalisée.

Le chapitre 4 regroupe ainsi l'ensemble des résultats des expériences réalisées sur l'extrudeuse. Il décrit d'abord la procédure suivie lors de cette étude. Nous avons choisi d'étudier en deux temps le procédé d'homogénéisation de PE bimodaux : en premier lieu, différents produits pour une configuration de l'extrudeuse donnée qui a conduit ensuite à l'utilisation du PE métallocène pour étudier l'influence des conditions opératoires et de la configuration de l'extrudeuse sur l'homogénéité finale du matériau.

La première partie de l'étude expérimentale a tout d'abord montré qu'avec l'équipement du laboratoire et des conditions opératoires adaptées, une dispersion totale des amas de haute masse molaire a été réalisée pour le polyéthylène Ziegler-Natta. Ce résultat a pu être obtenu sans utiliser le fluide supercritique. Pour des débits de polymère plus importants, une première différence de morphologie entre les produits extrudés avec ou sans CO₂ a pu être mise en évidence. L'influence des paramètres du procédé sur l'homogénéisation d'un produit "difficile", un PE métallocène, a alors été étudiée. L'étude de l'effet de la longueur de la zone sous pression a montré qu'en fait une longueur plus petite permettait d'atteindre une meilleure homogénéisation du produit final.

En particulier, il a été montré que l'efficacité de mélange résultante dépend en partie de la quantité de CO₂ injectée mais principalement du temps de passage au sein de l'extrudeuse. Une stratégie expérimentale adaptée a alors été établie pour mener une étude comparative entre deux configurations entraînant un temps de passage différent : un mélangeur statique a été utilisé en complément dans l'un des cas. Dans cette configuration et sous certaines conditions, le produit a pu être homogénéisé à 98 %. Les résultats obtenus sont nettement meilleurs quand le CO₂ supercritique est utilisé. Le nombre de particules est diminué de manière significative mais les agglomérats restants sont ceux de grande taille (diamètre supérieur à 60 µm). Il convient néanmoins de rappeler que l'objectif de départ est la dispersion totale des amas de haute masse molaire. Cette étude expérimentale a donc permis d'améliorer sensiblement l'homogénéité des produits et de rendre compte également des limites du procédé.

Un critère très important en extrusion, car directement lié à un facteur économique, l'énergie spécifique ou énergie nécessaire à la production d'un kilogramme de produit, a été étudié. Une comparaison de l'efficacité de mélange en fonction de cette énergie a montré que le mélangeur statique présente un coût énergétique plus conséquent même si la dispersion est meilleure. Par contre, le CO₂ permet bien d'obtenir une meilleure efficacité de mélange à puissance consommée égale.

Ces considérations ont amené à envisager l'optimisation simultanée de l'ensemble des critères considérés et de dégager les conditions opératoires les mieux adaptées à une bonne dispersion avec une dépense énergétique moins importante. L'apport du génie

décisionnel à l'optimisation multicritère du procédé d'homogénéisation a permis de proposer une solution cohérente. À cette fin, la suite des recherches a été organisée en plusieurs étapes complémentaires.

La première étape a été basée sur la modélisation du procédé (chapitre 5). Les plans d'expériences du chapitre précédent ont été établis selon le critère de D-optimalité qui impose le choix à priori d'un modèle mathématique pour représenter les réponses aux différents paramètres du procédé. Les modèles développés prédisent l'évolution de l'efficacité de mélange, de la densité de particules et de l'énergie spécifique en fonction des conditions opératoires. L'identification des coefficients des différents modèles a été réalisée. Une évaluation de l'incertitude sur les coefficients montre que certains d'entre eux ont peu d'influence sur les résultats des modèles. Une réduction des coefficients de certains des modèles a alors été nécessaire avec, à chaque fois, une nouvelle estimation des incertitudes. Pour tous les modèles, les degrés de corrélation entre les coefficients ont été calculés et montrent globalement une faible corrélation. L'établissement des intervalles de confiance à 95 % permet d'affirmer que la qualité des modèles finaux établis est satisfaisante, ceux-ci représentant de façon très convenable les propriétés morphologiques du polymère ainsi que l'énergie spécifique. Les modèles ont ensuite été validés, en vérifiant, dans un premier temps que les résultats des expériences n'ayant pas servi à l'identification sont bien compris dans les intervalles de confiance. Cette validation a ensuite été confirmée en appliquant le test statistique de Fisher-Snedecor qui confirme que les erreurs résiduelles de validation sont du même ordre de grandeur que les erreurs résiduelles d'identification.

Le chapitre 6 décrit l'application d'une analyse multicritère à partir des modèles développés au chapitre 5. Celle-ci comporte deux phases : la première a consisté à éliminer les solutions ne satisfaisant pas les différents critères fixés. Aucune préférence *a priori* n'a été introduite dans cette étape. La procédure d'optimisation multicritère a été construite à partir d'un algorithme évolutionnaire pour déterminer la zone de Pareto. La seconde phase de l'analyse a permis de faire ressortir la meilleure solution, à partir d'éléments subjectifs donnés par un être humain. Des préférences ont alors été définies suivant la connaissance du procédé. Une technique par bilans de flux a permis de proposer un classement des solutions à partir de la définition de poids et de seuils pour chaque critère. Les outils du génie décisionnel ont permis d'apporter une information supplémentaire et plus approfondie dans l'optimisation multicritère du procédé. L'optimisation multicritère a éliminé ce qu'il ne faut pas faire et l'aide à la décision a proposé une solution considérée comme la meilleure. La solution finale a été donnée en termes de conditions opératoires pour homogénéiser le polyéthylène métallocène de la meilleure façon possible.

Ce travail n'est assurément pas une fin en soi et plusieurs aspects abordés pourraient encore être améliorés. Dans ce cadre, plusieurs axes et perspectives de recherche peuvent être proposés.

Deux études expérimentales supplémentaires pourraient, par exemple, être menées :

- Étude de l'influence du temps de passage sur les propriétés morphologiques,

- Utilisation d'un mélangeur favorisant le mélange élongationnel.

Le temps de contact entre le fluide supercritique et le polymère étant limité dans une extrudeuse, une mesure du temps de séjour en ligne et son utilisation comme facteur dans la modélisation permettrait une estimation plus complète de l'influence de chacun des paramètres du procédé.

Il a été montré dans cette étude que, pour des conditions opératoires et une configuration de l'extrudeuse adaptées, une nette amélioration de l'homogénéité du produit peut être obtenue à l'échelle du laboratoire. Ce travail a également montré les limites que présentent le procédé utilisé. Ainsi une transposition à une échelle supérieure pourrait permettre notamment d'augmenter les pressions.

L'intérêt du CO₂ supercritique dans l'extrusion de polyéthylènes pourrait aussi être évalué dans d'autres domaines que l'homogénéisation de produits à distribution bimodale des masses molaires :

- La réduction de la teneur en monomères et en solvants résiduels,
- Le contrôle de la morphologie de mélanges de polyoléfines à compatibilité limitée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ajji, A. et Utracki, L. A.** Interphase and compatibilization of polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 36(12) :1574–1585, 1996.
- Areerat, S., Nagata, T. et Oshima, M.** Measurement and prediction of LDPE/CO₂ solution viscosity. *Polymer Engineering and Science*, 42(11) :2234–2245, 2002.
- Arlie, J. P.** *Les Thermoplastiques de Grand Tonnage*, 2^e Éd. Éditions Technip, Paris, France, 1987.
- Bicking, F., Fonteix, C., Corriou, J.-P. et Marc, I.** Global optimization by artificial life : A new technique using genetic population evolution. *Recherche Opérationnelle/Operations Research*, 28(1) :23–36, 1994.
- Bird, R. B., Armstrong, R. C. et Hassager, O.** *Dynamics of Polymeric Liquids. Vol. 1 : Fluid Mechanics*, 2nd Ed. Wiley, New York, USA, 1987.
- Bourry, B. et Favis, B.** Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion. *Polymer*, 39(10) :1851–1856, 1998.
- Bowker, A. H. et Liebermann, G. J.** *Méthodes Statistiques de l'Ingénieur*. Dunod, Paris, France, 1965.
- Brans, J.-P. et Mareschal, B.** *Prométhée – Gaia : Une Méthodologie d'Aide à la Décision en Présence de Critères Multiples*. Ellipses, Paris, France, 2002.
- Brans, J. P. et Vincke, P.** A preference ranking organization method. *Management Science*, 31(6) :647–656, 1985.
- Chiou, J. S., Barlow, J. W. et Paul, D. R.** Plasticization of glassy polymers by CO₂. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(6) :2633–2642, 1985.
- Clifford, A. A.** Reactions in supercritical fluids. Dans **Kiran, E. et Levelt Sengers, J. M. H.**, éditeurs, *Supercritical Fluids : Fundamentals for Application*, pages 449–479. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas, 1994.
- DeSimone, J. M., Guan, Z. et Elsbernd, C. S.** Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide. *Science*, 257(5072) :945–947, 1992.
- Doolittle, A. K.** Studies in newtonian flow. II. Dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*, 22(12) :1471–1475, 1951.
- Dupire, M., Lindt, T. et Debras, G.** Improved processing of bimodal polymers. *European Patent #1 357 151*, 2003.
- Eckenrode, R. T.** Weighting multiple criteria. *Management Science*, 12(3) :180–192, 1965.

- Elkovitch, M. D.** *Supercritical fluid assisted polymer blending*. Thèse de doctorat, Ohio State University, Columbus, USA, 2001.
- Elkovitch, M. D., Lee, J. et Tomasko, D. L.** Effect of supercritical carbon dioxide on morphology development during polymer blending. *Polymer Engineering and Science*, 40(8) :1850–1861, 2000.
- Elkovitch, M. D., Tomasko, D. L. et Lee, L. J.** Supercritical carbon dioxide assisted blending of polystyrene and poly(methyl methacrylate). *Polymer Engineering and Science*, 39(10) :2075–2084, 1999.
- Elkovitch, M. D., Lee, L. J. et Tomasko, D. L.** Effect of supercritical carbon dioxide on PMMA/rubber and polystyrene/rubber blending : Viscosity ratio and phase inversion. *Polymer Engineering and Science*, 41(12) :2108–2125, 2001.
- Fisher, R. A.** *Statistical Methods for Research Workers, 14th Ed.* Oliver and Boyd, Edinburgh, UK, 1970.
- Flory, P. J.** Thermodynamics of high-polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, 9 (1) :660–661, 1941.
- Fonteix, C., Bicking, F., Perrin, E. et Marc, I.** Haploid and diploid algorithms, a new approach for global optimization : Compared performances. *International Journal of Systems Science*, 26(10) :1919–1933, 1995.
- Fonteix, C., Massebeuf, S., Pla, F. et Kiss, L. N.** Multicriteria optimization of an emulsion polymerization process. *European Journal of Operational Research*, 153(2) :350–359, 2004.
- Garg, A., Gulari, E. et Manke, C. W.** Thermodynamics of polymer melts swollen with supercritical gases. *Macromolecules*, 27(20) :5643–5653, 1994.
- Gendron, R. et Daigneault, L. E.** Continuous extrusion of microcellular polycarbonate. *Polymer Engineering and Science*, 43(7) :1361–1377, 2003.
- Gerhardt, L. J., Manke, C. W. et Gulari, E.** Rheology of polydimethylsiloxane swollen with supercritical carbon dioxide. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 35(3) :523–534, 1997.
- Ginsburger, E.** *Définition et mise au point d'une méthodologie pour l'extrapolation de procédé de copolymérisation en émulsion*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2001.
- Goel, S. K. et Beckman, E. J.** Plasticization of poly(methyl methacrylate) (PMMA) networks by supercritical carbon dioxide. *Polymer*, 34(7) :1410–1417, 1993.
- Goupy, J.** *Plans d'Expérience pour Surfaces de Réponse*. Dunod, Paris, France, 1999.
- Grace, H. P.** Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3-6) :225–277, 1982.

-
- Greco, S., Matarazzo, B. et Slowinski, R.** Rough sets theory for multicriteria decision analysis. *European Journal of Operational Research*, 129(1) :1–47, 2001.
- Guan, Z., Combes, J. R., Menciloglu, Y. Z. et DeSimone, J. M.** Homogeneous free radical polymerization in supercritical carbon dioxide : 2. Thermal decomposition of 2,2'-azobis(isbutyronitrile). *Macromolecules*, 26(11) :2663–2669, 1993.
- Hannay, J. B. et Hogarth, J.** On the solubility of solids in gases. *Proceedings of the Royal Society of London*, 29(1) :324–326, 1879.
- Hayes, H. J. et McCarthy, T. J.** Maleation of polyolefins using supercritical carbon dioxide. *Polymer Preprints*, 38(2) :426–427, 1997.
- Hayes, H. J. et McCarthy, T. J.** Maleation of poly(4-methyl-1-pentene) using supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, 31(15) :4813–4819, 1998.
- Hermann, H. et Rath, D.** Method and apparatus for removing impurities from plastics. *German Patent #384 293*, 1988.
- Hoppe, S., Schrauwen, C., Fonteix, C. et Pla, F.** Experimental study of maleic anhydride grafting on polypropylene by reactive extrusion under supercritical conditions. *DECHEMA Monographs*, 138 :123–130, 2004.
- Huggins, M. L.** Solutions of long-chain compounds. *Journal of Chemical Physics*, 9(1) : 440, 1941.
- Kaminsky, W.** Polyolefins. Dans **Kricheldorf, H. R.**, éditeur, *Handbook of Polymer Synthesis – Part A*, pages 1–76. Marcel Dekker, New York, USA, 1992.
- Kendall, J. L., Canelas, D. A., Young, J. L. et DeSimone, J. M.** Polymerizations in supercritical carbon dioxide. *Chemical Reviews*, 99(2) :543–563, 1999.
- Kimura, M., Saeki, T. et Suzuki, M.** Removal of low molecular weight components from polyesters. *Japanese Patent #03 217 422*, 1991.
- Kiran, E.** Polymerization and polymer modifications in near- and supercritical fluids. Dans *Proceedings of the 1st International High Pressure Chemical Engineering Conference*, volume 1, pages 3–12, Karlsruhe, Allemagne, 1999.
- Knudsen, J. G., Hottel, H. C., Sarofim, A. F., Wankat, P. C. et Knaebel, K. S.** Heat and mass transfer, section 5. Dans **Perry, R. H., Green, D. W. et Maloney, J. O.**, éditeurs, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Ed.*, pages 1–79. McGraw-Hill, New York, USA, 1997.
- Knuuttila, H., Lehtinen, A. et Nummila-Pakarinen, A.** Advanced polyethylene technologies – Controlled material properties. *Advances in Polymer Science*, 169 :13–27, 2004.
- Kokturk, G. et Howdle, S. M.** Supercritical fluids : New solvents for polymer synthesis and polymer processing. *DECHEMA Monographien*, 137(1) :79–98, 2001.

- Krukonis, V. J.** Processing of polymers with supercritical fluids. *Polymer News*, 11(1) : 7–16, 1985.
- Krupinski, S. et McQueen, J. T.** Devolatilization of polymers or polymer blends by injecting a supercritical fluid at polymer melting temperature. *European Patent #0798 314*, 1997.
- Kwag, C., Manke, C. W. et Gulari, E.** Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 37(19) :2771–2781, 1999.
- Lee, J. K. et Han, C. D.** Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. *Polymer*, 41(5) :1799–1815, 2000.
- Lee, M.** *Extrusion of Polymers and Polymer Blends with Supercritical Carbon Dioxide*. Thèse de doctorat, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2000.
- Lee, M., Park, C. B. et Tzoganakis, C.** Measurements and modeling of PS/supercritical carbon dioxide solution viscosities. *Polymer Engineering and Science*, 39(1) :99–109, 1999.
- Lee, M., Tzoganakis, C. et Park, C. B.** Extrusion of PE/PS blends with supercritical CO₂. *Polymer Engineering and Science*, 38(7) :1112–1120, 1998.
- Luciani, A. et Utracki, L. A.** The extensional flow mixer, EFM. *International Polymer Processing*, 11(4) :299–309, 1996.
- Machado, A. V., Covas, J. A. et Van Duin, M.** Evolution of morphology and chemical conversion along the screw in a corotating twin-screw extruder. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(1) :135–141, 1999.
- Macosko, C. W.** *Rheology – Principles, Measurements, and Applications*. VCH, New York, USA, 1994.
- Maréchal, P.** Producing bimodal polyethylene resins for pipes and films. *European Patent #1 195 388*, 2002.
- Martini-Vvedensky, J. E., Suh, N. P. et Waldman, F. A.** Microcellular closed cell foams and their method of manufacture. *US Patent #4 473 665*, 1984.
- Massebeuf, S.** *Optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation et de copolymérisation en émulsion*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2000.
- McHugh, M. A. et Krukonis, V. J.** *Supercritical Fluid Extraction : Principles and Practices*, 2nd Ed. Butterworth-Heinemann, Boston, USA, 1994.
- Meller, M., Luciani, A. et Manson, J.-A. E.** Mixing homologous high viscosity ratio polymer blends in converging flow. *International Polymer Processing*, 14(3) :221–227, 1999.
- Nguyen, X. Q. et Utracki, L. A.** Extensional flow mixer. *US Patent #5 451 106*, 1995.

-
- Nieuwoudt, I., Crause, C. et du Rand, M.** Oligomer fractionation with supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 24(1) :47–55, 2002.
- Oh, J.-H. et Lindt, J. T.** A novel couette viscometer for polymer solutions in supercritical fluids. Dans *Proceedings of the SPE ANTEC '02*, volume 60, pages 1920–1923, San Francisco, USA, 2002.
- Pareto, V.** *Cours d'Économie Politique*. Rouge, Lausanne, Suisse, 1896.
- Park, C. B. et Suh, N. P.** Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element. *Polymer Engineering and Science*, 36(1) :34–48, 1996.
- Piernot, O.** *Étude d'un procédé de dévolatilisation de traces d'anhydride maléique au sein d'une matrice polypropylène à l'aide d'une extrudeuse baxis*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2002.
- Plochocki, A., Dagli, S. et Andrews, R.** The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer : Effects of industrial mixing processes and of coalescence. *Polymer Engineering and Science*, 30(12) :741–752, 1990.
- Pukelsheim, F.** *Optimal Design of Experiments*. Wiley, New York, USA, 1993.
- Rabinowitsch, B.** The viscosity and elasticity of sols. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 145(A) :1–26, 1929.
- Raju, K. S. et Pillai, C. R. S.** Multicriterion decision making in performance evaluation of an irrigation system. *European Journal of Operational Research*, 112(3) :479–488, 1999.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. et Polig, B. E.** *The Properties of Liquids and Gases*, 4th Ed. McGraw-Hill, New York, USA, 1987.
- Rische, T., Burkhardt, U., Stephan, M. et Heidemeyer, P.** Method to evaluate the homogenization of bimodal polyethylene in a co-rotating twin screw extruder. Dans **Pourdeyhimi, B.**, éditeur, *Imaging and Image Analysis Applications for Plastics*, pages 53–58. Plastics Design Library, Norwich, USA, 1999.
- Rizvi, S. S. H., Mulvaney, S. J. et Sokhey, A. S.** The combined application of supercritical fluid and extrusion technology. *Trends in Food Science & Technology*, 6(7) :232–240, 1995.
- Roby, M. S. et Totakura, N.** Purification of bioabsorbable polymers using supercritical fluid extraction. *US Patent #5 478 921*, 1995.
- Rodgers, P. A.** Pressure-volume-temperature relationships for polymeric liquids : A review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 48(6) :1061–1080, 1993.
- Rousseau, A. et Martel, J. M.** Environmental assessment of an electric transmission line project : A MCDM method. Dans **Paruccini, M.**, éditeur, *Applying Multiple Criteria Aid for Decision to Environmental Management*, pages 163–165. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas, 1994.

- Roy, B.** Électre III : Algorithme de surclassement basé sur une représentation floue des préférences en présence de critères multiples. *Cahier du CERO*, 20(1) :43–24, 1978.
- Roy, B. et Bouyssou, D.** *Aide Multicritère à la Décision : Méthodes et Cas*. Economica, Paris, France, 1993.
- Royer, J. R., Gay, Y. J., DeSimone, J. M. et Khan, S. A.** High-pressure rheology of polystyrene melts plasticized with CO₂ : Experimental measurement and predictive scaling relationships. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 38(23) : 3168–3180, 2000.
- Saaty, T. L.** Rank from comparisons and from ratings in the analytic hierarchy / network process. *European Journal of Operational Research*, 168(2) :557–570, 2006.
- Sanchez, I. C. et Lacombe, R. H.** An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids. *Journal of Physical Chemistry*, 80(21) :2352–2362, 1976a.
- Sanchez, I. C. et Lacombe, R. H.** Statistical thermodynamics of fluid mixtures. *Journal of Physical Chemistry*, 80(23) :2568–2580, 1976b.
- Scheirs, J., Böhm, L. L., Boot, J. C. et Leever, P. S.** PE100 resins for pipe applications : Continuing the development into the 21st century. *Trends in Polymer Science*, 4(12) : 408–415, 1996.
- Scholsky, K. M.** Process polymers with supercritical fluids. *Chemtech*, pages 750–757, 1987.
- Scott, C. E. et Macosko, C. W.** Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending. *Polymer Bulletin*, 26(3) :341–348, 1991.
- Shieh, Y.-T., Su, J.-H., Manivannan, G., Lee, P. H. C., Sawan, S. P. et Spall, W. D.** Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. I. Crystalline polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(4) :695–705, 1996a.
- Shieh, Y.-T., Su, J.-H., Manivannan, G., Lee, P. H. C., Sawan, S. P. et Spall, W. D.** Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. II. Amorphous polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(4) :707–717, 1996b.
- Snedecor, G. W. et Cochran, W. G.** *Statistical Methods*, 8th Ed. Iowa State University Press, Ames, USA, 1989.
- Sundararaj, U., Macosko, C. et Rolando, R.** Morphology development in polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 32(24) :1814–1823, 1992.
- Susaka, Y.** Mixing device. *US Patent #4 334 783*, 1982.
- Thibault, J., Lanouette, R., Fonteix, C. et Kiss, L. N.** Multicriteria optimization of a high yield pulping process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(5) :897–902, 2002.

-
- Thibault, J., Taylor, D., Yanofsky, C., Lanouette, R., Fonteix, C. et Zaras, K.** Multicriteria optimization of a high yield pulping process with rough sets. *Chemical Engineering Science*, 58(1) :203–213, 2003.
- Ute, K., Miyatake, N. et Hatada, K.** Glass transition temperature and melting temperature of uniform isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate)s from 13mer to 50mer. *Polymer*, 36(7) :1415–1419, 1995.
- Utracki, L. A.** *Polymer Blends Handbook*. Kluwer, Amsterdam, Pays-Bas, 2002.
- Utracki, L. A. et Shi, Z. H.** Development of polymer blend morphology during compounding in a twin screw extruder. Part I : Droplet dispersion and coalescence - A Review. *Polymer Engineering and Science*, 32(24) :1824–1833, 1992.
- Van Krevelen, D. W.** *Properties of Polymers : Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 1976.
- Vergnes, B. et Chapet, M.** Procédés d'extrusion bivis. *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3653, 2001.
- Via, J. C., Braue, C. L. et Taylor, L. T.** Supercritical fluid fractionation of low molecular weight, high-density polyethylene wax using carbon dioxide, propane, and propane-modified carbon dioxide. *Analytical Chemistry*, 66(5) :603–609, 1994.
- Wadsworth, H. M., éditeur.** *Handbook of Statistical Methods*. McGraw-Hill, New York, USA, 1990.
- Walter, E. et Pronzato, L.** *Identification de Modèles Paramétriques à Partir de Données Expérimentales*. Masson, Paris, France, 1994.
- Watkins, J. J. et McCarthy, T. J.** Polymerization of styrene in supercritical CO₂-swollen poly(chlorotrifluoroethylene). *Macromolecules*, 28(12) :4067–4074, 1995.
- Wells, G. M.** *Handbook of Petrochemicals and Processes, 2nd Ed.* Ashgate, Aldershot, UK, 1999.
- Williams, M. L., Landel, R. F. et Ferry, J. D.** The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14) :3701–3707, 1955.
- Yager, R. R.** On ordered weighted averaging aggregation operators in multicriteria decision making. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, 18(1) :183–190, 1988.
- Yang, K., Lee, S.-H. et Oh, J.-M.** Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polymer Engineering and Science*, 39(9) :1667–1677, 1999.
- Yasuda, K., Armstrong, R. C. et Cohen, R. E.** Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. *Rheologica Acta*, 20(2) :163–178, 1981.

Yoshida, M. Removal of slightly volatile substances from thermoplastic resins. *Japanese Patent #11 292 921*, 1999.

Zusatz, B. *Contributions à la caractérisation en ligne de l'élaboration de mélanges de polymères réactifs dans une extrudeuse bivois.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2001.

ANNEXES

ANNEXE A

PROFILS DE VIS

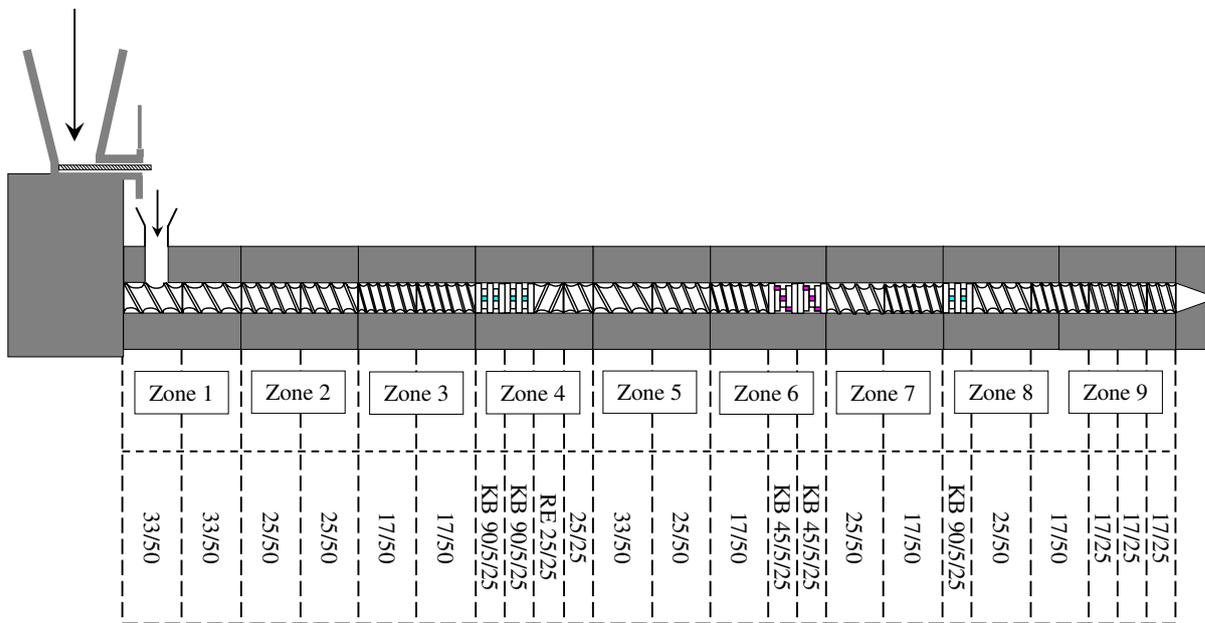


Figure A.1. Profil de vis n° 1

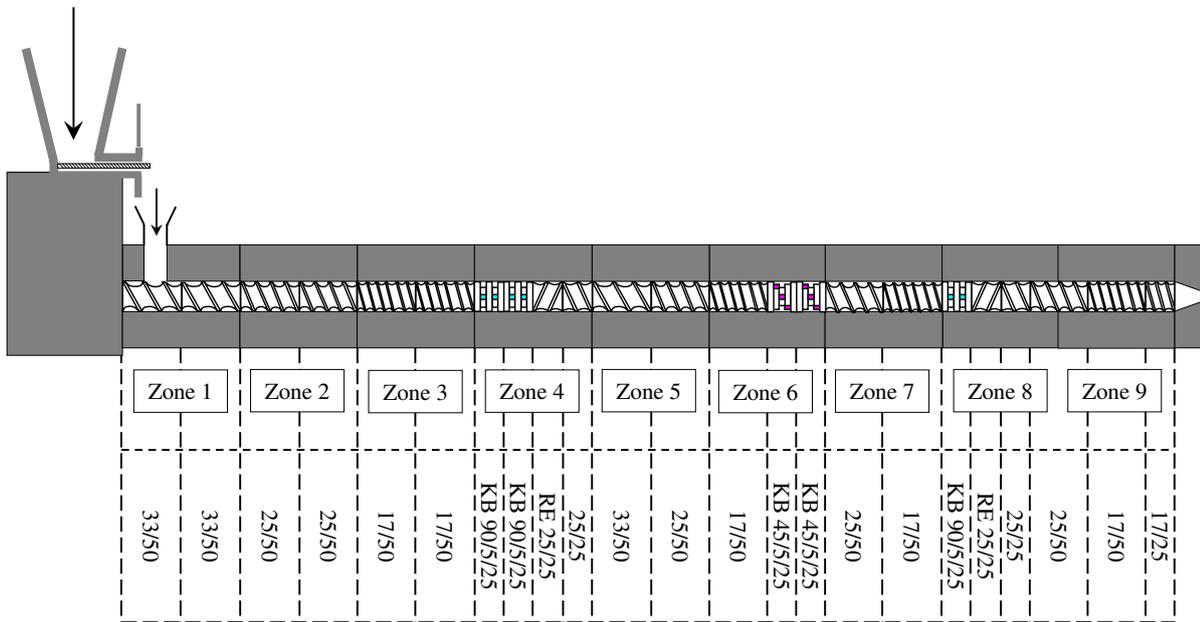


Figure A.2. Profil de vis n° 2

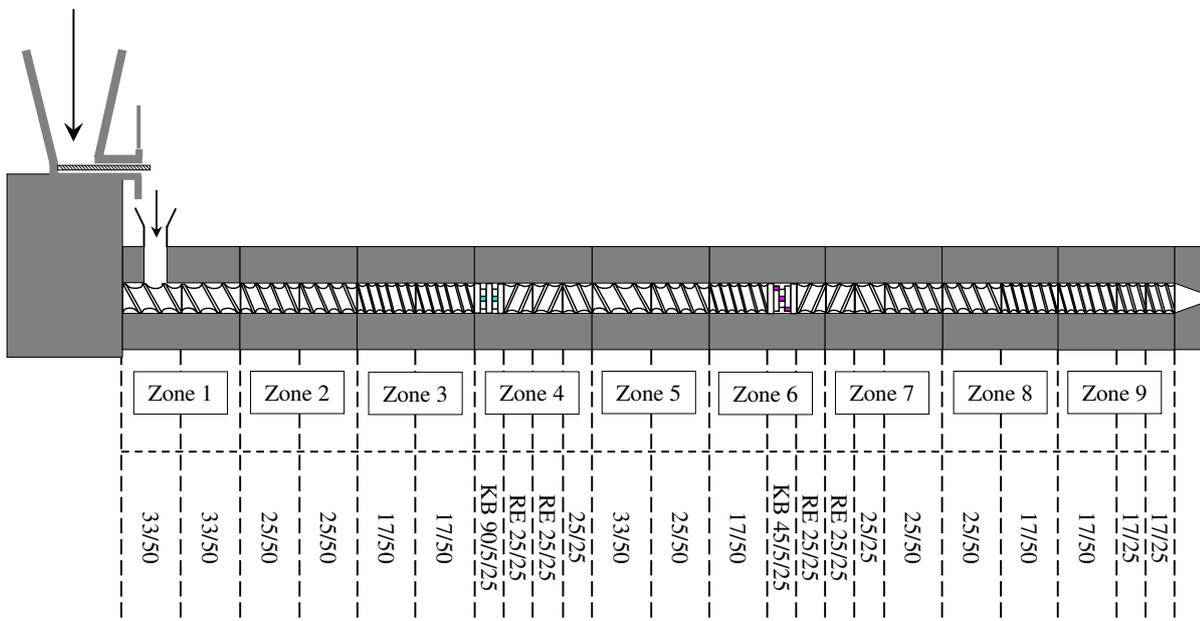


Figure A.3. Profil de vis n° 3

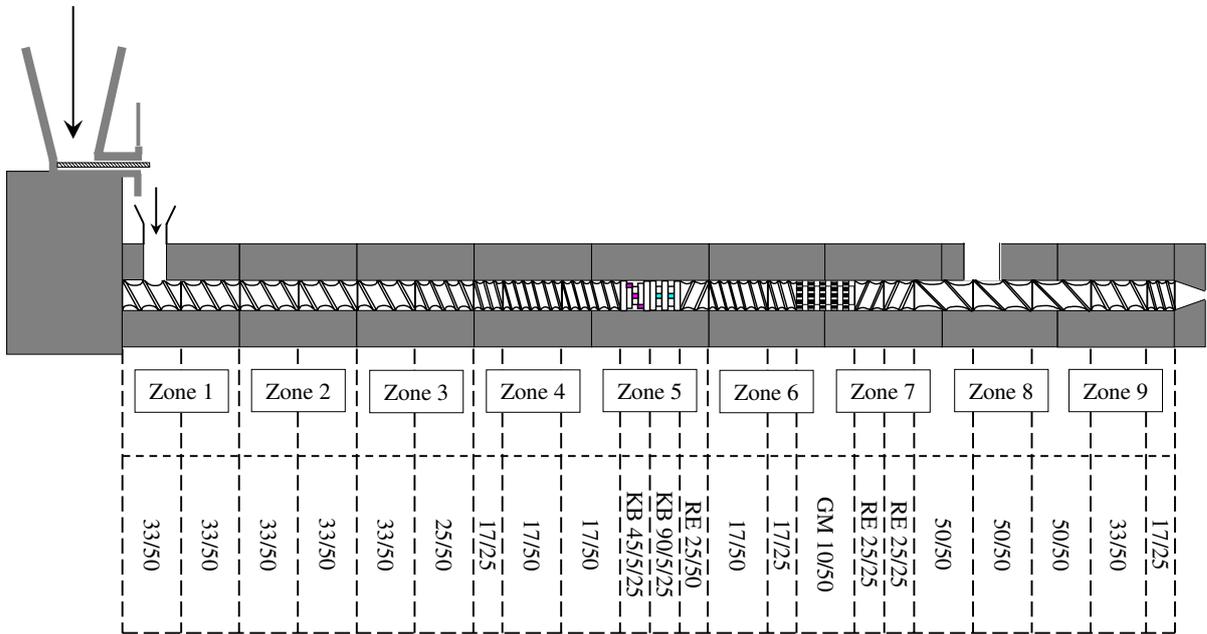


Figure A.4. Profil de vis n° 4

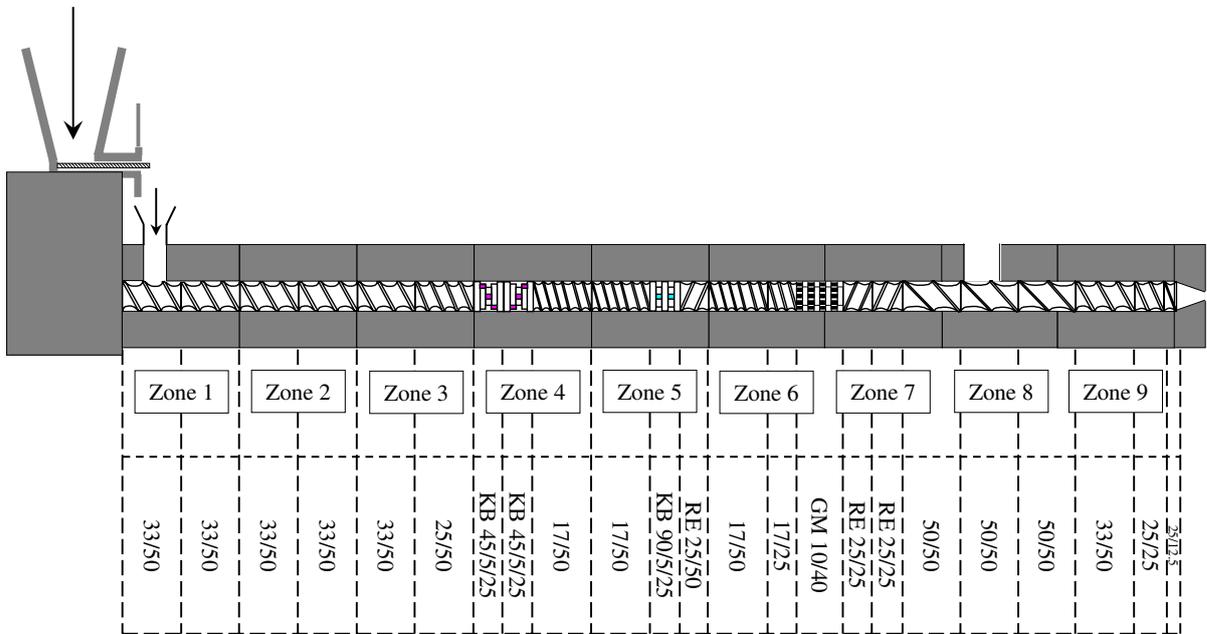


Figure A.5. Profil de vis n° 5

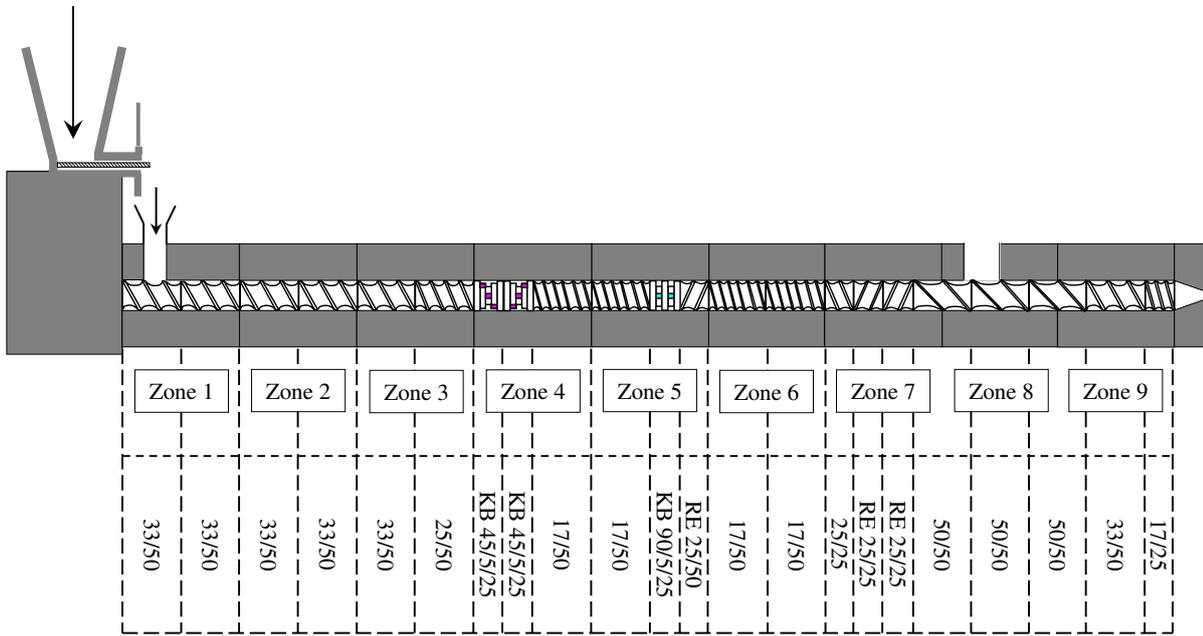


Figure A.6. Profil de vis n° 6

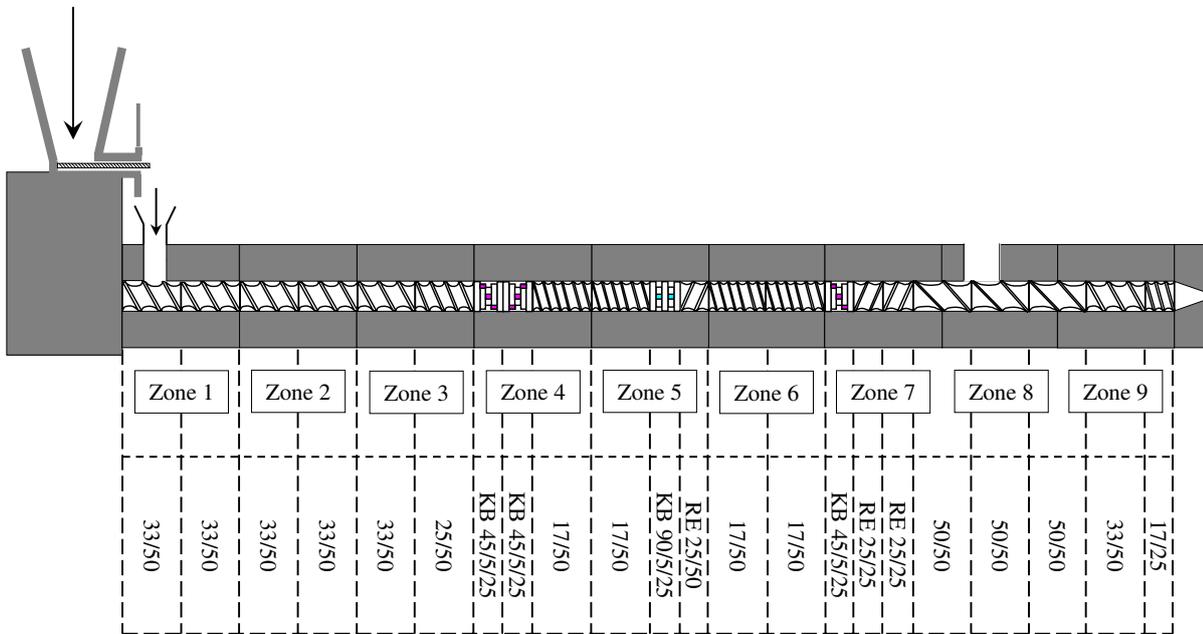


Figure A.7. Profil de vis n° 7

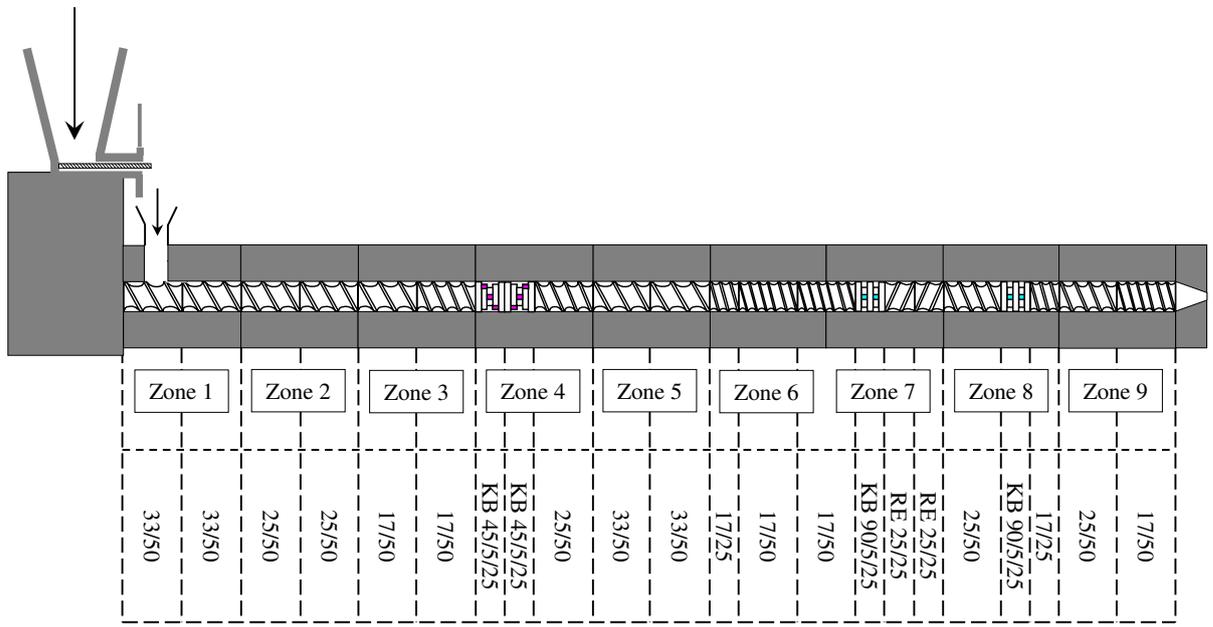


Figure A.8. Profil de vis n° 8

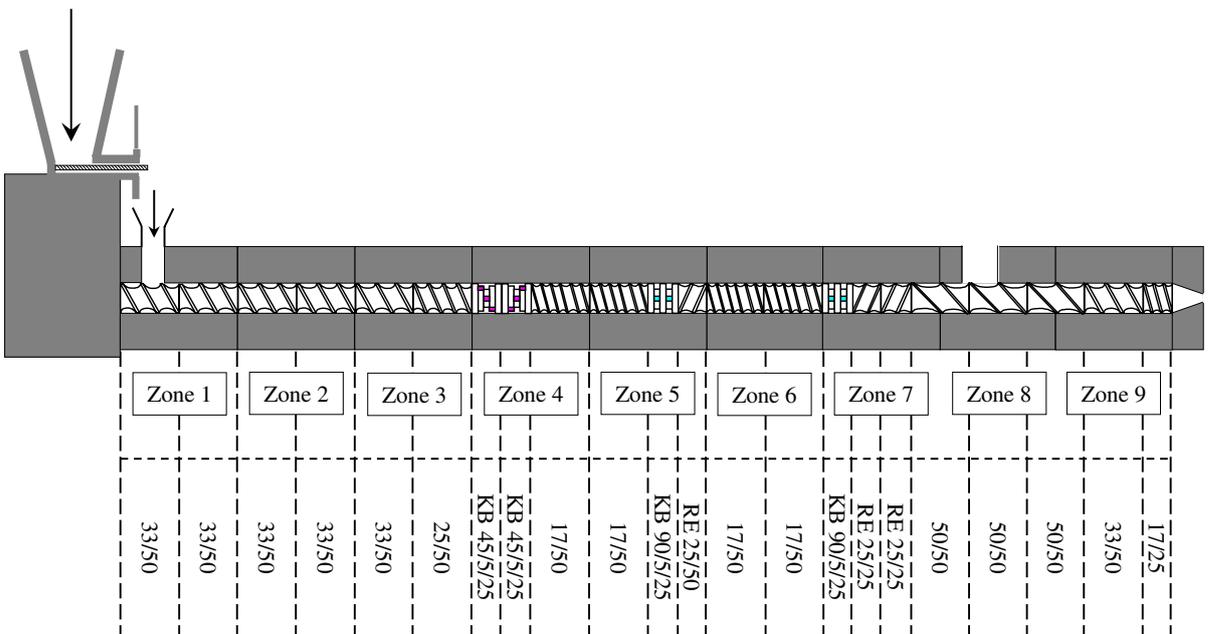


Figure A.9. Profil de vis n° 9

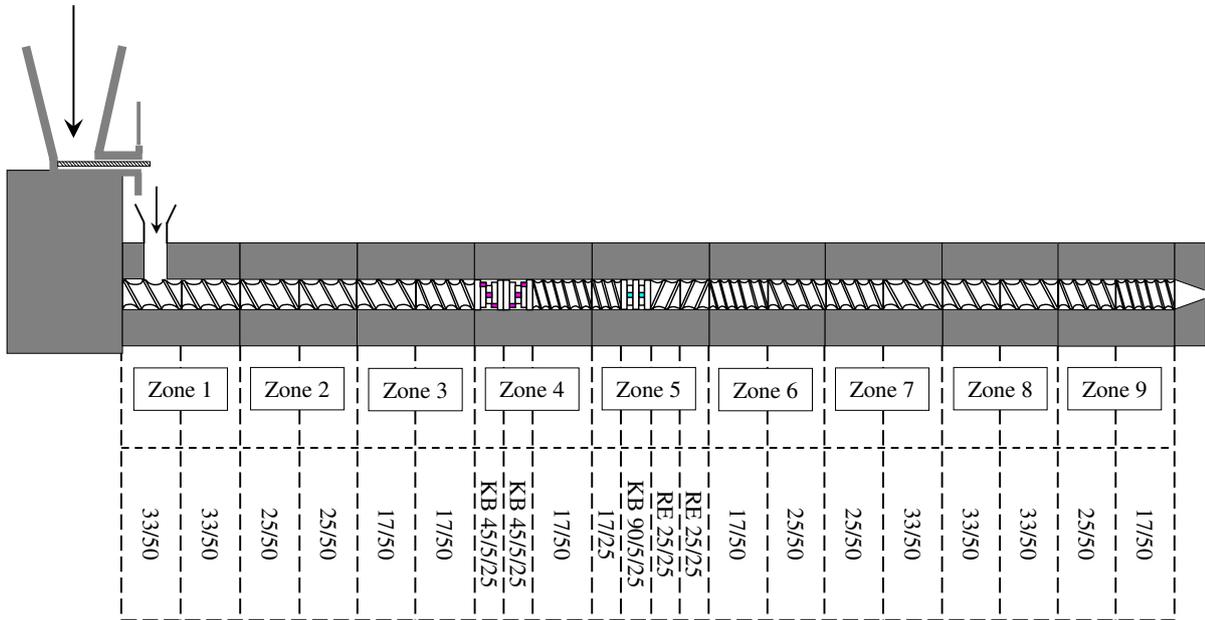


Figure A.10. Profil de vis n° 10

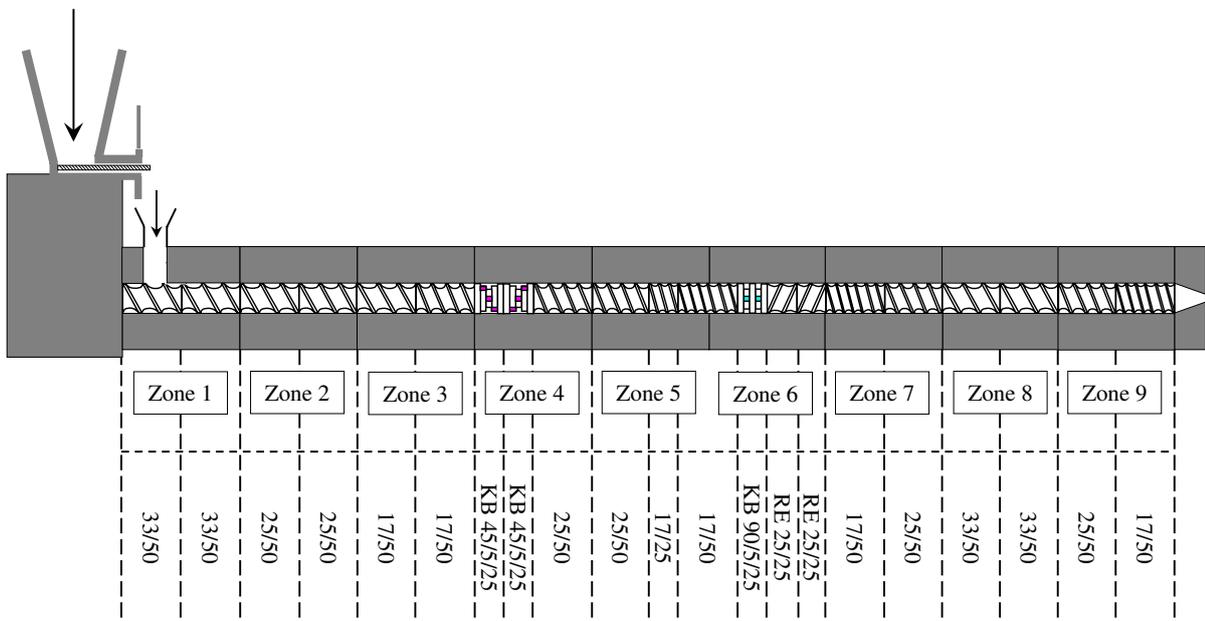


Figure A.11. Profil de vis n° 11

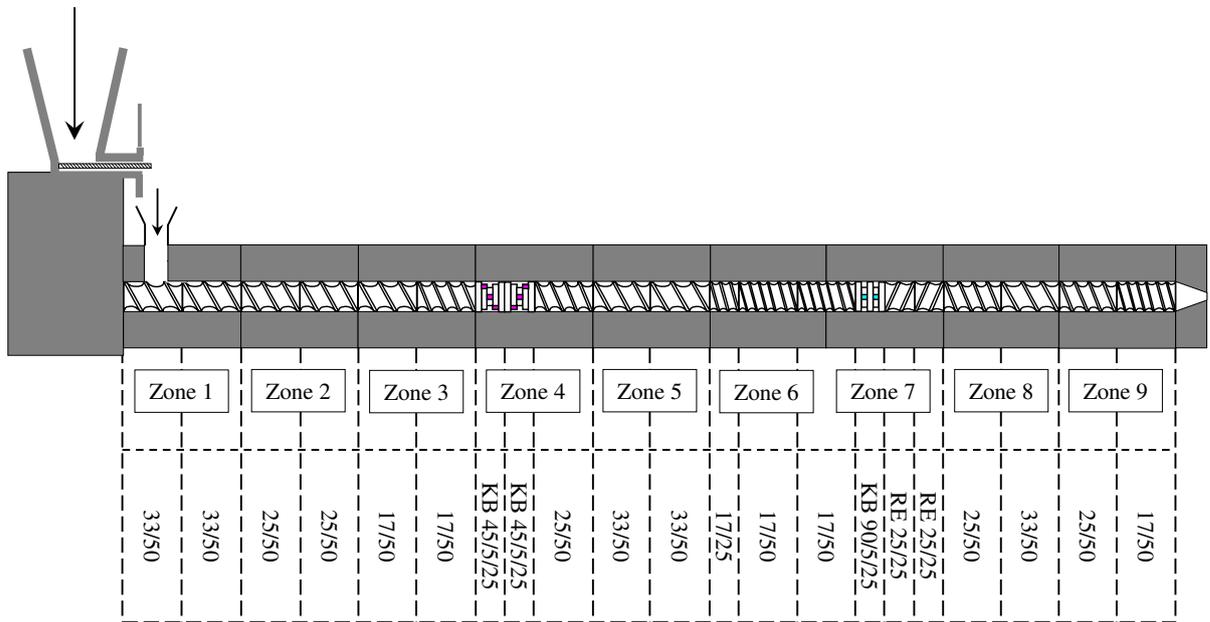


Figure A.12. Profil de vis n° 12

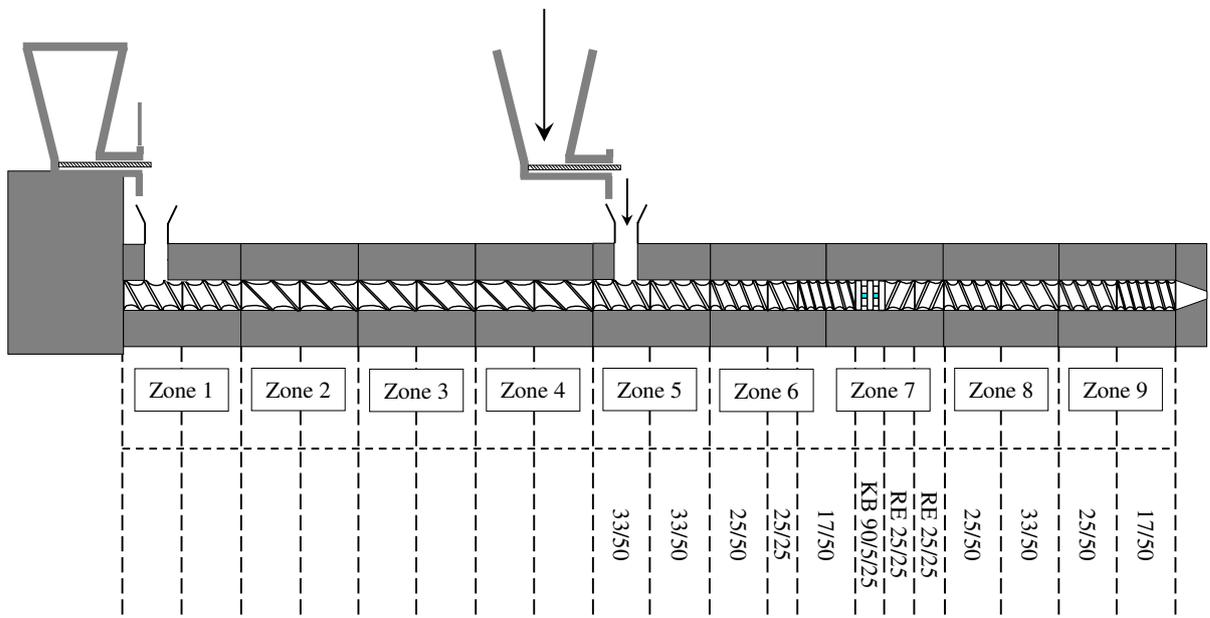


Figure A.13. Profil de vis n° 13

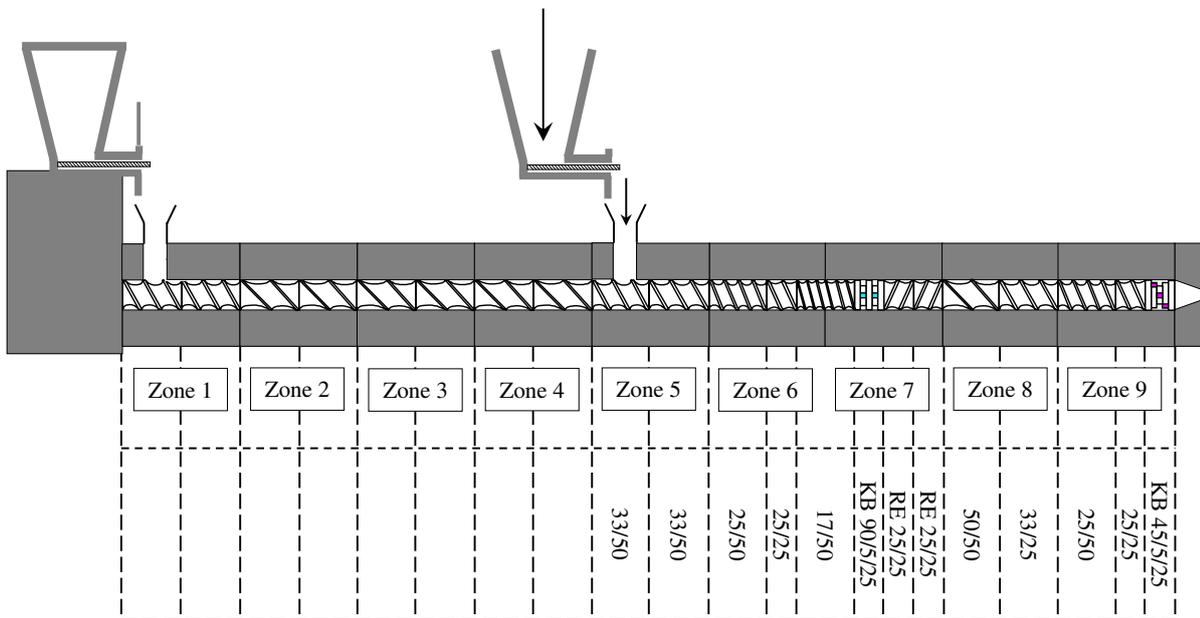


Figure A.14. Profil de vis n° 14

ANNEXE B

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

Cette annexe fournit des précisions sur les expériences préliminaires menées sur les polyéthylènes PE1 (monomodal) et PE2 (bimodal Ziegler-Natta).

B.1 Polyéthylène monomodal PE1

Le premier profil a été réalisé en accord avec les points soulignés au paragraphe 2.3.2. Il est conçu pour obtenir une longueur sous pression de 500 mm ou 20D, ce qui correspond à une zone allant du fourreau 5 à la filière. Les conditions supercritiques n'ont pas été atteintes avec le profil de vis n° 1 ; les pressions mesurées ne dépassant 65 bar. Ceci est probablement dû au fait que la zone sous pression, L_p , est trop longue.

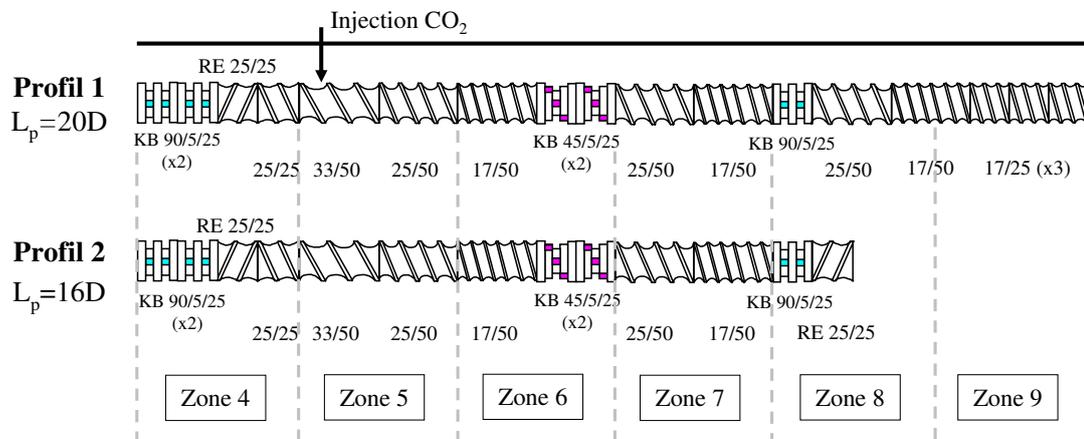


Figure B.1. Représentation de la zone sous pression – Expériences avec le PE1

Avec un L_p de 16D (zones 5 à 8), le même phénomène a pu être constaté avec le profil n° 2. Malgré la présence des deux blocs de pression en zones 4 et 8 et une longueur sous pression raccourcie, l'extrusion n'a pas pu être effectuée en conditions supercritiques.

B.2 Polyéthylène bimodal Ziegler-Natta PE2

B.2.1 Extrusion avec le profil de vis n° 4

Le tableau B.1 reporte les pressions mesurées dans la zone 6 de l'extrudeuse pour trois conditions opératoires lors d'expériences avec le profil de vis n° 4. La pression dans la zone 7 est de 100 bar. La stabilité du système est obtenue à 200 min⁻¹, comme à 100 min⁻¹, pour une injection de CO₂ d'environ 4 wt%.

Tableau B.1. Pression dans la zone 6 pour différentes conditions opératoires

Profil de vis n° 4 – T=200 °C			
Vitesse de rotation des vis, N (min ⁻¹)	100	200	300
Débit massique, Q_m (kg/h)	0.8	1.3	1.9
Titre massique du CO ₂ , C (wt%)	4.8	3.6	2.4
Pression en zone 6, P_6 (bar)	71	79	63

A une vitesse N de 300 min⁻¹, le système est stable mais la pression mesurée en zone 6 est légèrement inférieure à 63 bar. Cependant, la pression en zone 7 étant de 100 bar, l'extrusion s'est probablement déroulée en conditions supercritiques dans au moins une partie de la zone sous pression. L'impossibilité de maintenir des pressions plus élevées peut être la conséquence d'une vitesse de rotation des vis trop importante limitant le rôle des bouchons dynamiques mis en place.

B.2.2 Extrusion avec le profil de vis n° 5

La figure B.2 montre les variations de pression dans les zones 6 et 7 pour différents titres massiques de CO₂ pour un température d'extrusion de 250 °C. Pour chaque quantité de CO₂ injectée, la pression dans la zone 6 est plus élevée ou proche de la pression critique. Cependant, la pression dans la zone 7 a été mesurée à 68 bar et une stabilité du système n'a pas pu être obtenue à cette température. Le polymère se fluidifie avec une augmentation de la température et par conséquent, celle-ci était probablement trop élevée pour que les bouchons dynamiques puissent agir efficacement et maintenir la pression dans la zone d'action du CO₂. Les grandes variations de pression lues pour

la zone 7 sont dues au fait que le capteur de pression est placé, dans ce cas de figure, juste en face des turbines.

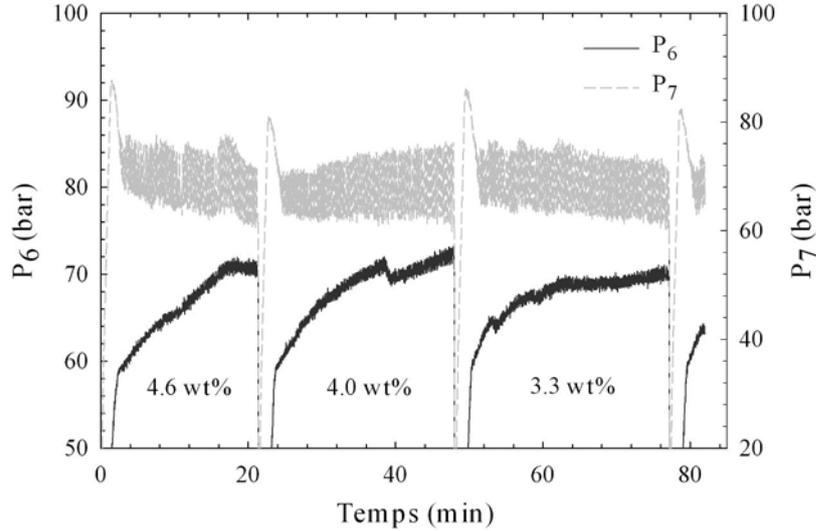


Figure B.2. Variations de pression dans les zones 6 et 7 en fonction du titre massique du CO₂ (100 min⁻¹ – 0.9 kg/h – Profil de vis n° 5 – T=250 °C)

B.2.3 Extrusion avec les profils de vis n° 6 et 7

Les profils de vis n° 6 et 7 (figure B.3 et l'annexe A) ont été conçus sans turbines neutres.

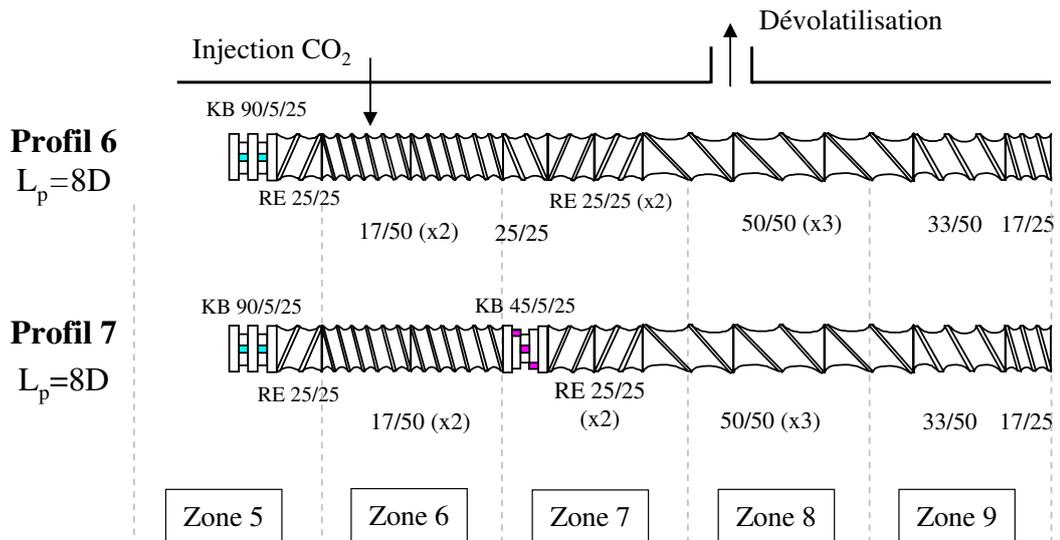


Figure B.3. Représentation de la zone sous pression des profils n° 6 et 7

Elles sont remplacées respectivement par un élément de transport et un bloc de malaxage à 45° en début de zone 7 avec pour objectif d'augmenter le débit d'extrusion.

Cependant, la stabilité du système en conditions supercritiques n'est pas satisfaisante comme le montre les figures B.4 et B.5. Ceci est dû à la mauvaise tenue en pression du second bloc de pression.

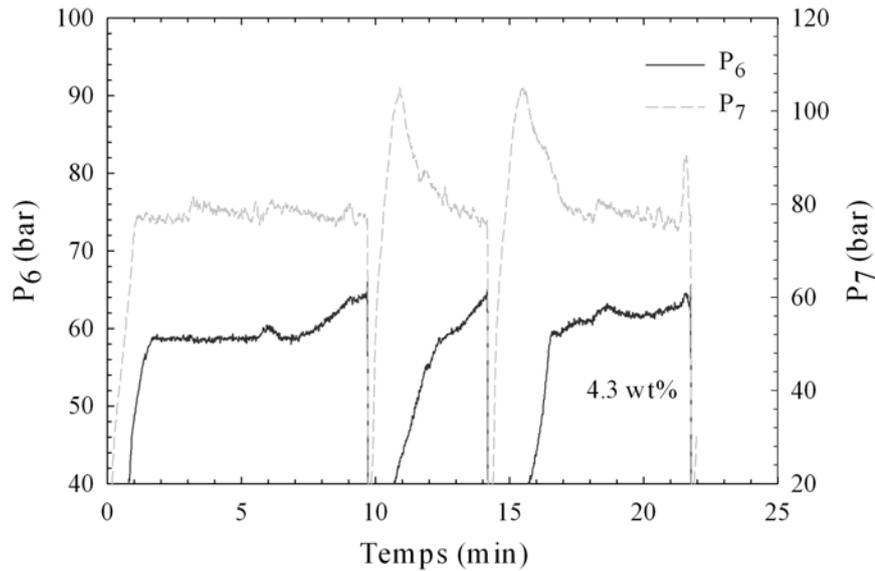


Figure B.4. Variations de pression (100 min^{-1} – 1 kg/h – Profil de vis n° 6 – $T=200 \text{ }^\circ\text{C}$)

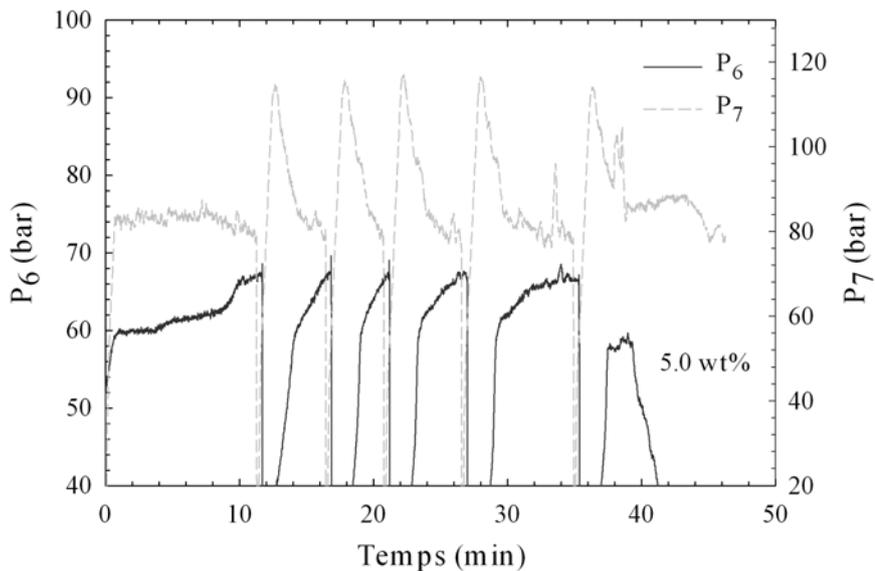


Figure B.5. Variations de pression (100 min^{-1} – 1 kg/h – Profil de vis n° 7 – $T=200 \text{ }^\circ\text{C}$)

ANNEXE C

RAPPELS SUR LES RÉGRESSIONS MULTILINÉAIRES

L'expérimentateur réalise un essai en un point expérimental et obtient une réponse y_1 qu'il peut modéliser. S'il existe deux facteurs influents et qu'un modèle du second degré peut expliquer la réponse, on écrira :

$$y_1 = \theta_0 + \theta_1 x_{1,1} + \theta_2 x_{2,1} + \theta_3 x_{1,1}^2 + \theta_4 x_{2,1}^2 + \theta_5 x_{1,1} x_{2,1} + e_1 \quad (\text{C.1})$$

Dans un plan d'expériences comportant q points expérimentaux, on écrira les q équations suivantes identiques à celle du premier essai :

$$\left\{ \begin{array}{l} y_1 = \theta_0 + \theta_1 x_{1,1} + \theta_2 x_{2,1} + \theta_3 x_{1,1}^2 + \theta_4 x_{2,1}^2 + \theta_5 x_{1,1} x_{2,1} + e_1 \\ y_2 = \theta_0 + \theta_1 x_{1,2} + \theta_2 x_{2,2} + \theta_3 x_{1,2}^2 + \theta_4 x_{2,2}^2 + \theta_5 x_{1,2} x_{2,2} + e_2 \\ y_3 = \theta_0 + \theta_1 x_{1,3} + \theta_2 x_{2,3} + \theta_3 x_{1,3}^2 + \theta_4 x_{2,3}^2 + \theta_5 x_{1,3} x_{2,3} + e_3 \\ \vdots \\ y_q = \theta_0 + \theta_1 x_{1,q} + \theta_2 x_{2,q} + \theta_3 x_{1,q}^2 + \theta_4 x_{2,q}^2 + \theta_5 x_{1,q} x_{2,q} + e_q \end{array} \right. \quad (\text{C.2})$$

Dans ce système, les inconnues sont les p coefficients θ_i ($i = 0 \dots 5$) du modèle et les q écarts aléatoires du modèle par rapport à la réponse mesurée. On obtient donc un système de q équations à $(p+q)$ inconnues. Ce système ne peut pas être résolu directement puisque le nombre d'inconnues est supérieur au nombre d'équations. Cette résolution ne peut être menée à bien que si l'on utilise une méthode de régression qui introduit p équations supplémentaires.

Pour une meilleure compréhension et résolution de ce système, il est préférable de l'écrire sous forme matricielle. Pour une économie d'espace, nous écrirons les transposées des vecteurs.

Le vecteur y des réponses mesurées s'écrit sous la forme transposée :

$$\mathbf{y}^t = (y_1 \quad y_2 \quad y_3 \quad \cdots \quad y_q)$$

Le vecteur θ des coefficients du modèle est noté :

$$\theta^t = (\theta_0 \quad \theta_1 \quad \theta_2 \quad \theta_3 \quad \theta_4 \quad \theta_5)$$

Le vecteur e des écarts ou résidus s'écrit sous la forme :

$$e^t = (e_1 \quad e_2 \quad e_3 \quad \cdots \quad e_q)$$

La matrice des effets, \mathbf{X} , est obtenue à partir du plan d'expériences et du modèle choisi à priori par l'expérimentateur :

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & x_{1,1} & x_{2,1} & x_{1,1}^2 & x_{2,1}^2 & x_{1,1}x_{2,1} \\ 1 & x_{1,2} & x_{2,2} & x_{1,2}^2 & x_{2,2}^2 & x_{1,2}x_{2,2} \\ 1 & x_{1,3} & x_{2,3} & x_{1,3}^2 & x_{2,3}^2 & x_{1,3}x_{2,3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{1,q} & x_{2,q} & x_{1,q}^2 & x_{2,q}^2 & x_{1,q}x_{2,q} \end{pmatrix}$$

Le problème s'écrit alors sous la forme matricielle :

$$y = \mathbf{X}\theta + e \tag{C.3}$$

Il s'agit bien d'un système de q équations à $(p + q)$ inconnues. L'objectif est de trouver un ensemble de p coefficients qui résolve le mieux possible le système d'équations. On cherche le jeu de coefficients qui minimise la somme des carrés des écarts. C'est l'hypothèse des moindres carrés.

La somme des carrés des écarts s'écrit sous forme matricielle : $e^t e$.

Cette somme sera minimale par rapport aux coefficients si :

$$\frac{\partial e^t e}{\partial \theta} = 0 \tag{C.4}$$

Cette relation représente p équations, c'est-à-dire une par coefficient.

On se retrouve alors avec un système de $(p + q)$ équations à $(p + q)$ inconnues :

$$\begin{cases} \mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{e} \\ \frac{\partial \mathbf{e}^t \mathbf{e}}{\partial \boldsymbol{\theta}} = 0 \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

La solution de ce système est :

$$\begin{cases} \hat{\boldsymbol{\theta}} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \\ \hat{\mathbf{e}} = \mathbf{y} - \mathbf{X}(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \end{cases} \quad (\text{C.6})$$

La matrice $\mathbf{X}^t \mathbf{X}$ est appelée matrice d'information et la matrice $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$ matrice de dispersion.

Ces relations permettent d'estimer le jeu des coefficients du modèle, ainsi que les résidus, à partir des facteurs et des réponses mesurées. L'accent circonflexe montre qu'il s'agit de valeurs obtenues par la méthode de recherche du minimum de variance d'erreur.

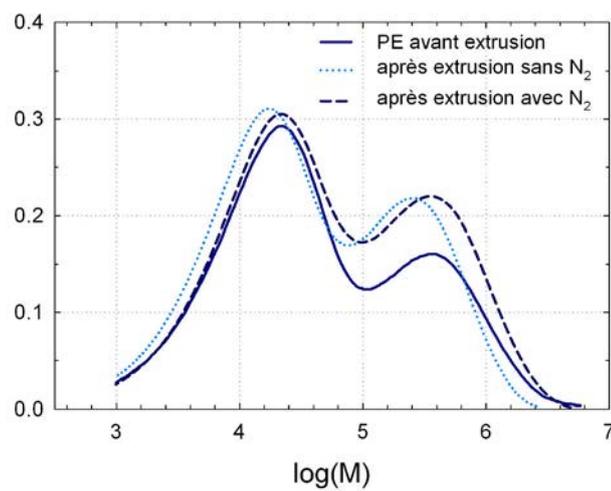
Le jeu des coefficients ainsi obtenu est utilisé pour écrire le modèle mathématique qui permet de calculer les réponses dans tout le domaine d'étude :

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X} \hat{\boldsymbol{\theta}} \quad (\text{C.7})$$

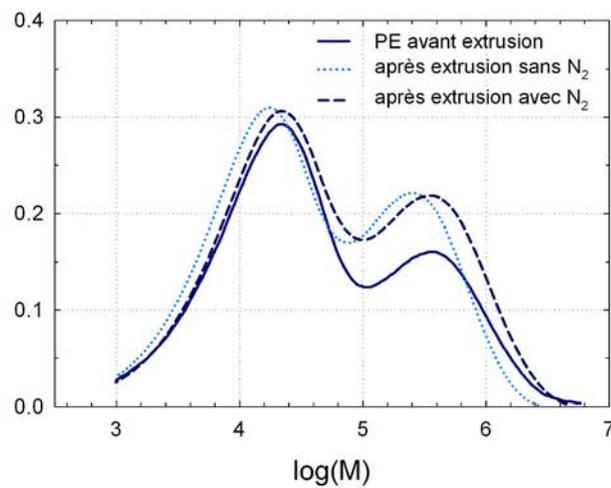
ANNEXE D

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

D.1 Distribution des masses molaires



(a) Injection de 3 wt% CO₂



(b) Injection de 4 wt% CO₂

Figure D.1. Influence de l'azote sur la distribution des masses molaires ($N=100 \text{ min}^{-1}$, $Q_m=2.3 \text{ kg/h}$)

D.2 Morphologie des produits

Tableau D.1. Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 10

Essai	Conditions opératoires			S_m (%)	E_{mel} (%)	Ω_{part} (1/mm ²)
	N (min ⁻¹)	Q_m (kg/h)	C (wt%)			
1	100	1.4	0	4.07	84.55	94.44
2	100	1.4	4	3.35	87.29	84.97
3	200	1.9	0	3.93	85.09	62.96
4	200	1.9	4	2.44	90.74	68.56
5	300	2.5	0	3.36	87.25	67.01
6	300	2.5	4	2.17	91.76	49.44

Tableau D.2. Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 11

Essai	Conditions opératoires			S_m (%)	E_{mel} (%)	Ω_{part} (1/mm ²)
	N (min ⁻¹)	Q_m (kg/h)	C (wt%)			
1	100	1.08	0	3.31	87.44	30.43
2	100	1.08	2.7	2.22	91.57	16.27
3	200	1.67	0	2.91	88.96	20.29
4	200	1.67	1.8	3.19	87.89	25.46
5	300	2.3	0	1.95	92.60	20.67
6	300	2.3	1.25	1.96	92.56	17.51
7	100	1.5	0	3.87	85.31	31.58
8	100	1.5	1.9	2.17	91.77	30.24
9	200	1.9	0	2.66	89.92	21.82
10	200	1.9	1.5	1.74	93.41	20.38
11	300	2.6	0	1.93	92.68	20.10
12	300	2.6	1.1	1.79	93.20	28.71
13	100	1.08	4	1.95	92.61	18.57

Tableau D.3. Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 12

Essai	Conditions opératoires			S_m (%)	E_{mel} (%)	Ω_{part} (1/mm ²)
	N (min ⁻¹)	Q_m (kg/h)	C (wt%)			
1	100	1.08	0	2.09	92.07	16.59
2	100	1.08	2.7	1.47	94.42	19.52
3	100	1.08	4	1.57	94.05	12.63
4	100	1.56	0	3.45	86.89	45.36
5	100	1.56	2.7	2.68	89.83	27.75
6	100	1.56	4	3.22	87.80	29.09
7	200	1.64	0	2.12	91.97	26.41
8	200	1.64	1.7	1.80	93.17	22.39
9	300	2.46	0	2.79	89.41	37.90
10	300	2.46	1.17	2.72	89.66	33.50

Tableau D.4. Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 13

Essai	Conditions opératoires			S_m (%)	E_{mel} (%)	Ω_{part} (1/mm ²)
	N (min ⁻¹)	Q_m (kg/h)	C (wt%)			
1	100	1.8	0	4.57	82.66	52.34
2	100	1.8	1	3.69	86.00	36.31
3	100	1.8	2	4.08	84.52	26.84
4	100	1.8	4	3.13	88.12	29.16
5	150	1.8	0	4.82	81.71	41.33
6	150	1.8	1	2.91	88.96	21.82
7	150	1.8	2	2.90	88.99	23.95
8	150	1.8	4	3.19	87.89	34.18
9	200	1.8	0	4.87	81.52	52.53
10	200	1.8	1	1.95	92.60	23.75
11	200	1.8	2	1.74	93.40	16.03
12	200	1.8	4	1.96	92.56	19.89
13	300	1.8	0	3.97	84.93	29.35
14	300	1.8	1	1.99	92.45	15.45
15	300	1.8	2	2.32	91.20	20.28
16	300	1.8	4	2.11	91.99	20.08
17	100	2.3	0	6.78	74.27	70.87
18	100	2.3	1	5.26	80.04	48.47
19	100	2.3	2	5.40	79.51	49.63
20	100	2.3	4	4.48	83.00	40.56
21	150	2.3	0	4.55	82.73	34.95
22	150	2.3	1	3.51	86.68	34.57
23	150	2.3	2	3.60	86.34	37.66
24	150	2.3	4	3.36	87.25	32.25
25	200	2.3	0	5.15	80.46	52.72
26	200	2.3	1	3.41	87.06	30.13
27	200	2.3	2	3.06	88.39	37.08
28	200	2.3	4	2.56	90.28	28.20
29	300	2.3	0	4.20	84.06	42.87
30	300	2.3	1	1.82	93.09	14.29
31	300	2.3	2	1.4	1.28	95.14
32	300	2.3	4	1.28	95.14	17.96

Tableau D.5. Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 14

Essai	Conditions opératoires			S_m (%)	E_{mel} (%)	Ω_{part} (1/mm ²)	E (kJ/kg)
	N (min ⁻¹)	Q_m (kg/h)	C (wt%)				
1	200	1.8	2	2.16	91.80	21.24	5261
2	300	2.3	2	2.77	89.49	25.88	5448
3	300	1.8	4	1.53	94.19	21.24	6961
4	100	2.3	4	4.03	84.71	42.10	2474
5	100	1.8	0	4.63	82.43	52.34	2861
6	100	1.8	4	1.91	92.75	20.47	3261
7	200	2.3	0	4.01	84.78	56.78	3773
8	300	1.8	0	3	88.61	37.47	6861
9	100	2.3	2	3.84	85.43	33.99	2458
10	200	2.05	4	1.98	92.49	18.38	3970
11	100	2.3	0	7.4	71.92	77.05	2286
12	200	2.3	4	2.12	91.95	30.13	4077
13	200	2.3	2	2.08	92.11	20.28	4063
14	200	1.8	0	3.8	85.58	46.54	4521
15	200	1.8	4	1.81	93.13	17.96	5461
16	300	1.8	2	1.86	92.94	19.31	6861
17	100	1.8	2	2.58	90.21	26.65	3061
18	150	1.8	2	2.96	88.77	25.88	4161
19	150	2.3	2	3.94	85.05	29.16	3196
20	150	1.8	0	3.69	86.00	47.51	3861
21	150	2.3	0	4.08	84.52	40.36	3131
22	100	1.8	1	3.38	87.17	33.41	3061
23	150	1.8	1	1.99	92.45	20.86	4221
24	150	1.8	4	3.03	88.50	24.91	4261
25	200	1.8	1	2.42	90.82	22.21	5061
26	300	1.8	1	1.93	92.68	25.88	6861
27	100	2.3	1	5.05	80.83	43.26	2427
28	150	2.3	1	2.97	88.73	28.39	3288
29	150	2.3	4	1.87	92.90	18.54	3398
30	200	2.3	1	2.43	90.78	27.62	4039
31	300	2.3	0	3.43	86.98	40.17	5151
32	300	2.3	1	2.06	92.18	21.24	5495
33	300	2.3	4	1.7	93.55	24.91	5564

Essais 1-21 : identification paramétrique

Essais 21-33 : validation

Tableau D.6. Résultats expérimentaux obtenus avec le profil de vis n° 14 avec mélangeur statique

Essai	Conditions opératoires			S_m (%)	E_{mel} (%)	Ω_{part} (1/mm ²)	E (kJ/kg)
	N (min ⁻¹)	Q_m (kg/h)	C (wt%)				
1	200	1.8	2	1.21	95.41	7.15	5327
2	100	1.8	0	3.50	86.70	31.09	3297
3	300	1.8	4	0.54	97.94	2.51	7387
4	300	3	2	1.64	93.77	11.01	4468
5	100	3	2	3.38	87.18	25.11	1996
6	100	3	4	3.98	84.91	16.22	1960
7	200	2.4	4	2.05	92.23	17.19	4040
8	300	1.8	0	1.37	94.78	13.71	6927
9	100	1.8	4	1.68	93.62	9.27	3267
10	200	3	0	3.86	85.35	27.42	3220
11	100	1.8	2	1.94	92.63	12.55	3267
12	300	1.8	2	0.77	97.09	3.09	7407
13	100	2.3	2	2.42	90.82	16.22	2612
14	300	2.3	2	1.56	94.09	11.20	5891
15	100	2.3	0	3.32	87.40	33.02	2651
16	300	2.3	0	2.68	89.84	15.26	5593
17	100	1.8	1	2.80	89.38	19.89	3237
18	300	1.8	1	1.22	95.38	8.88	7307
19	100	2.3	1	2.67	89.88	16.22	2604
20	100	2.3	4	2.23	91.55	18.93	2604
21	300	2.3	1	1.56	94.10	14.87	5656
22	300	2.3	4	0.64	97.58	4.25	6000
23	100	3	0	4.88	81.49	38.43	2092
24	100	3	1	4.32	83.59	18.54	2020
25	300	3	0	3.43	87.00	33.60	4384
26	300	3	1	1.63	93.82	16.22	4504
27	300	3	4	1.15	95.65	9.66	4564

Essais 1-16 : identification paramétrique

Essais 17-27 : validation

ANNEXE E

RÉSULTATS DE SIMULATIONS

Les figures E.1 et E.2 montrent les simulations et des points expérimentaux correspondants pour une vitesse de rotation des vis de 300 min^{-1} . La première figure correspond au cas sans mélangeur statique et la seconde au cas avec le mélangeur statique.

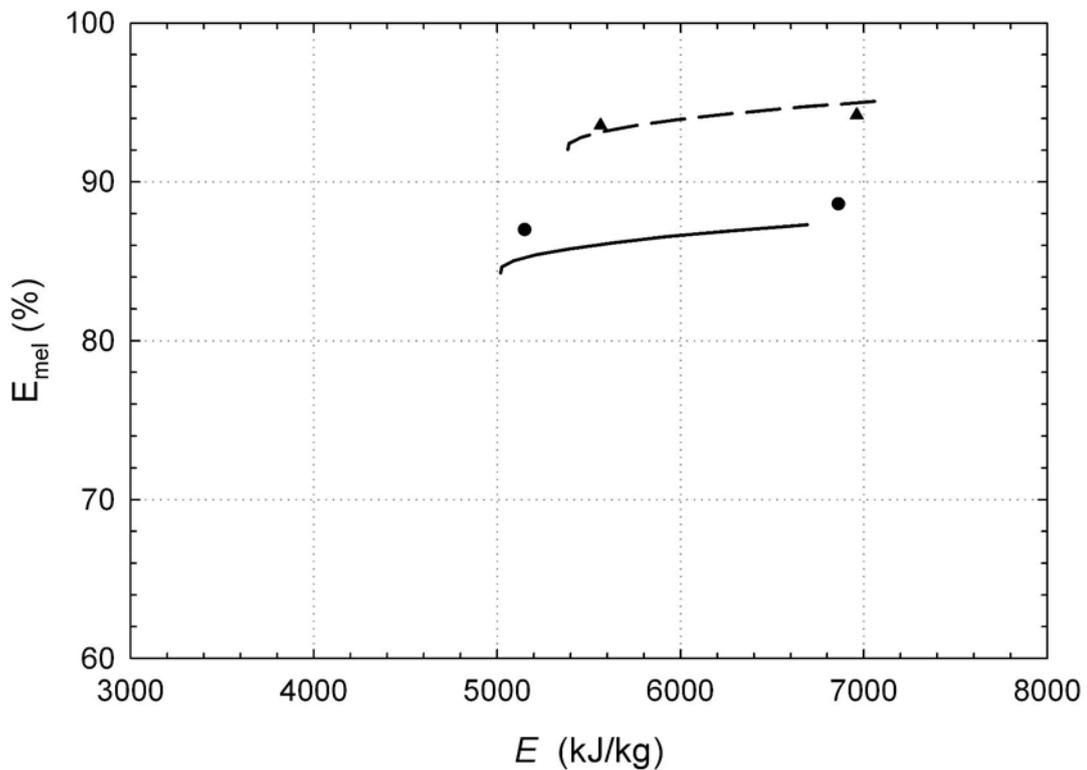


Figure E.1. Simulations de l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique à vitesse de rotation des vis donnée – 300 min^{-1} (profil n° 14); sans CO_2 (—), avec 4 wt% CO_2 (- - -)

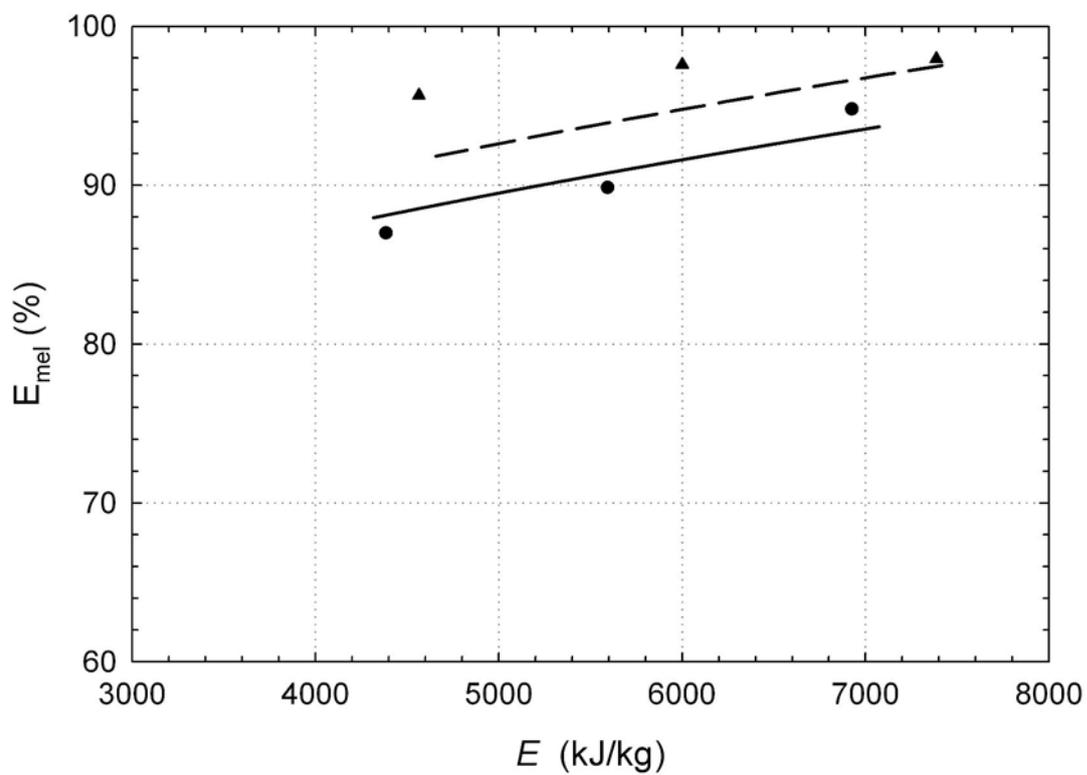


Figure E.2. Simulations de l'efficacité de mélange en fonction de l'énergie spécifique à vitesse de rotation des vis donnée – 300 min^{-1} (profil n° 14 avec mélangeur statique); sans CO_2 (—), avec 4 wt% CO_2 (- -)

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Marc DUPIRE, Directeur de Recherche, Total Petrochemicals Research, Feluy, Belgique

Monsieur Mosto BOUSMINA, Professeur, Université Laval, Québec, Canada

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur NOBELEN Matthieu

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Étude du procédé d'homogénéisation de polyéthylènes à distribution bimodale des
masses molaires par extrusion en conditions supercritiques"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

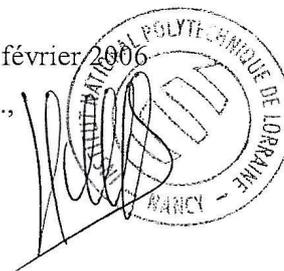
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 06 février 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



Etude du procédé d'homogénéisation de polyéthylènes à distribution bimodale des masses molaires par extrusion en conditions supercritiques

Les polyéthylènes présentant une distribution bimodale des masses molaires sont très intéressants car ils combinent la bonne aptitude à l'extrusion de la fraction de faible masse molaire avec les propriétés mécaniques supérieures de la fraction de haute masse molaire. Cependant, la présence d'agglomérats de haute masse molaire dans la phase continue nuit à la qualité du produit final. Cette étude a porté sur la mise au point d'un procédé d'homogénéisation de ces polymères par extrusion en conditions supercritiques. Après une étude du comportement rhéologique du polyéthylène fondu en présence de CO₂ supercritique, l'influence de conditions opératoires comme la vitesse de rotation des vis, le débit de polymère ou la concentration en CO₂ sur la morphologie a été évaluée. Une efficacité de mélange de 98 % a pu être obtenue dans certaines conditions avec l'utilisation du CO₂. L'élaboration d'une stratégie expérimentale adaptée a ensuite permis de modéliser les propriétés morphologiques et l'énergie spécifique. L'identification paramétrique suivie d'une validation expérimentale et statistique a conduit à des modèles de comportement simples permettant de rendre compte de l'influence des conditions opératoires. Ceci a conduit à réaliser l'optimisation multicritère du procédé. L'utilisation d'outils de génie décisionnel appropriés a ensuite permis de proposer les paramètres du procédé les mieux adaptés en tenant compte des objectifs fixés, à savoir une maximisation de l'efficacité de mélange avec un coût énergétique minimal. En conclusion, ce travail de recherche a montré l'efficacité ainsi que les limites de l'action du dioxyde de carbone supercritique dans l'homogénéisation de polyéthylènes bimodaux.

MOTS-CLÉS Polyéthylène, Homogénéisation, Extrusion, Fluide supercritique, Modélisation, Optimisation multicritère

Homogenization of bimodal polyethylenes by supercritical fluid assisted extrusion

Polyethylenes having a bimodal molecular weight distribution are of great interest because they combine the good processability of the low molecular weight (LMW) component and the superior mechanical properties of the high molecular weight (HMW) fraction. However, the presence of HMW gels in the continuous phase hinders the final product quality. A method for the homogenization of these polymers by supercritical fluid assisted extrusion has been investigated.

After having assessed the contribution of supercritical carbon dioxide in the reduction of the melt viscosity of polyethylene, the influence of operating conditions like screw rotation speed, polymer flow rate or CO₂ content on the product morphology was evaluated. It was shown that under certain conditions, the mixing efficiency reached 98 % upon injection of CO₂. The elaboration of an experimental strategy led to the modeling of morphological properties and the specific energy. The development of these models required the use of the experimental data for parametric identification. Both experimental and statistical validations were carried out. The modeling of the homogenization process was then used to propose an optimized extrusion process. Multicriteria analysis of the process consisted in obtaining the best compromise from the fixed objectives, that is maximization of the mixing efficiency along with the lowest specific energy possible. Collectively, this work provides a better understanding of the efficiency and the limits of the supercritical fluid assisted extrusion of bimodal polyethylenes.

KEYWORDS Polyethylene, Homogenization, Extrusion, Supercritical fluid, Modeling, Multicriteria optimization