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

Nancy-Université INPL

Institut **N**ational
Polytechnique de **L**orraine

Ecole **D**octorale **RP2E**

Ecole **N**ationale **S**upérieure
des **I**ndustries **C**himiques

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Jonathan LEBLANC

Ingénieur ENSIC

ETUDE ET MISE AU POINT D'UN PROCEDE D'ELABORATION DE MELANGES A BASE DE POLYAMIDES COMBINANT UN PILOTE DE POLYCONDENSATION ET DES MELANGEURS STATIQUES

Soutenue à huit clos le 16 Octobre 2008 devant le jury suivant :

Président :	A. DURAND	Professeur (ENSIC)
Rapporteurs :	T. MEYER	Professeur (EPFL, Lausanne, Suisse)
	J.P. PUAUX	Professeur (Université Claude Bernard, Lyon I)
Examinateurs :	C. FONTEIX	Professeur (ENSGSI)
	M. MERCIER	Ingénieur R&D (Rhodia)
	F. PLA	Professeur Emérite (ENSIC)

Laboratoire des **S**ciences du **G**énie **C**himique - **CNRS**

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (*LSGC*) de Nancy et le Centre de Recherches et de Technologies de Lyon (*CRTL*) de la société Rhodia. Elle a principalement été effectuée à Nancy au sein du groupe de Génie de la Réaction Chimique et plus précisément dans l'équipe Génie des Procédés d'Elaboration et de Transformation des Polymères.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, le Professeur émérite Fernand PLA à qui je souhaite exprimer ici toute ma gratitude pour la confiance sans faille qu'il a su me témoigner au cours de ces trois années. Il a été pour moi un véritable mentor dont les conseils ont été très bénéfiques tant pour l'avancement que pour la communication de mes travaux. Nos nombreuses discussions ont été très enrichissantes et une source de grande satisfaction sur le plan scientifique et humain. Sa grande disponibilité et ses encouragements renouvelés sont pour beaucoup dans la réussite de ce projet. Je tiens à lui renouveler ici ma reconnaissance, ma très sincère amitié et tout le plaisir que j'ai eu à travailler avec lui.

J'exprime également toute ma gratitude à Messieurs Thierry MEYER, *Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*, et Jean Pierre PUAUX, *Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon*, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et à l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du jury de cette thèse et d'en être les rapporteurs.

Je tiens également à remercier Monsieur Alain DURAND, *Professeur à l'ENSIC*, qui a accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance.

J'adresse également mes sincères remerciements à Mademoiselle Mathilde MERCIER, *responsable RHODIA de cette collaboration*. Nos diverses discussions sur les avancées des travaux furent toujours très constructives et ont contribué à orienter les travaux.

Merci aussi à Monsieur Christian FONTEIX, *Professeur à l'ENSGSI*, pour son aide précieuse dans la modélisation des tailles de particules. J'apprécie beaucoup qu'il ait pu se libérer de ses nombreuses activités pour juger ce travail et participer à mon jury.

Je tiens également exprimer toute ma gratitude à Monsieur Richard LAINE du Service Electronique et Micro-Informatique du LSGC, pour les nombreuses heures qu'il a passé sur l'installation pilote tant pour la conception et la mise en place de nouveaux organes que pour son assistance éclairée dans la phase d'expérimentation. Son soutien, sa bonne humeur contagieuse et sa très forte implication dans ce projet ont été inestimables pour la concrétisation des travaux. Qu'il soit assuré ici de mon amitié.

Au cours de ce travail, j'ai été amené à rencontrer de nombreuses personnes qui se sont impliquées dans ce projet par leurs connaissances et leur savoir-faire. En particulier, je tiens à remercier :

> Messieurs Pascal BEAURAIN, Patrick LOUIS, Christian BLANCHARD, Alain CHEREQUE et Yann NIEDERGANG, membres de l'atelier de mécanique du LSGC, pour leur aide précieuse au cours de la conception et de la réalisation des modifications apportées à l'installation pilote et pour leur réactivité face aux nombreux dépannages et réparations qu'il a souvent fallu effectuer dans l'urgence,

Monsieur Pascal PITIOT, expert R&D au CRTL, pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués notamment dans le domaine des mélangeurs statiques,

Madame Virginie THIEBLEMONT et Monsieur Matthieu HELFT dont les compétences sur les procédés de polycondensations, notamment sur le fonctionnement du pilote de polycondensation du LSGC, m'ont été très utiles au cours de cette thèse,

Messieurs Henri LENDA (LCPM), Philippe MARCHAL (GEMICO), Kevin MOZET (LSGC), Lionel ARANDA (LCSM) ainsi que tout le personnel du CRTL pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la caractérisation des produits utilisés et des mélanges élaborés,

Merci également aux informaticiens du LSGC, à l'équipe de la médiathèque et aux membres du service EMI pour les services qu'ils m'ont rendus et pour leur grande disponibilité.

Je voudrais également remercier toutes ces personnes que j'ai pu côtoyer sur le site ENSIC et qui, même si elles n'étaient pas directement impliquées dans ce travail, m'ont beaucoup apporté au travers des marques de sympathie qu'elles m'ont témoignées. En particulier, j'adresse un grand merci aux filles du secrétariat (Claudine, Nelly, Vero, Josiane, Corinne et Dominique) et à Francette de l'accueil ENSIC. Je n'oublie pas de remercier mes collègues thésards pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner au laboratoire, ainsi que les autres permanents de l'équipe GP2, parmi lesquels Sandrine et Cornélius pour leurs précieux conseils et leur gentillesse.

Je souhaite enfin remercier ma famille (*au sens large*) pour son soutien inconditionnel au cours de ces trois années de travail. Je terminerais en remerciant affectueusement ma femme, Adeline, dont l'amour et les encouragements constants m'ont donné l'énergie nécessaire pour mener à bien ce projet. Elle a notamment fait preuve de compréhension en laissant mes heures de travail prendre parfois le pas sur nos temps de loisirs.

RESUME

Ces travaux de recherche portent sur le développement d'un procédé permettant de mélanger, directement en sortie de polycondensation, du polyamide fondu avec d'autres polymères immiscibles en tant qu'additifs. Ce procédé se distingue ainsi des méthodes d'élaboration conventionnelles pour lesquelles une fusion préalable des polymères est nécessaire. L'étude concerne le mélange de polymères de viscosités très différentes (polyamide 66 et polyéthylène glycol) et le mélange de polymères de viscosités similaires (polyamide 66 et copolymère d'éthylène propylène, en présence ou non d'un agent d'interface : polypropylène greffé par de l'anhydride maléique).

Une première partie de ce travail a consisté à caractériser la dispersion de ces mélanges élaborés selon des procédés conventionnels. Ce travail a conduit à développer un modèle reliant la taille de la phase dispersée aux principaux paramètres opératoires de chaque procédé, pour le cas rarement recensé dans la littérature, des mélanges de polymères de viscosités très différentes.

La seconde partie a été consacrée à la conception et à la réalisation d'une installation constituée d'un pilote de polycondensation équipé, en sortie de réacteurs, d'un dispositif de mélange reposant sur la technologie des mélangeurs statiques. Son fonctionnement a ensuite été éprouvé pour les deux mélanges considérés, grâce des expériences qui ont permis d'analyser l'influence de différentes conditions opératoires sur la morphologie des mélanges générés. La comparaison des résultats obtenus à ceux issus des procédés conventionnels, a alors permis de préciser les performances et les limites du procédé développé dans cette étude.

Mots clés : mélanges de polymères, polyamides, morphologie, mélangeurs statiques, modélisation

ABSTRACT

The aim of this work is to develop a process, which enables to blend polyamide in molten state with others polymers, directly at the outlet of a polycondensation reactor. Contrary to currently industrial processes, no remelting stage is needed in this one. The study has been carried out with polyamide 66 / polyethylene glycol blends (products with very different viscosities) and with polyamide 66 / ethylene propylene blends (products with similar viscosities), with or without polypropylene-graft-maleic-anhydride as interfacial agent.

The first part of this work deals with the characterization of the dispersions obtained for these blends when their elaborations are carried out using conventional processes. Only few studies are available on blends, which exhibit a large difference between components viscosity. This work led us to develop a model to correlate, in this case, the dispersed phase size to the main operating conditions of each processes.

The second part is dedicated to the design and the realization of an experimental installation, which is composed of polycondensation plant equipped, at the outlet of reactors, with a blending device based on static mixers technology. Its operation has been tested and experiments have been carried out in order to study the influence of the different processing parameters on blends morphology. The comparison of the results with those previously obtained using conventional processes allowed then to precise the performances and the limits of the process developed in this study.

Key words: polymer blends, polyamides, morphology, static mixers, modeling

SOMMAIRE

NOMENCLATURE 5

INTRODUCTION GENERALE 13

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART 17

1. INTRODUCTION 19
2. LES MELANGES DE POLYMERES : GENERALITES 19
3. TECHNOLOGIES UTILISEES POUR L'ELABORATION DES MELANGES DE POLYMERES 30
4. LES MELANGES A BASE DE POLYAMIDES 45
5. CONCLUSION 52

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 55

1. INTRODUCTION 57
2. PRODUITS UTILISES 57
3. DISPOSITIFS POUR L'ELABORATION DES MELANGES 62
4. METHODES DE CARACTERISATION 64

PARTIE I : ELABORATION DES MELANGES A L'AIDE DES METHODES CONVENTIONNELLES

CHAPITRE 3 : ETUDE DES MELANGES POLYAMIDE 66 / POLYETHYLENE GLYCOL 79

1. INTRODUCTION 81
2. LES MELANGES PA / PEG : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 81
3. MELANGES ELABORES A L'AIDE DU MALAXEUR HAAKE 83
4. MELANGES ELABORES A L'AIDE DU MICROCOMPOUNDER 93
5. MODELISATION DE LA MORPHOLOGIE DES MELANGES 101
6. CONCLUSION 118

CHAPITRE 4 : ETUDE DES MELANGES POLYAMIDE 66 / COPOLYMERE D'ETHYLENE PROPYLENE 119

1. INTRODUCTION 121
2. LES MELANGES PA / EPM : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 121
3. STRATEGIE EXPERIMENTALE 123
4. ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE 125
5. EVOLUTION DE LA FUSION DU POLYAMIDE DANS LES MELANGES GENERES 134
6. CONCLUSION 136

PARTIE II : ELABORATION DES MELANGES A L'AIDE DU DISPOSITIF PILOTE

CHAPITRE 5 : CONCEPTION ET MISE EN PLACE DU PROCEDE .. 139

1. INTRODUCTION 141
2. RAPPELS THEORIQUES SUR LA POLYCONDENSATION DU PA 66 141
3. CONFIGURATION INITIALE DU PILOTE DE POLYCONDENSATION..... 143
4. PROCEDE D'ELABORATION DES MELANGES PA 66 / PEG 148
5. PROCEDE D'ELABORATION DES MELANGES PA 66 / EPM EN PRESENCE DE PP-g-AM..... 163
6. CONCLUSION..... 170

CHAPITRE 6 : ETUDE DU PROCEDE 171

1. INTRODUCTION 173
2. ANALYSE DU FONCTIONNEMENT DU PROCEDE 173
3. ETUDE DU PROCEDE D'ELABORATION DES MELANGES PA 66 / EPM..... 179
4. CONCLUSION..... 193

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 195

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 201

ANNEXES

ANNEXE A : MODELE DE SERPE APPLIQUE AUX MELANGES PA 66 / PEG **..... 213**

ANNEXE B : NOTIONS DE BASE SUR LES REGRESSIONS MULTILINEAIRES **. 219**

ANNEXE C : INTERVALLE DE CONFIANCE SUR LES VALEURS SIMULEES PAR UN MODELE POLYNOMIAL GRACE A L'ALGEBRE MATRICIELLE **..... 221**

ANNEXE D : CALCUL DE LA PERTE DE CHARGE POUR DIFFERENTS DIAMETRES ET LONGUEURS DE MELANGEURS STATIQUES SMX **..... 223**

ANNEXE E : PROTOCOLE D'ELABORATION DES MELANGES PA 66 / PEG AU MOYEN DU DISPOSITIF PILOTE **..... 225**

ANNEXE F : PROTOCOLE D'ELABORATION DES MELANGES PA 66 / EPM AU MOYEN DU DISPOSITIF PILOTE **..... 233**

NOMENCLATURE

SYMBOLES	DESIGNATION	UNITE
A	Coefficient de la loi d'Arrhenius	Pa.s
A_i	Surface de l'objet, mesurée sur l'image MEB	μm^2 / $pixels^2$
C	Concentration du polymère dans la solution	$g.mL^{-1}$
Ca	Nombre capillaire	-
Ca_{crit}	Nombre capillaire critique	-
d_i	Diamètre de l'objet i	m / µm
d_n	Diamètre moyen en nombre des particules	m / µm
d_p	Diamètre de particule	m / µm
d_w	Diamètre moyen en poids des particules	m / µm
$d_{N,max}$	Diamètre obtenu pour le nombre d'éléments de mélanges maximum utilisés dans l'étude	-
D	Diamètre interne du mélangeur statique	m
DP_n	Degré de polymérisation moyen en nombre	-
e	Résidu du modèle	-
e	Vecteur des résidus	-
$\mathbf{e}^t$	Transposée du vecteur **e**	-
E	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
E( )	Espérance mathématique	-
F	Rapport des variances	-
F(ϕ)	Fonction empirique	-
$F_\alpha(n_1, n_2)$	Valeur de la fonction de Fischer-Snedecor avec un risque α et de degrés de liberté n_1 et n_2	-
g	Rapport entre les vitesses de rotation des deux rotors du malaxeur	-
ΔG_H	Energie libre résultante des interactions spécifiques	$J.mol^{-1}$
ΔG_m	Enthalpie libre de mélange	$J.mol^{-1}$
ΔH_f	Enthalpie de fusion	$J.g^{-1}$
$\Delta H_{f,\ 100\ \%}$	Enthalpie de fusion de référence du polymère parfaitement cristallin	$J.g^{-1}$
ΔH_m	Enthalpie de mélange	$J.mol^{-1}$
IV	Indice de viscosité	$mL.g^{-1}$

K	Coefficient de consistance	$Pa.s^n$
K_L	Constante caractéristique du mélangeur statique	-
K_T	Constante caractéristique du mélangeur statique	-
L	Longueur du mélangeur statique	m
L	Longueur de la chambre de malaxage	m
$m_{éch}$	Masse de l'échantillon	g
$m_{éch,0}$	Masse de l'échantillon initiale	g
$m_{éch,f}$	Masse de l'échantillon finale	g
m_i	Degré de polymérisation du polymère i	-
$\dot{M}_{EPM}$	Débit massique en EPM	$g.mn^{-1}$
$\dot{M}_{PP}$	Débit massique en phase PP	$g.mn^{-1}$
$\dot{M}_{total}$	Débit massique total en sortie de mélangeur statique	$g.mn^{-1}$
n	Indice de pseudoplasticité	-
n	Nombre d'expériences	-
n_i	Nombre d'objet de diamètre d_i	-
N	Vitesse de rotation du rotor le plus rapide du malaxeur	$tours.mn^{-1}$
Ne	Nombre de Newton	-
N_{vis}	Vitesse de rotation des vis	$tours.mn^{-1}$
p	Rapport de viscosités	-
P	Pression	bar
p^*	Rapport de viscosités corrigé	-
P_{intr}	Pourcentage de PEG initialement introduit dans le mélangeur	-
P_{mes}	Pourcentage de PEG mesuré dans le mélange	-
ΔP	Perte de charge	bar
q	Nombre de coefficients du modèle mathématique considéré	-
Q_{PA66}	Débit volumique en PA 66	$mL.mn^{-1}$
Q_{PEG}	Débit volumique en PEG	$mL.mn^{-1}$
Q_{total}	Débit volumique total	$mL.mn^{-1}$
r	Position dans l'entrefer	m
r^*	Position dans l'entrefer où le cisaillement est indépendant de la nature du fluide	m

r_{ij}	Degré de corrélation, r_{ij}, entre deux coefficients θ_i et θ_j	-
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_e	Rayon externe du réacteur équivalent double Couette	m
Re_D	Nombre de Reynolds rapporté au diamètre du mélangeur	-
R_i	Rayon interne du réacteur équivalent double Couette	m
$R_{1/2}$	Position correspondant au milieu de l'entrefer	m
$Stu_{0.95}$	Critère de Student avec un risque de 5%	-
ΔS_m	Entropie de mélange	$J.mol^{-1}K^{-1}$
t	Temps d'écoulement de la solution de polymère	s
t_0	Temps d'écoulement du solvant	s
$t_{passage}$	Temps de passage dans le mélangeur statique	s
T	Température	°C / °K
T_f	Température de fusion	°C
u	Vitesse superficielle	$m.s^{-1}$
$v_{mélange}$	Volume massique du mélange	$L.g^{-1}$
v_{PA}	Volume massique du polyamide	$L.g^{-1}$
v_{PP}	Volume massique de la phase PP	$L.g^{-1}$
V	Volume du mélangeur statique sans éléments	mL
V_C	Volume de la cellule	m^3
V_E	Volume de l'enceinte	m^3
$V_{éch}$	Volume de l'échantillon	m^3
V_{mol}	Volume molaire	$cm^3.mol^{-1}$
$V(y_i)$	Variance de la grandeur y_i	-
$\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})$	Matrice des variances covariances	-
x_{PA}	Fraction massique de PA dans les mélanges	-
x_{PEG}	Fraction massique de PEG dans les mélanges	-
x^P	Polarité	-
$\mathbf{X}$	Matrice des effets	-
X_c	Taux de cristallinité	%

$\mathbf{X}^t$	Transposée de la matrice **X**	-
$\mathbf{X}^t\mathbf{X}$	Matrice d'information	-
$(\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}$	Matrice de dispersion	-
w	Fréquence de cisaillement	$rad.s^{-1}$
We_{crit}	Nombre de Weber critique	-
We*	Nombre de Weber modifié	-
y	Réponse étudiée à partir d'un plan d'expériences	-
$\mathbf{y}$	Vecteur des réponses mesurées	-
$\hat{y}$	Valeur estimée de la grandeur y	-
$\bar{y}$	Valeur moyenne des réponses mesurées	-

SYMBOLES GRECS	**DESIGNATION**	**UNITE**
α	Niveau de risque	-
$\dot{\gamma}$	Cisaillement	s^{-1}
γ	Tension interfaciale ou superficielle	$N.m^{-1}$
γ_{ip}	Terme polaire de la tension superficielle du composé i	$N.m^{-1}$
γ_{id}	Terme dispersif de la tension superficielle du composé i	$N.m^{-1}$
γ_{12}	Tension interfaciale entre les polymères 1 et 2	$N.m^{-1}$
Γ	Couple à l'équilibre	$N.m^{-1}$
ε	Fraction de vide du mélangeur statique	-
η	Viscosité	Pa.s
η_0	Viscosité du solvant	Pa.s
η_b	Viscosité du mélange	Pa.s
η_d	Viscosité de la phase dispersée	Pa.s
η_m	Viscosité de la matrice	Pa.s
η^*	Viscosité complexe	Pa.s
$\boldsymbol{\theta}$	Vecteur des coefficients du modèle	-
$\hat{\boldsymbol{\theta}}$	Vecteur des coefficients estimés	-

θ_i	Coefficient d'un modèle mathématique (i nombre entier)	-
$\hat{\theta}_i$	Coefficient estimé d'un modèle mathématique (i nombre entier)	-
Λ	Erreur d'ajustement du modèle	-
Λ^2	Variance d'erreur d'ajustement du modèle	-
ρ	Masse volumique	-
σ	Ecart type	-
σ_m	Erreur de mesure	-
σ_m^2	Variance d'erreur de mesure	-
σ_r^2	Variance d'erreur	-
$\Sigma(\hat{\theta})$	Matrice des degrés de corrélation	-
ν	Nombre de degré de liberté	-
ϕ_i	Fraction volumique du polymère i	-
ϕ_d	Fraction volumique de phase dispersée	-
ϕ_m	Fraction volumique de matrice	-
$\phi_{PA\ 66}$	Fraction volumique de polyamide 66 dans les mélanges	-
ϕ_{PP}	Fraction volumique de phase PP dans les mélanges	-
χ_{12}	Paramètre d'interaction de Flory – Huggins	-
Ω	Taux d'incorporation	-

EXPOSANTS	**SIGNIFICATION**
red	Réduit

INDICES	**SIGNIFICATION**
id	Identification
max	Maximum
mes	Mesuré
min	Minimum
rep	Répétition
sim	Simulé
val	Validation

ABREVIATIONS	SIGNIFICATION
ABS	Polyacrylonitrile butadiène styrène
ATD	Analyse thermogravimétrique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
C	Chaudière
CRTL	Centre de Recherches et de Technologies de Lyon
DSC	Calorimètre différentiel à balayage
E	Echangeur
EG	Ethylène glycol
EPDM	Copolymère d'éthylène propylène diène
EPM	Copolymères éthylène propylène
EPM-g-AM	Copolymères éthylène propylène greffé anhydride maléique
GEMICO	Centre de Génie Chimique des milieux rhéologiquement complexes
HDPE	Polyéthylène Haute Densité
HDT	Température de fléchissement sous charge
HIPS	Polystyrène choc
LCP	Polymère cristal liquide
LCPM	Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire
LCSM	Laboratoire de Chimie du Solide Minéral
LDPE	Polyéthylène Basse Densité
LSGC	Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
MEB	Microscopie à balayage électronique
MFI	Melt Flow Index
PA	Polyamide
PA 12	Polyamide 12
PA 6	Polyamide 6
PA 66	Polyamide 66
PBT	Polybutylène téréphtalate
PC	Polycarbonate
PE	Polyéthylène
PE 1	Pompe à engrenages numéro 1
PE 2	Pompe à engrenages numéro 2
PE 3	Pompe à engrenages numéro 3
PEG	Polyéthylène glycol
PEI	Polyéther imide

PEST	Polyester saturé
PET	Polyéthylène téréphtalate
PM	Pompe à membrane
POM	Polyoxyméthylène
Pp	Pompe primaire
PP	Polypropylène
PPE	Polyphénylène éther
PP-g-AM	Polypropylène greffé anhydride maléique
PPO	Oxyde de polyphénylène
Ps	Pompe secondaire
PS	Polystyrène
PUR	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDF	Polyfluorure de vinyldiène
R1	Réacteur numéro 1
R2	Réacteur numéro 2
RMN	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
RS	Relais statique
SBS	Styrène -butadiène-styrène
SEBS	Styrène-éthylène-butadiène-styrène
SEBS-g-AM	Styrène-éthylène-butadiène-styrène greffé anhydride maléique
SEC	Chromatographie d’exclusion stérique
Sel N	Sel de Nylon
THF	Tétrahydrofurane
TFE	2,2,2 – Trifluoroéthanol
UV	Ultraviolet

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Centre de Recherches et de Technologies de Lyon (CRTL) de la Société Rhodia et l'équipe de Génie des Procédés d'Elaboration et de Transformation des Polymères (GP2) du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) de Nancy. Il a pour objectif le développement et l'étude d'un procédé de fabrication à l'état fondu de mélanges de polymères à base de polyamides.

De part, notamment, de leur bonne tenue aux sollicitations mécaniques et thermiques, les polyamides constituent aujourd'hui une famille de polymères techniques très utilisée. Leurs applications couvrent en effet des domaines aussi variés et importants que ceux de l'automobile, de la cosmétique ou encore de l'industrie agroalimentaire.

Cependant, la forte concurrence dont ils sont la cible conduit à la recherche permanente de nouveaux marchés et à l'amélioration constante de leurs propriétés. C'est notamment dans ce contexte que sont de plus en plus développés des procédés de fabrication de mélanges à base de polyamides, procédés, si possible, moins coûteux et plus simples à mettre en œuvre que ceux basés sur la synthèse de nouveaux monomères et des polymères correspondants.

Actuellement, la plupart des mélanges de polymères sont élaborés par extrusion, ce qui implique une étape de fusion des polymères et qui induit par conséquent des coûts énergétiques supplémentaires et de possibles dégradations des produits.

Les travaux développés dans le cadre de cette thèse visent à proposer une alternative consistant à fabriquer les mélanges le plus en amont possible. A cette fin, il s'agira de concevoir et d'étudier un procédé permettant de réaliser des mélanges homogènes et stables composés :

- d'un polyamide (le polyamide 66), récupéré directement à l'état fondu en sortie du réacteur de synthèse
- et, d'autres polymères (ou additifs).

Pour réaliser cet objectif, il conviendra de concevoir et de mettre en œuvre une installation adaptée, intégrant des mélangeurs statiques à un pilote de polycondensation déjà mis au point au cours d'une précédente collaboration avec la Société Rhodia.

Pour que l'installation soit utilisable avec souplesse, deux polymères très différents seront mélangés au polyamide 66 (PA 66) :

- un polyéthylène glycol (PEG) de faible masse molaire, caractérisé par une viscosité extrêmement faible par rapport à celle du PA 66, qui devra permettre de tester et de dimensionner l'installation,
- un copolymère d'éthylène propylène (EPM) dont la viscosité sera du même ordre de grandeur que celle du PA 66, et qui sera ajouté en présence (ou non) d'un agent d'interface.

Le procédé devra ensuite être développé et étudié en analysant l'influence des principaux paramètres opératoires sur la morphologie des mélanges.

Ces mélanges seront également élaborés à l'aide de dispositifs conventionnels, intégrant l'étape de fusion. Il s'agira ainsi d'évaluer les performances du dispositif pilote à celles des outils classiquement utilisés dans l'industrie.

Le présent mémoire se présente sous la forme de six chapitres :

Le ***premier chapitre*** sera consacré à une synthèse bibliographique relative aux mélanges de polymères, notamment à leur mise en œuvre et au contrôle de leur morphologie. Nous nous attacherons également à dresser une vue d'ensemble des principaux mélanges à base de polyamides et de leurs propriétés d'usages. Une partie importante de cette bibliographie portera également sur les mélangeurs statiques et leurs principales applications dans les procédés industriels, ce qui constituera une aide dans le choix des mélangeurs les mieux adaptés à cette étude.

Le ***deuxième chapitre*** présentera les différents produits utilisés et leurs principales caractéristiques ainsi que l'ensemble des techniques d'élaboration et de caractérisation des différents matériaux fabriqués.

Le troisième et le quatrième chapitre seront regroupés dans **une première partie**, dédiée à l'étude des mélanges élaborés dans les mélangeurs conventionnels et à l'influence des principaux paramètres opératoires sur la morphologie des mélanges.

Plus particulièrement, le ***troisième chapitre*** sera consacré à l'étude des mélanges PA 66 / PEG, élaborés à l'aide d'un malaxeur Haake, puis d'un microcompounder DSM. L'analyse de ces mélanges de rapports de viscosités extrêmement faibles, (cas rarement recensé dans la littérature), sera réalisée et approfondie grâce au développement d'un modèle mathématique permettant de relier les principaux paramètres opératoires à la taille de la phase dispersée.

Le ***quatrième chapitre*** sera ensuite dévolu à l'étude des mélanges PA 66 / EPM, élaborés en malaxeur, en présence ou non d'un agent d'interface : le polypropylène greffé par de l'anhydride maléique (PP-g-AM).

Une **seconde partie**, constituée des cinquième et sixième chapitres, sera alors consacrée à l'élaboration des mélanges au moyen du pilote de polycondensation équipé des mélangeurs statiques.

Le ***cinquième chapitre*** sera plus particulièrement consacré à la présentation du procédé développé dans le cadre de ce travail. Il présentera notamment la phase de conception et de dimensionnement du dispositif de mélange en sortie du réacteur de synthèse.

Le ***sixième chapitre*** sera enfin dédié à l'étude du fonctionnement de l'installation et à la caractérisation des mélanges obtenus au moyen de celle-ci. Il y sera également question des performances du dispositif, ce qui sera réalisé au travers d'une comparaison avec les résultats obtenus à l'aide des mélangeurs conventionnels.

CHAPITRE 1

Etat de l'art

1. INTRODUCTION 19

2. LES MELANGES DE POLYMERES : GENERALITES 19

2.1 Notion de miscibilité 19
2.1.1 Définitions 19
2.1.2 Modèle thermodynamique de Flory-Huggins 20
2.1.3 Modèle thermodynamique de Coleman et Painter 21

2.2 Morphologie des mélanges de polymères immiscibles 22
2.2.1 Développement de la morphologie 22
2.2.2 Paramètres permettant de contrôler la morphologie 27

2.3 Compatibilisation des mélanges 29
2.3.1 Objectifs de la compatibilisation 29
2.3.2 Techniques de compatibilisation 29

3. TECHNOLOGIES UTILISEES POUR L'ELABORATION DES MELANGES DE POLYMERES 30

3.1 Classification 30

3.2 Technologies conventionnelles 30
3.2.1 Les malaxeurs 30
3.2.2 Les extrudeuses 31

3.3 Les mélangeurs statiques 32
3.3.1 Présentation 32
3.3.2 Principaux types de mélangeurs statiques 33
3.3.3 Applications 41

4. LES MELANGES A BASE DE POLYAMIDES 45

4.1 Propriétés des polyamides 46

4.2 Principaux mélanges à base de polyamides 48
4.2.1 Mélanges Polyamide / Polymères de commodité 48
4.2.2 Mélanges Polyamide / Polymères techniques 50
4.2.3 Mélanges Polyamide / Polymères de spécialité 51
4.2.4 Récapitulatif 51

5. CONCLUSION 52

1. INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré à l'étude des mélanges de polymères à base de polyamides, et des technologies associées à leur mise en œuvre. Il s'articulera autour de trois parties. La première présentera les notions générales de base relatives aux mélanges de polymères et au contrôle de la morphologie dans les systèmes hétérogènes. La seconde décrira les principales techniques d'élaboration des mélanges avec, d'une part, les techniques dites « conventionnelles », intégrant une étape de refusion des polymères, et d'autre part, la technologie des mélangeurs statiques susceptibles de permettre la réalisation de mélanges directement en sortie d'un réacteur de polycondensation. La troisième abordera le cas des mélanges à base de polyamides et sera focalisée notamment sur leurs principales propriétés.

2. LES MELANGES DE POLYMERES : GENERALITES

2.1 Notion de miscibilité

Le caractère généralement immiscible des macromolécules de nature chimique différente constitue la principale difficulté rencontrée lors de l'élaboration des mélanges de polymères. Le matériau résultant présente alors une structure polyphasique, très souvent instable.

2.1.1 Définitions

La miscibilité des composants d'un mélange est avant tout une notion thermodynamique. Elle est liée à l'énergie libre de mélange, définie par la relation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\,\Delta S_m \qquad \textbf{(1.1)}$$

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

La condition nécessaire, mais non suffisante, pour que les composants d'un mélange de polymères soient miscibles est :

$$\Delta G_m < 0 \qquad \textbf{(1.2)}$$

L'entropie de mélange est liée au nombre de réarrangements possibles des différents constituants du mélange (mesure du désordre). Ce nombre est d'autant plus faible que ces constituants présentent des masses molaires élevées. Dans le cas de macromolécules, l'entropie de mélange est donc positive mais faible. Dans ce cas, l'énergie libre de mélange peut s'apparenter à l'enthalpie de mélange :

$$\Delta G_m \approx \Delta H_m \qquad \textbf{(1.3)}$$

Cette dernière est représentative de la nature exothermique ou endothermique du mélange. Si deux polymères présentent des interactions répulsives, il est nécessaire de fournir de l'énergie pour les mélanger (processus endothermique). Ceci se traduit alors par une enthalpie de

mélange positive et donc, d'après la relation 1.3, à une énergie libre de mélange positive. Dans la majorité des cas, les polymères présentent des interactions répulsives, qui conduisent à une énergie libre de mélange positive favorable à une démixtion. Cependant, pour quelques exceptions, l'énergie libre peut être négative et conduire à une miscibilité complète ou partielle[1]. Il s'agit des cas où :

- les chaînes de polymères sont suffisamment courtes pour ne pas négliger l'entropie de mélange,
- l'enthalpie de mélange est positive mais faible (cas que l'on peut rencontrer dans le mélange d'homopolymères avec des copolymères),
- l'enthalpie de mélange est négative: dans ce cas, les entités chimiques de nature différente présentent des interactions intermoléculaires attractives (de type liaisons hydrogènes).

2.1.2 Modèle thermodynamique de Flory-Huggins

Pour mieux comprendre et mieux décrire le phénomène de miscibilité, on a souvent recours à un modèle thermodynamique qui permet d'expliciter l'entropie d'un mélange en fonction de sa composition. A ce titre, la théorie de Flory-Huggins est souvent utilisée pour traiter les mélanges de polymères. Dans ce modèle, le mélange est représenté par un maillage régulier où chaque nœud est occupé par une unité d'une chaîne macromoléculaire. D'après cette théorie[2], l'énergie libre de mélange peut être reliée à la composition du système par l'équation 1.4 :

$$\Delta G_m = RT\left(\frac{\phi_1}{m_1}\ln\phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2}\ln\phi_2 + \chi_{12}\phi_1\phi_2\right) \qquad \textbf{(1.4)}$$

où χ_{12} est le paramètre d'interaction de Flory – Huggins, m_i le degré de polymérisation du polymère i, ϕ_i la fraction volumique du polymère i et R la constante des gaz parfaits

L'équation 1.4 permet de représenter ΔG_m en fonction de la composition de l'un des deux composants (figure 1.1). A l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre de mélange doit être minimale. Ainsi, pour savoir si un mélange binaire de composition ϕ va former deux phases de compositions ϕ'et ϕ'' (avec $\phi'' = 1 - \phi'$), il convient de savoir si la séparation de phase éventuelle conduit à une augmentation ou à une diminution de l'enthalpie libre totale du mélange. Trois cas limites peuvent alors être rencontrés :

- le cas n°1 correspond à un mélange binaire de composés immiscibles en toutes proportions : ΔG_m est toujours positive
- le cas n°2 correspond à un mélange binaire de composés miscibles en toutes proportions : ΔG_m est une fonction convexe de la composition, toujours négative. On voit bien que le mélange de composition ϕ ne peut pas se séparer partiellement en deux phases de composition ϕ' et ϕ'', car dans ce cas, l'enthalpie libre totale serait augmentée.
- le cas n°3 correspond à un mélange partiellement miscible : ΔG_m est toujours négative mais présente une inversion de concavité pour une certaine gamme de composition. Il peut donc y avoir une séparation en deux phases de compositions

ϕ' et ϕ''. En effet, pour les compositions comprises entre ϕ' et ϕ'', le mélange peut se séparer en deux phases de compositions ϕ' et ϕ'' car dans ce cas, l'enthalpie libre totale diminue.

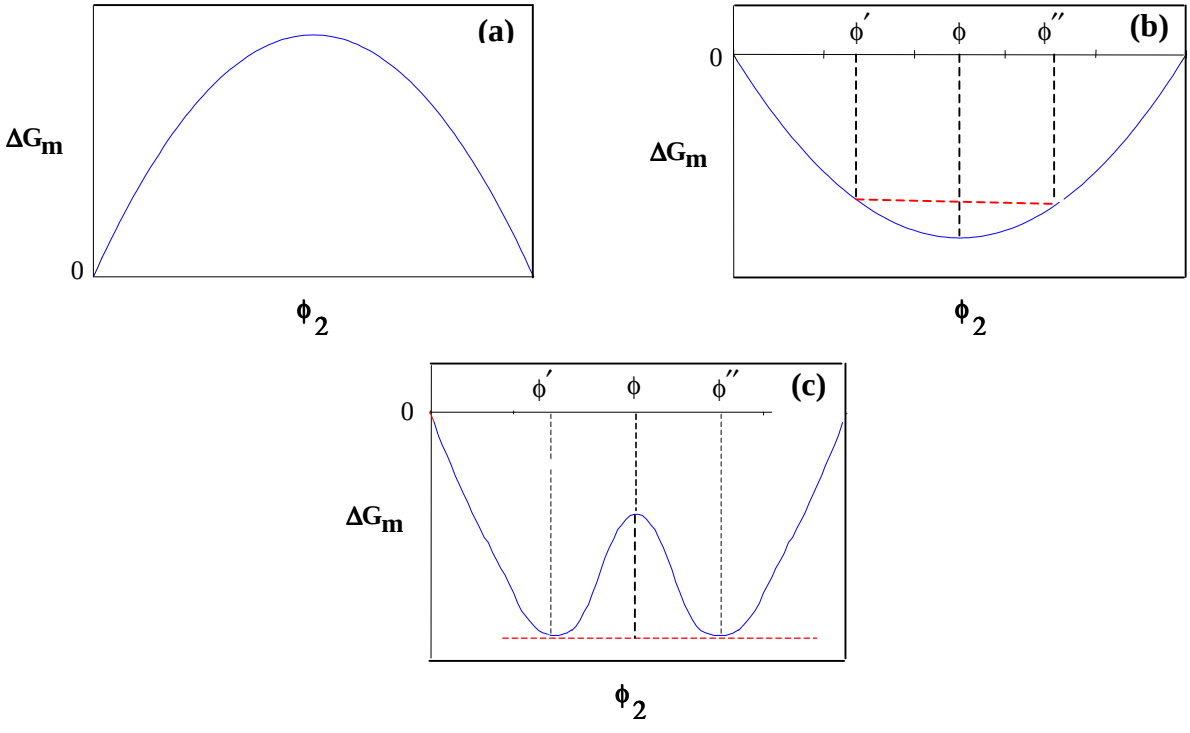


Figure 1.1 – Variation de l'énergie libre de mélange ΔG_m en fonction de la composition ϕ_2 pour les trois cas de figure: (a) = cas 1 ; (b) = cas 2 ; (c) = cas 3

Finalement, un mélange sera miscible en toutes proportions si les deux conditions suivantes sont réunies :

$$\Delta G_m < 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} > 0 \qquad \textbf{(1.5)}$$

Une des faiblesses du modèle de Flory-Huggins est l'hypothèse d'isomolécularité des constituants. De plus, il ne prévoit pas initialement le cas des systèmes présentant des interactions fortes (par exemple par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes entre les constituants du mélange). En effet, un des postulats de la théorie de Flory-Huggins est que le paramètre d'interaction est strictement positif. Or, pour des systèmes présentant des interactions fortes, il a été montré expérimentalement que des valeurs négatives pouvaient être obtenues.

2.1.3 Modèle thermodynamique de Coleman et Painter

Coleman et Painter[3] ont proposé une approche plus pratique de la miscibilité pour des polymères à interactions spécifiques (liaisons hydrogènes). Les auteurs introduisent un terme dans l'expression de l'énergie libre de mélange qui devient alors :

$$\Delta G_m = RT\left(\frac{\phi_1}{m_1}\ln\phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2}\ln\phi_2\right) + RT\chi_{12}\phi_1\phi_2 + \Delta G_H \qquad \textbf{(1.6)}$$

Le terme ΔG_H décrit l'énergie libre résultante des liaisons hydrogènes : il s'agit là d'une contribution le plus souvent favorable à la miscibilité.
Le terme $RT\chi_{12}\phi_1\phi_2$ représente une contribution défavorable à la miscibilité liée à des forces de répulsions.
Le paramètre d'interaction χ_{12} est ici toujours positif (comme initialement prévu dans la théorie de Flory-Huggins) et se calcule à partir des paramètres de solubilités des composés.

Dans le cas des mélanges de polymères à interactions spécifiques (liaisons hydrogènes), l'équation 1.6 met en évidence les mécanismes qui interviennent dans la miscibilité des composés. En effet, le premier terme de l'équation (représentant l'entropie) étant souvent négligeable, il apparaît que la miscibilité du mélange sera contrôlée par la compétition entre les interactions spécifiques (qualifiées de forces « chimiques ») et les forces de répulsions (qualifiées de forces « physiques »). De plus, il existe également une compétition au sein même des interactions spécifiques entre, les liaisons chimiques entre les groupes fonctionnels des différents constituants du mélange (liaisons intermoléculaires) et l'association entre molécules similaires du composé pur (liaisons intramoléculaires).

2.2 Morphologie des mélanges de polymères immiscibles

2.2.1 Développement de la morphologie

Nous présentons dans ce paragraphe les mécanismes responsables de la morphologie des mélanges de polymères et la façon dont ils se mettent en place dans les principaux mélangeurs industriels.

Rupture de gouttes

Au cours du mélange de polymères immiscibles, deux types de forces interviennent dans l'évolution de la morphologie :

- *les forces visqueuses ou de cisaillement* exercées par la matrice et qui tendent à déformer les domaines de la phase dispersée, engendrant une augmentation de la surface de contact entre les deux phases.
- *les forces interfaciales ou de cohésion*, qui résultent de la tension superficielle entre les deux phases et qui tendent à minimiser la surface de contact par un retour à la forme d'équilibre (généralement la forme sphérique)

Dans le cas d'une particule sphérique, la condition de déformation s'écrit sous la forme d'un nombre adimensionnel, le nombre capillaire (Ca) défini par le rapport des contraintes visqueuses sur les contraintes interfaciales (relation 1.7).

$$Ca = \frac{\eta_m d_p \dot{\gamma}}{2\gamma} \qquad \textbf{(1.7)}$$

où d_p est le diamètre de la particule, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement, γ la tension interfaciale et η_m la viscosité de la matrice

Au début de l'étape de mélange, les domaines de phase dispersée sont de taille importante. De ce fait, les forces visqueuses sont plus importantes que les forces de cohésion : les valeurs du nombre capillaire sont donc très élevées. La phase dispersée aura donc tendance à se déformer : le mélange est alors caractérisé de « distributif ».

La taille de la phase dispersée diminuant, les forces interfaciales deviennent de plus en plus importantes : le nombre capillaire diminue jusqu'à atteindre une valeur critique appelée nombre capillaire critique (Ca_{crit}). Pour cette valeur du nombre capillaire, on assiste à une rupture de la phase dispersée, donnant naissance à des gouttes de tailles plus petites. Le mélange est alors caractérisé de « dispersif ».

Pour $Ca < Ca_{crit,}$ les forces de cohésion et de cisaillement se compensent de telle sorte que la déformation de la goutte devient minime : un état stable est alors atteint.

Le mécanisme de rupture de la phase dispersée se décompose donc en deux étapes : une déformation des domaines de phase dispersée et la rupture à proprement parlée conduisant à des tailles de gouttes plus petites.

Taylor[4-5] fut l'un des tous premiers à s'intéresser à ce mécanisme. Pour une goutte d'un fluide newtonien dans un champ de cisaillement simple, il a modélisé la taille de la goutte à partir du nombre capillaire et d'un second nombre adimensionnel, le rapport des viscosités, p, défini par la relation :

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \qquad \textbf{(1.8)}$$

où η_d est la viscosité de la phase dispersée

Taylor a obtenu la relation 1.9, permettant de calculer le diamètre maximal stable (diamètre au-delà duquel la goutte se brise) en régime de cisaillement simple :

$$d_p = \frac{16\gamma(p+1)}{\dot{\gamma}\,\eta_m(19p+16)} \qquad \textbf{(1.9)}$$

Cependant, cette relation n'est valable que pour $p < 2.5$.

Pour $p > 2.5$, Taylor prévoit une impossibilité de rupture de la goutte. De plus, cette équation n'est valable que dans le cas de petites déformations sur des fluides newtoniens.

Ces résultats ont été repris par de nombreux auteurs, notamment par Grace[6], qui a réalisé une étude expérimentale sur la rupture d'une goutte d'un fluide newtonien pour des cisaillements simples et des cisaillements élongationnels. Il a établi notamment une carte des valeurs critiques du nombre capillaire en fonction du rapport des viscosités pour les deux types de cisaillements (figure 1.2) Il a ainsi montré expérimentalement que pour un champ de cisaillement simple, la rupture n'est pas envisageable pour $p > 4$ et que dans un champ élongationnel, la rupture est envisageable pour n'importe quel rapport des viscosités. Il a

également montré que pour un écoulement élongationnel la valeur de Ca_{crit} est toujours inférieure à celle obtenue pour un écoulement simple.

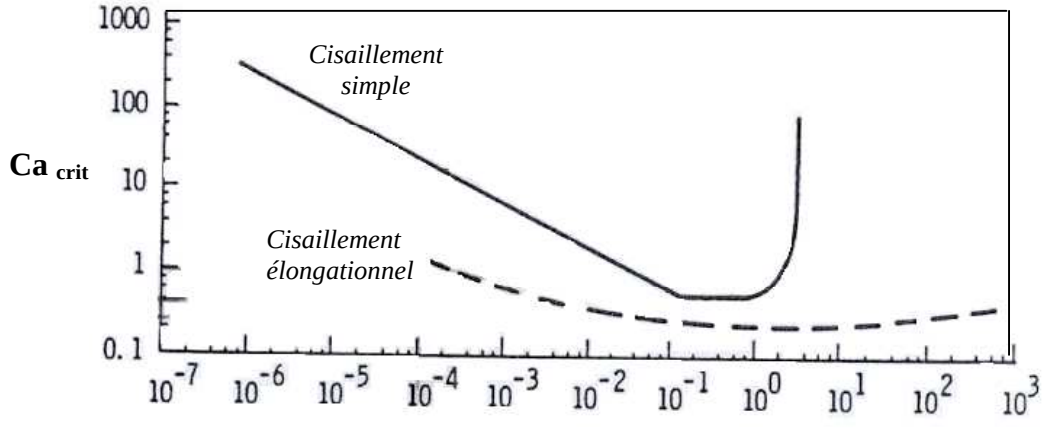


Figure 1.2 – Carte des valeurs critiques de Ca_{crit} (d'après Grace[6])

Coalescence des gouttes

Au cours de l'élaboration d'un mélange de polymères, il faut ajouter au phénomène de déformation et de rupture des gouttes le phénomène de coalescence qui tend à s'y opposer.

Les différents travaux sur la coalescence au sein des mélanges de polymères permettent de considérer, suivant les conditions d'étude:

- *la coalescence statique*, rencontrée lorsque le matériau est soumis à un recuit en l'absence de contraintes extérieures
- l*a coalescence dynamique*, rencontrée lorsque le mélange est soumis à des conditions de cisaillement contrôlées

Initialement proposé dans le cas de fluides newtoniens, le processus de coalescence entre deux gouttes, dans un mélange de polymères, peut être représenté par un mécanisme en quatre étapes[7-9] (figure 1.3) :

(1) rapprochement de deux gouttes

(2) drainage de la phase continue (matrice) piégée entre les gouttes, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur du film de matrice

(3) rupture du film de matrice à partir d'une certaine épaisseur critique

(4) coalescence des deux gouttes

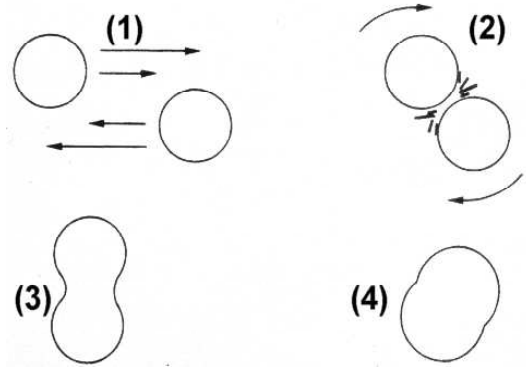


Figure 1.3– Illustration du mécanisme de coalescence[8]

Les phases (3) et (4) sont généralement assimilées à une seule étape. Dans la modélisation du phénomène de coalescence, seules les deux premières étapes sont prises en compte.

Dans le cas de la coalescence statique, le rapprochement des gouttes (étape n°1) est contrôlé par le mouvement brownien alors que dans le cas de la coalescence dynamique, il est contrôlé par le champ de cisaillement et la concentration de la phase dispersée. Une augmentation du cisaillement et de la concentration de la phase dispersée (c'est-à-dire de la densité de particules) permet d'augmenter la fréquence des collisions. Le drainage de la matrice (étape n°2) dépend de la rigidité et de la mobilité de l'interface des gouttelettes.

Elmendorp et Van der Vegt[10] envisagent deux cas possibles : celui où l'interface est immobile et celui où elle est mobile. La nature de l'interface dépend à la fois des caractéristiques de la matrice, de la phase dispersée et de l'interface : le cas des interfaces immobiles correspond notamment à des systèmes où la viscosité de la phase dispersée est élevée et/ou des interactions fortes existent entre les composants du mélange. La probabilité de drainage du film interfacial diffère en fonction de la nature de l'interface : elle est notamment plus faible dans le cas d'une interface immobile. La probabilité de coalescence est considérée égale au produit des probabilités de collision et de drainage.

<u>Evolution de la morphologie dans les mélangeurs industriels</u>

Les principaux mélangeurs utilisés dans l'industrie pour le mélange de polymères fondus sont les malaxeurs et les extrudeuses. Dans la plupart des études utilisant des polymères immiscibles, les deux produits sont introduits simultanément, sous forme de granulés, dans la chambre de malaxage ou dans la trémie de l'extrudeuse.

Dans ces conditions, Scott[11] et Sundararaj[12] ont montré que la réduction de la taille des domaines de la phase dispersée se produit principalement au cours de l'étape de fusion, pendant les premières minutes de malaxage ou dans la première zone de l'extrudeuse.

A partir de travaux réalisés à l'aide d'un malaxeur, Scott et al[11] ont expliqué cette réduction par le mécanisme schématisé sur la figure 1.4 :

- Les granulés de la phase dispersée sont d'abord étirés et déformés sous la forme de feuillets ou de rubans sur les parois chaudes du malaxeur *(étape 1)*
- Puis, sous l'effet de la tension interfaciale, les feuillets deviennent instables et des trous, remplis par la matrice, se forment alors en leur sein *(étape 2)*

- Rapidement, ces trous grandissent en taille et en concentration jusqu'à ce qu'une structure en lacets (ou en dentelles) se forme *(étape 3)*
- Cette structure se rompt ensuite pour former des particules de formes irrégulières dont la taille est proche de la taille finale de la dispersion *(étape 4)*
- Sous l'effet du cisaillement et de la tension interfaciale, ces particules évoluent ensuite vers la morphologie finale *(étape* 5*)*

Sundararaj et al [12] ont identifié le même mécanisme dans le cas de mélanges réalisés dans une extrudeuse bivis co-rotative.

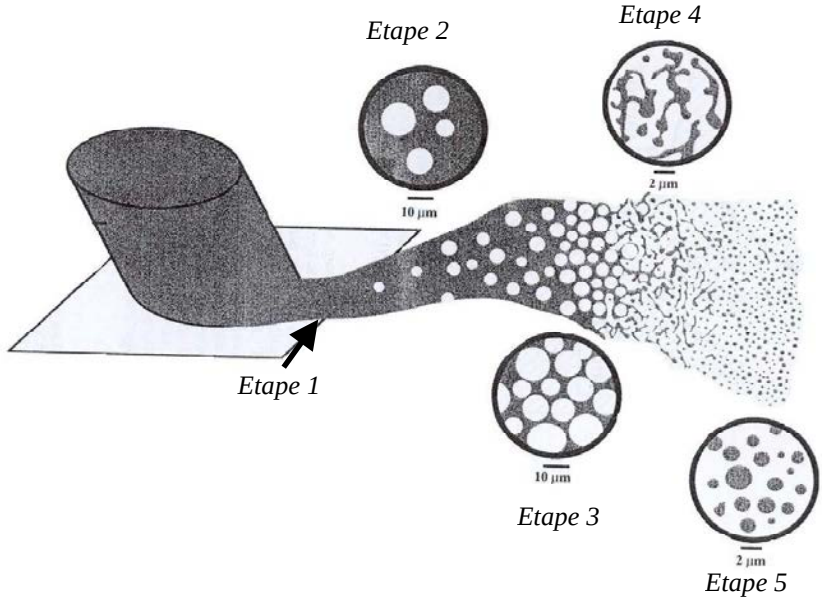


Figure 1.4 – Evolution de la morphologie dans les mélangeurs industriels[11]

Au cours de ces deux études[11-12], le composant minoritaire qui forme la phase dispersée a une température de fusion supérieure à celle du composant majoritaire qui forme la phase continue : le composant minoritaire fond donc plus tard que le composant majoritaire. Sundararaj et al.[13] ont montré que dans le cas où le composant minoritaire fond plus rapidement que le composant majoritaire, un mécanisme, similaire à celui décrit dans le cas précédent, peut s'appliquer. Dans ce cas, c'est le composant majeur qui est déformé en feuillets qui donnent ensuite naissance à des trous remplis par le composant minoritaire. Au cours du processus, une inversion de phase se met ensuite en place : le composé majeur devient la phase continue et le composé mineur, la phase dispersée.

Bourry et al[14] ont complété ces travaux, par une étude sur des mélanges PS / HDPE réalisés dans une extrudeuse bi-vis selon trois procédures :

- *Procédure n°1* : des granulés de HDPE et PS alimentent la trémie de l'extrudeuse bi-vis,
- *Procédure n°2* : des granulés de HDPE alimentent la trémie et le PS, préalablement plastifié dans une extrudeuse mono vis, est ajouté dans une zone de l'extrudeuse bivis située après la trémie,

- *Procédure n°3* : des granulés de HDPE alimentent la trémie et le PS, préalablement plastifié dans une extrudeuse mono vis, est ajouté dans une zone de l'extrudeuse bi-vis située plus loin en aval de la trémie que celle de la procédure n°2.

Dans les trois cas, les auteurs obtiennent un même diamètre moyen et une même distribution : sans remettre en cause que le maximum de réduction de taille intervient au cours de l'étape de fusion, ils concluent cependant qu'une fois les deux polymères totalement fondus, la morphologie répond très rapidement à son environnement (c-a-d aux conditions de cisaillement imposées). Ce sont donc les derniers éléments de vis, en sortie de l'extrudeuse, qui fixent la morphologie finale du mélange.

2.2.2 Paramètres permettant de contrôler la morphologie

Type de procédé

Au cours d'une étude portant sur des mélanges de polycarbonate et polypropylène, Favis et Therrien[15] ont montré que la taille de la phase dispersée est plus petite lorsque le mélange est réalisé par extrusion que lorsqu'il est effectué dans un malaxeur pour des conditions opératoires identiques. L'écart des tailles observé devient cependant de plus en plus faible au fur et à mesure que le rapport des viscosités diminue : lorsque ce rapport est égal à 4.5, les auteurs montrent qu'il n'existe plus de différence de tailles de la dispersion entre les mélanges obtenus par extrusion et par malaxage.

Rapport des viscosités

Pour les mélanges de polymères, Wu[16] a établi expérimentalement une relation entre le nombre de Weber et le rapport de viscosités. Le nombre de Weber est une variante du nombre capillaire dans laquelle le rayon de la particule est remplacé par le diamètre moyen en nombre des diamètres de la dispersion. A partir de mélanges polyamide / élastomères et polyéthylène téréphtalate / élastomères, obtenus à l'aide d'une extrudeuse bivis, Wu obtient la relation suivante :

$$We_{crit} = \frac{\dot{\gamma}\,\eta_m d_n}{\gamma} = 4\left(\frac{\eta_d}{\eta_m}\right)^{\pm 0,84} \qquad \textbf{(1.10)}$$

où le signe de l'exposant est positif si le rapport des viscosités est supérieur à 1 (et négatif s'il est inférieur à 1), d_n est le diamètre moyen en nombre et We_{crit} le nombre de Weber critique

Cette relation montre que le diamètre moyen de la phase dispersée est minimal pour un rapport des viscosités proche de 1. Il convient cependant de noter que l'auteur possède peu de données pour $p < 1$ et qu'il indique que ses conclusions pour ce domaine restent incertaines. Néanmoins, ce résultat a été vérifié par d'autres auteurs[17], qui, pour des mélanges polyéthylène / polyamide, ont également obtenu une taille minimale de phase dispersée pour $p = 1$.

Il existe cependant des études qui contredisent ces observations. Ainsi, Favis et Chalifoux[18] ont pu montrer, à partir de mélanges polypropylène / polycarbonate élaborés en malaxeur, que pour $p > 1$, le diamètre des particules de la phase dispersée augmente avec le rapport des

viscosités et que pour p < 1, la taille des particules diminue quand le rapport des viscosités diminue pour atteindre une valeur minimale pour p = 0.15.

Concentration de la phase dispersée

La composition des mélanges a généralement un effet assez marqué sur la morphologie. Plusieurs travaux[12,17,19,20] ont en effet démontré qu'une augmentation de la concentration de la phase dispersée conduit à une augmentation de la taille de ses domaines, qui évoluent progressivement d'une structure nodulaire vers une structure co-continue, suivie d'une inversion de phase.[17,19]

Pour de très faibles concentrations de cette phase dispersée, une taille minimale de particules peut être obtenue[12,21]. En effet, plus sa concentration diminue, plus le phénomène de coalescence s'atténue : la taille des particules devient alors plus petite.

Le modèle de Taylor et la relation de Wu ne tiennent pas compte du phénomène de coalescence. Afin d'y remédier, Serpe et al.[17] ont introduit dans la relation de Wu, une fonction empirique F(ϕ) définie par :

$$F(\phi)=1-(4\phi_d\phi_m)^{0.8} \qquad \textbf{(1.11)}$$

où ϕ_d et ϕ_m sont respectivement les fractions volumiques de la phase dispersée et de la matrice

Ils ont ainsi établi que le diamètre des particules pouvait être donné par la relation:

$$d_n = \frac{4\gamma}{\dot{\gamma}\,\eta_b F(\phi)}\left(p^*\right)^{\pm 0.84} \qquad \textbf{(1.12)}$$

avec $p^* = \frac{\eta_d}{\eta_b}$ le rapport des viscosités corrigé, η_b la viscosité du mélange et où le signe de l'exposant est positif si $p^* > 1$ et négatif si $p^* < 1$

Taux de cisaillement

L'évolution de la taille des particules en fonction du taux de cisaillement a donné lieu à de nombreux travaux dont les résultats apparaissent assez contradictoires.

D'après le modèle théorique de Taylor et la relation de Wu, ce diamètre diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Ce résultat a été confirmé par Serpe et al.[17]

Or, à partir d'une étude expérimentale portant sur un système polystyrène / polypropylène, Sundararaj et al.[18] ont montré que ce diamètre passe par un minimum lorsque le taux de cisaillement dans le mélangeur augmente sur un intervalle compris entre 30 s^{-1} et 270 s^{-1}. Cependant l'écart entre le diamètre maximal et le diamètre minimal reste assez faible : la vitesse de cisaillement apparaît donc comme ayant peu d'effet sur la taille des particules.
Ce constat a été confirmé par Favis[22] sur des mélanges polypropylène / polystyrène : pour une vitesse de rotation des vis du malaxeur comprise entre 10 et 90 s^{-1}, Favis montre que les diamètres moyens en nombre et en volume varient peu sur l'intervalle considéré.

Ghodgaonkar[23], a montré que l'erreur commise sur la détermination des diamètres moyens ne permet pas de dégager clairement une variation du diamètre en fonction du cisaillement.

Fortenly et al.[24] ont développé un modèle théorique afin de prédire pour des systèmes concentrés, la relation entre la taille des particules et le taux de cisaillement : il apparaît que cette relation dépend fortement des propriétés des composants et que le cisaillement peut être une fonction croissante, décroissante ou non monotone du taux de cisaillement.

Ces résultats plutôt contradictoires montrent la complexité des mélanges de polymères pour lesquels il est parfois difficile d'établir une relation entre la morphologie et le taux de cisaillement.

Tension interfaciale

D'après le modèle de Taylor et la relation de Wu, une diminution de la tension interfaciale conduit à une taille plus petite des particules. La diminution de la tension interfaciale est généralement réalisée par compatibilisation des polymères immiscibles.

2.3 Compatibilisation des mélanges

2.3.1 Objectifs de la compatibilisation

Comme cela a été rappelé par ailleurs, dans la plupart des cas, les polymères sont immiscibles et présentent de mauvaises propriétés mécaniques s'ils sont élaborés en l'absence d'un agent interfacial (compatibilisant). En effet, dans les mélanges non compatibilisés, l'adhésion entre la matrice et la phase dispersée est faible, ce qui empêche le transfert de contraintes engendrées par des forces externes. De plus, différentes tailles de domaines de phase dispersée peuvent être obtenues : la structure interne du mélange n'est alors pas homogène, ce qui peut engendrer des concentrations de contraintes quand le matériau est déformé.

En conséquence, l'obtention de mélanges présentant de bonnes propriétés mécaniques nécessite le recours à une compatibilisation, qui devra être réalisée en vue[25] :

- de diminuer la tension interfaciale, ce qui facilitera la dispersion
- de stabiliser la morphologie notamment afin d'éviter son évolution au cours des étapes de mise en forme du matériau
- d'augmenter l'adhésion entre les phases, ce qui facilite le transfert de contrainte et qui améliore ainsi les propriétés mécaniques du produit

2.3.2 Techniques de compatibilisation

La compatibilisation est généralement réalisée selon deux méthodes[25] :

- *la compatibilisation non réactive* qui consiste en l'addition d'une petite quantité,
    - soit d'un troisième composant miscible avec les deux phases *(on parle alors de co-solvant),*
    - soit d'un copolymère dont une partie est miscible avec un des polymères, l'autre partie étant miscible avec le second polymère.

- *la compatibilisation réactive ou in situ* dont le principe est basé sur la génération *in situ* d'un copolymère à blocs ou greffé

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie, les trois objectifs décrits au paragraphe précédent seront plus ou moins atteints.

Généralement, la compatibilisation réactive est préférée à la compatibilisation non réactive. En effet, l'ajout d'un copolymère préformé (compatibilisation non réactive) conduit souvent à la formation de micelles : la partie du copolymère qui n'est pas présente à l'interface est alors inefficace vis-à-vis de la compatibilisation, ce qui nécessite l'utilisation de quantités importantes de copolymères pour atteindre un niveau de compatibilisation satisfaisant. Ceci engendre alors un coût important lié notamment à la préparation du copolymère préformé, ce qui constitue généralement un critère restrictif pour envisager l'utilisation de cette méthode au niveau industriel.

3. TECHNOLOGIES UTILISEES POUR L'ELABORATION DES MELANGES DE POLYMERES

3.1 Classification

L'obtention de mélanges de polymères peut être obtenue selon deux voies [26] :

- par mélange des polymères à l'état fondu
- par dissolution des polymères dans un solvant commun, que l'on évapore ensuite

Dans ce qui suit, nous traiterons exclusivement du mélange à l'état fondu qui constitue la méthode la plus couramment utilisée industriellement. Les cas des malaxeurs (mélangeurs discontinus) et des extrudeuses (mélangeurs continus) seront successivement étudiés. Ils composent à ce jour la technologie conventionnelle. La technologie des mélangeurs statiques sera ensuite détaillée, dans un premier temps de manière générale, puis plus spécifiquement dans le cas des polymères.

3.2 Technologies conventionnelles

3.2.1 Les malaxeurs

Cette technologie est depuis longtemps connue dans le domaine des polymères. Un malaxeur est constitué d'une chambre de mélange dans laquelle tournent deux rotors en forme d'hélice. Les différents composants du mélange y sont introduits par une trémie et maintenus à l'intérieur au moyen d'un obturateur mu par un piston. En vue d'améliorer la qualité du mélange, des améliorations ont été continuellement apportées à cette technologie notamment sur la vitesse de rotation et la géométrie des rotors ainsi que sur le contrôle de la température de la chambre de mélange.

Plusieurs malaxeurs sont maintenant disponibles sur le marché. Parmi les plus répandus, on trouve les mélangeurs de laboratoire (Brabender ou Haake) et ceux de taille industrielle (Banbury ou Moriyama). Longtemps utilisés industriellement, les malaxeurs ont peu à peu laissé place à des mélangeurs continus (extrudeuses), plus avantageux en termes de productivité. Ils restent néanmoins utilisés pour des polymères bien spécifiques tels que le polychlorure de vinyle (PVC), le polyacrylonitrile butadiène styrène (ABS) ou des mélanges polyoléfines / noir de carbone. Par ailleurs, ils sont préférés aux extrudeuses pour des opérations nécessitant des temps de mélange importants.

3.2.2 Les extrudeuses

L'extrusion est actuellement la technologie la plus utilisée industriellement pour réaliser des mélanges de polymères.

Quelque soit le type d'extrudeuse (monovis ou bivis), l'opération de mélange, effectuée avec des éléments de convoyage classiques, est de faible efficacité. Pour palier à ce défaut, des éléments spécifiques sont ajoutés. Dans le cas des monovis, on peut citer par exemple les embouts Dulmage avec un ou plusieurs filets interrompus pour améliorer le mélange « distributif » ou les embouts avec un anneau de cisaillement pour améliorer le mélange « dispersif ». Dans le cas des bivis, des éléments type malaxeur, pas inverse ou pas direct sont utilisés.

Contrairement à l'extrudeuse monovis dans laquelle le transport des polymères se fait grâce au frottement des granulés, de la vis et du fourreau, le transport dans une extrudeuse bivis est similaire au fonctionnement d'une pompe à engrenages avec un effet de déplacement positif. Un remplissage total du chenal n'est donc pas requis, ce qui permet notamment de découpler le débit et la vitesse de rotation des vis. Ce découplage offre notamment la possibilité d'augmenter le cisaillement (et donc le mélange « dispersif ») dans l'extrudeuse bivis, par augmentation de la vitesse de rotation, à des valeurs qu'il n'est pas possible d'atteindre dans une extrudeuse monovis où les frottements seraient trop importants du fait du remplissage complet du chenal.

Enfin, les extrudeuses monovis sont généralement monoblocs alors que les extrudeuses bivis sont plutôt modulaires. Ces dernières offrent donc une plus grande souplesse dans la répartition des éléments le long de la vis.

De manière générale, les extrudeuses bivis restent donc plus performantes en terme de mélange et plus flexibles que les extrudeuses monovis, ce qui en fait la géométrie privilégiée.

Plusieurs critères permettent de classer les différents types d'extrudeuses bivis. Parmi les principaux, on notera :

- le sens de rotation des vis

Les vis sont dites corotatives lorsqu'elles tournent dans le même sens. Dans ce cas, la matière peut passer d'une vis à l'autre en suivant une trajectoire hélicoïdale, en forme de huit. Les vis sont dites contrarotatives lorsqu'elles tournent dans le sens contraire. Dans ce cas, le volume occupé par la matière est sous forme de chambre en « C ». (figure 1.5)

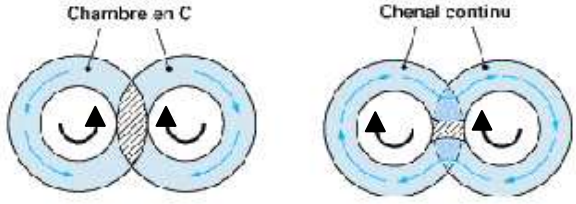


Figure 1.5 - Représentation des vis contrarotatives et corotatives

- l'interpénétration des vis

Les vis sont qualifiées d'interpénétrées lorsque le filet de l'une d'entre elles pénètre à l'intérieur du chenal de l'autre. Si ce n'est pas le cas, les vis sont dites tangentes ou non interpénétrées.

Parmi les configurations les plus utilisées, on retrouve :

- l'extrudeuse bivis corotative interpénétrée
- l'extrudeuse bivis contrarotative non interpénétrée
- l'extrudeuse bivis contrarotative interpénétrée

Le choix d'une de ces configurations dépend de son utilisation. Généralement, un temps de séjour court et une distribution des temps de séjour (DTS) étroite sont importants pour éviter les dégradations et obtenir des matériaux homogènes. Les DTS les plus étroites sont obtenues avec des extrudeuses bivis contrarotatives interpénétrées mais au détriment d'un mélange efficace. Le meilleur compromis entre une DTS étroite et un bon mélange est souvent obtenu avec une extrudeuse bivis corotative. Pour optimiser la qualité du mélange, d'autres facteurs interviennent comme par exemple le profil des vis ou la localisation du lieu de l'injection du second produit.

3.3 Les mélangeurs statiques

3.3.1 Présentation

La majorité des mélangeurs en ligne, utilisés pour réaliser des dispersions liquide / liquide, sont soit des moulins colloïdaux, soit des rotors stators. Cependant, leur utilisation avec des fluides visqueux est pratiquement impossible du fait des valeurs élevées de couples générés et à cause de l'échauffement local important créé par dissipation visqueuse[27]. Dans ce cas de figure, les mélangeurs statiques constituent une alternative intéressante.

Un mélangeur statique est composé d'un tube garni d'éléments dont la géométrie et le nombre varient en fonction des produits utilisés et de l'application visée. Comme son nom l'indique, un mélangeur statique ne comprend pas de partie mobile : l'énergie nécessaire au mélange est fournie par le dispositif d'écoulement (généralement une pompe). Cette énergie est dissipée sous la forme d'une perte de charge qui constitue généralement le critère limitant pour ce type de technologie.

Le mécanisme de mélange dépend du type d'écoulement (laminaire ou turbulent) au sein du mélangeur statique, ce qui conditionne généralement son utilisation. En régime laminaire, le flux est continuellement divisé et recombiné en courants partiels. En régime turbulent, le mélangeur statique augmente la turbulence et produit un mélange radial intense, notamment à proximité des parois du tube.

3.3.2 Principaux types de mélangeurs statiques

Il existe plus d'une trentaine de modèles de mélangeurs statiques actuellement commercialisés[28]. Dans ce qui suit, nous allons présenter les principales géométries rencontrées et les opérations unitaires qu'elles permettent de réaliser.

Les mélangeurs Kenics

- *le mélangeur Kenics KM*

Il se compose d'un tube à l'intérieur duquel sont fixés une série d'éléments hélicoïdaux à pas alternativement inversés. Le bord de fuite des éléments est attaché avec le bord d'attaque de l'élément suivant avec lequel il forme un angle droit (figure 1.6).

Ce mélangeur fonctionne aussi bien en régime laminaire et que turbulent. Il peut être utilisé pour réaliser des mélanges ou des dispersions avec des liquides ou des gaz. Il est également employé dans des opérations d'homogénéisation thermique.

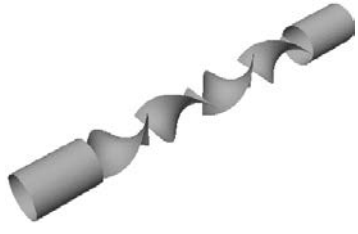


Figure 1.6 – Mélangeur Kenics KM

- *le mélangeur HEV (« high efficiency vortex »)*

Les mélangeurs HEV (figure 1.7) sont composés d'éléments en forme de trapèzes (géométrie brevetée) disposés dans un tube. Ces éléments conduisent à la formation de vortex (régime d'écoulement turbulent) dont l'énergie est utilisée pour l'opération de mélange. Le fluide s'écoule de manière « libre », ce qui permet de réduire les risques de bouchage et d'agglomération.

Le mélangeur HEV permet de réaliser des mélanges de liquides miscibles de faible viscosité en régime turbulent. Il peut être également employé pour réaliser des mélanges gaz / gaz.



Figure 1.7 – Mélangeur HEV

Les mélangeurs Ross

- *le mélangeur LPD (« low pressure drop »)*

Chaque élément du mélangeur LPD est constitué de deux diaphragmes semi-elliptiques, se croisant au centre avec un angle de 45° ou 60° par rapport à l'axe de l'écoulement (figure 1.8). Une version de ce mélangeur a également été conçue pour des applications avec de très faibles pertes de charges (mélangeur LLPD).

Les mélangeurs LPD / LLPD travaillent aussi bien en régime laminaire que turbulent. Le mélangeur LDP peut être utilisé pour homogénéiser des mélanges liquide / liquide. Le mélangeur LLPD est employé pour réaliser des mélanges de liquides ou de gaz avec de très faibles pertes de charges.

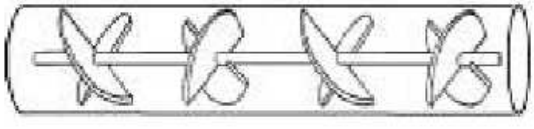


Figure 1.8 – Mélangeur LPD

- *le mélangeur ISG (« Interfacial Surface Generator »)*

La forme des éléments de ce mélangeur est conçue de telle sorte que deux éléments adjacents forment une chambre trapézoïdale. Quatre petits tubes ont été forés à l'intérieur de chaque tronçon afin de permettre le passage du flux. Les orifices de sortie de ces petits tubes se situent le long d'un diamètre perpendiculaire au diamètre sur lequel sont alignés les orifices d'entrée (figure 1.9).

Ce mélangeur est essentiellement utilisé pour des opérations de mélange d'additifs en régime laminaire. Il peut être également employé pour des dispersions solide / liquide ou des homogénéisations thermiques.

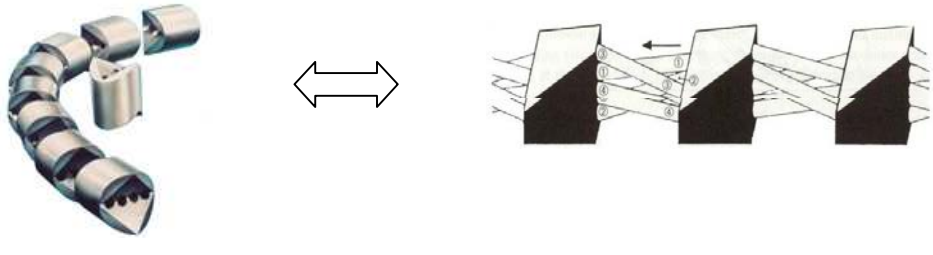


Figure 1.9 – Mélangeur ISG

Les mélangeurs Sulzer

- *le mélangeur SMX*

Chaque élément de ce mélangeur est constitué par un réseau de lames croisées inclinées par rapport à l'axe. Chaque élément est décalé de 90 ° par rapport à l'élément qui le précède (figure 1.10).

Ce mélangeur est principalement utilisé en régime laminaire. Il permet le mélange de fluides fortement visqueux ainsi que le mélange et la dispersion de liquides présentant de grandes différences de viscosités. Il peut également être utilisé comme réacteur de polymérisation pour des diamètres de conduites inférieurs à 150 mm (au-delà, des problèmes de transferts thermiques peuvent être rencontrés).

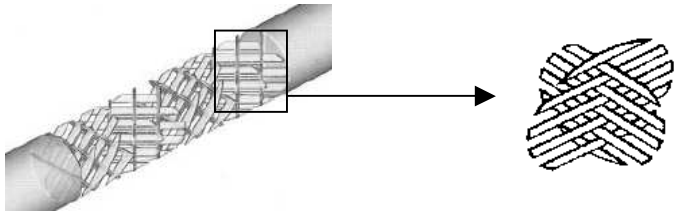


Figure 1.10 – Mélangeur SMX

- *le mélangeur SMXL*

Le mélangeur SMXL monotube (figure 1.11) est constitué de deux tubes concentriques, le cylindre interne contenant les éléments de mélange. Un fluide caloporteur circule entre les cylindres interne et externe. La géométrie du mélangeur SMXL est plus ouverte que celle du mélangeur SMX (figure 1.12) : les éléments occupent donc moins de volume dans le tube. De plus, le produit est moins cisaillé que dans la géométrie SMX, d'où un mélange moins efficace. Une version multitube est également disponible lorsque le débit de passage est limité en monotube.

Ce mélangeur est essentiellement utilisé comme échangeur de chaleur pour des applications qui nécessite un mélange continu sur de grandes longueurs de tubes. Il est également utilisé comme réacteur de polymérisation (seulement pour des diamètres de conduites inférieurs à 150 mm pour les mêmes raisons que le mélangeur SMX).

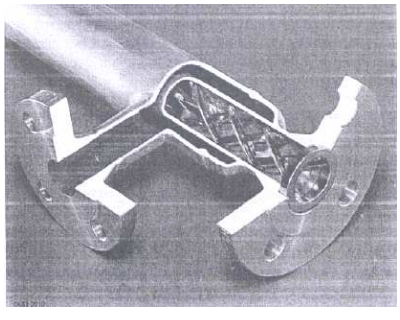


Figure 1.11 – Mélangeur SMXL monotube

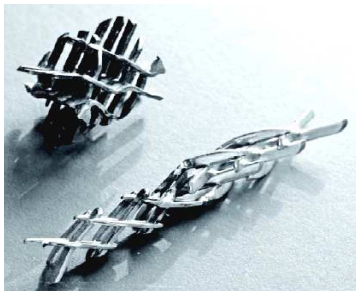


Figure 1.12 – Comparaison des éléments SMX et SMXL

- *le mélangeur SMV*

Les éléments du mélangeur SMV se composent d'un entrelacement de plaques ondulées (figure 1.13), formant un réseau de canaux ouverts et croisés. Ce mélangeur est utilisé en régime turbulent, principalement pour des mélanges de liquides de faibles viscosités ou des gaz et pour réaliser des dispersions liquide / liquide de faible viscosité. Il permet également la génération d'interface dans les systèmes gaz / liquide.



Figure 1.13 – Mélangeur SMV

- *le mélangeur SMF*

Ce mélangeur est composé de lames inclinées qui se croisent sans se toucher (figure 1.14). Il a été spécialement conçu pour mélanger des liquides contenant des solides pouvant être à l'origine de colmatage. Il est également utilisé pour élaborer des dispersions solide / solide et fonctionne aussi bien en régime laminaire qu'en régime turbulent.



Figure 1.14 – Mélangeur SMF

- *le mélangeur SMR*

Les éléments du mélangeur SMR (« Sulzer Mixer Reactor »), sont composés de tubes dont la disposition est identique aux lames du mélangeur SMX. Un fluide caloporteur circule dans les tubes qui représentent alors une surface d'échange importante pour des opérations de transferts thermiques (figure 1.15).

Ces mélangeurs sont utilisés en régime laminaire comme échangeurs de chaleur, notamment en présence de réactions chimiques. Ils viennent renforcer la gamme des mélangeurs SMX et SMXL, qui sont uniquement utilisables comme réacteurs pour un diamètre de tube inférieur à 150 mm. Ils sont surtout utilisés pour des applications où la viscosité du produit risque d'augmenter suite à un changement de température par exemple.

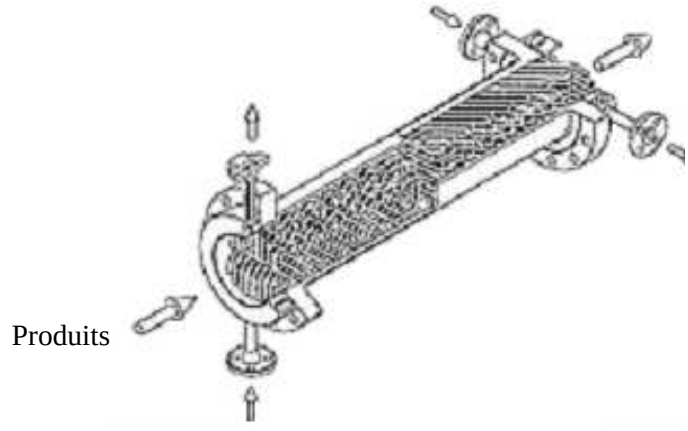


Figure 1.15 – Mélangeur SMR

Les mélangeurs Lightnin

Le mélangeur Lightnin (série 45) est composé d'éléments tripales, pouvant être assemblés de différentes manières.

Il est utilisé dans le cas de réactions rapides et pour le mélange de fluides présentant de grandes différences de viscosités ou de densités.



Figure 1.16 – Mélangeur Lightnin

Récapitulatif

Le tableau 1.1 résume les conditions d'utilisations des principaux mélangeurs commerciaux et indique quelques exemples de domaines d'applications. Dans le paragraphe suivant, nous développerons plus en détail les utilisations relatives au domaine des polymères. Afin d'établir éventuellement des parallèles avec la problématique de notre étude, nous nous intéresserons également dans cette partie aux applications relatives aux domaines des émulsions / dispersions.

Mélangeur	Régime d'écoulement	Conditions d'utilisation (opérations unitaires réalisées)	Exemple(s) de domaines d'applications
Kenics KM	Laminaire / Turbulent	Homogénéisation thermique	Polymère fondu
		Mélanges et dispersion avec des liquides et des gaz	Dilution d'un courant en entrée de réacteur
Kenics HEV	Turbulent	Mélange de liquides de faibles viscosités, miscible	
		Mélange gaz / gaz	
		Emulsion	
Ross LPD / LLPD	Laminaire / Turbulent	Homogénéisation de mélanges de liquides et / ou de gaz	Mélange de résines pour former un milieu homogène Mélange de deux grades d'huiles
Ross ISG	Laminaire	Mélanges de liquides miscibles Dispersion solide / liquide	Incorporation de catalyseur ou d'additifs dans un fluide visqueux
		Homogénéisation thermique	
Sulzer SMX	Laminaire	Mélange et dispersion de liquides hautement visqueux et de liquides présentant de grandes différences de viscosités	Dispersion d'eau dans un polymère avant de réaliser une opération de stripage Mélange de pigments dans des résines Incorporation de TiO_2 dans des polymères fondus comme agent de délustrage
		Réacteur de polymérisation (diamètres de conduites inférieurs à 150 mm)	
		Homogénéisation	Homogénéisation en sortie d'extrudeuse
Sulzer SMXL	Laminaire	Amélioration du transfert thermique pour des fluides visqueux	Chauffage, maintien à température constante et refroidissement de produits alimentaires pour les pasteuriser Traitement thermique uniforme des adhésifs pour obtenir la viscosité optimum nécessaire au procédé Fusion de produits pâteux (vaseline par exemple)

Sulzer SMXL	Laminaire	Amélioration du transfert thermique pour des fluides visqueux	Maintien dans une gamme de température étroite et prédéterminée et refroidissement de moûts de fermentation
Sulzer SMV	Turbulent	Homogénéisation dans les mélanges de liquides de faibles viscosités ou des gaz	Mélange de gaz naturel avec du propane pour ajuster la capacité calorifique Mélange de gaz combustible avec de l'air avant passage dans un brûleur Purification des gaz : procédé SCR avec dénitrification des gaz d'échappement par ajout de NH_3 avant passage sur lit catalytique Elimination des gradients de température ou de densité dans les flux gazeux Homogénéisation de la distribution d'un solide dans un flux gazeux par exemple dans les opérations d'absorption de polluants Traitement de l'eau (neutralisation ou ajustement du pH par dilution de solutions acides ou basiques, traitement contre la turbidité avec ajout d'un agent floculent, traitement de l'eau avec du carbone actif
		Génération d'interface dans les systèmes gaz / liquides	Traitement de l'eau (enrichissement en oxygène de l'eau, traitement de l'eau à l'ozone ou à la chlorine pour sa désinfection) Aération des liquides dans les procédés de fermentation Ajout de CO_2 dans les boissons
Sulzer SMV	Turbulent	Mélanges de liquides contenant des solides avec risque de colmatage	Extraction liquide / liquide Dessalage du pétrole / carburant avec de l'eau
Sulzer SMV	Turbulent	Mélanges de liquides contenant des solides avec risque de colmatage	Régénération des huiles lubrifiantes avec de l'acide sulfurique Saponification

Sulzer SMF	Laminaire / Turbulent	Mélanges de liquides contenant des solides avec risque de colmatage	Traitement des boues (mélange d'un additif pour aider à la coagulation) Industrie alimentaire (brassage des yaourts avec des morceaux de fruits)
		Homogénéisation des solides	Mélanges de différents solides dans l'industrie des engrais Mélanges de sables et de ciments de qualités différentes Ajout de savons et substances servant à blanchir Homogénéisation de différents lots de houblons Mélanges de différentes céréales
Sulzer SMR	Laminaire	Echangeur de chaleur avec réaction (essentiellement pour des applications où il y a risque d'augmentation de la viscosité suite à un changement de température)	Polymérisation du styrène (procédé SB) Ajustement de la viscosité des adhésifs pour obtenir des épaisseurs de feuilles uniformes Refroidissement des polyesters ou des polyamides Arrêt de réactions chimiques au niveau de résines réactives par abaissement de la température Domaine des fibres Amélioration de la conversion pour une polymérisation conduite en continu
Lightnin Série 45	Laminaire	Réactions rapides Mélanges avec des fluides de type polymère ou avec de grandes différences de viscosité	

Tableau 1.1 – Conditions d'utilisations et exemples de domaines d'applications des principaux mélangeurs statiques commercialisés[28, 29]

3.3.3 Applications

Homogénéisation thermique (par exemple, avant un procédé de mise en forme de matières plastiques)

Pour un écoulement laminaire dans un tube vide, le transfert de chaleur dans la direction radiale est exclusivement assuré par la diffusion, créant généralement un gradient de température. Or, pour certaines applications de mise en forme des matières plastiques, l'homogénéité thermique est un paramètre crucial. En effet, un gradient de température peut conduire, au cours du refroidissement, à la création de zones de contraintes, qui peuvent alors diminuer les propriétés mécaniques du produit final. L'utilisation d'un mélangeur statique permet d'améliorer le flux radial, par le renouvellement continu de la couche de produit en contact avec les parois du tube, ce qui conduit à réduire les gradients de température radiaux. Une application, devenue courante, consiste à placer un mélangeur statique en sortie d'extrudeuse avant l'étape de mise en forme. En effet, il existe dans une extrudeuse des inhomogénéités de température qui dépendent notamment du temps de séjour et de la position des produits à l'intérieur de l'extrudeuse. L'utilisation d'un mélangeur statique permet une homogénéisation de ces températures. [30]

Les mélangeurs statiques présentent également un intérêt pour le convoyage de matériaux thermosensibles : par rapport à une conduite classique, ils permettent en effet d'éliminer les zones mortes où la matière pourrait stagner et se détériorer sous l'effet de la température.

Homogénéisation des mélanges miscibles avant un procédé de mise en forme de matières plastiques

Pour les mélanges de polymères miscibles (polymère + additifs par exemple), la qualité du produit dépend souvent de la qualité du mélange. Avec les procédés classiques de transformation et de mise en forme des polymères, des défauts peuvent être observés à la suite d'un mélange incomplet. Ce mélange peut être amélioré par l'utilisation de mélangeurs statiques en sortie du procédé. On peut alors arriver à une meilleure qualité du produit en utilisant même une quantité moindre d'additifs.

Des montages plus spécifiques peuvent être réalisés pour l'homogénéisation d'un mélange polymère / additifs partiellement solubles. Dans ce cas, Streiff et al.[31] proposent de placer en série deux mélangeurs statiques de diamètre différent. Le premier mélangeur, qui présente un diamètre de faible section, engendre de forts cisaillements ce qui permet de disperser l'additif en fines gouttelettes. Le second de diamètre plus grand, autorise des temps de séjours suffisants pour permettre la dissolution de l'additif. Les mêmes auteurs ont proposé une autre variante de ce procédé[32] dans lequel une partie du courant principal de polymère (entre 10 et 15 %) est dérivé pour être introduit dans le mélangeur de faible diamètre. L'additif est injecté à l'entrée de ce mélangeur dans lequel un pré-mélange est réalisé. Le mélangeur statique de large diamètre est placé en sortie du premier mélangeur, de telle sorte à être alimenté à la fois par le courant principal de polymère et par le pré-mélange réalisé.

Polymérisation en présence de mélangeurs statiques

Depuis quelques années, des chercheurs s'intéressent à la possibilité de se soustraire des réacteurs agités, pour réaliser des réactions de polymérisation en utilisant des mélangeurs statiques. Parmi ces études, notons le développement d'un procédé, composé d'un réacteur tubulaire en boucle, avec recyclage, en série avec un réacteur tubulaire (les deux réacteurs étant garnis de mélangeurs statiques). Ce procédé a notamment fait l'objet de l'étude de la

polymérisation du styrène[33], de la polymérisation du méthacrylate de méthyle[34]. Il a encore donné lieu à l'élaboration de copolymères, par réaction entre le styrène et l'anhydride maléique.[35]

Une partie de ces travaux a permis à la société Sulzer de développer au Japon un procédé similaire, à l'échelle industrielle, pour la production de polystyrène de qualité supérieure (procédé SDS).[28] Au cours de ce procédé, une dévolatilisation est réalisée, en sortie du second réacteur tubulaire. Cette opération peut être effectuée en deux étapes[36] : dans un premier temps, le produit circule dans un mélangeur statique relié directement à une unité de détente sous vide. On utilise pour cette étape un mélangeur SMXL afin de permettre un meilleur contrôle de l'augmentation de la température. Dans un second temps, un agent de stripage peut être incorporé au produit au moyen d'un second mélangeur statique (type SMX) : le composé volatil est à nouveau éliminé au moyen d'une unité de détente sous vide. Le mélangeur statique permet ici une bonne incorporation de l'agent de stripage, qui conduit à une meilleure dévolatilisation. L'utilisation des mélangeurs statiques au cours de l'opération de dévolatilisation permet donc d'arriver à des taux de composés résiduels plus faibles que pour les procédés conventionnels, d'où une meilleure qualité du produit.

Ce procédé se distingue donc des techniques de polymérisation plus classiques qui combinent par exemple un réacteur parfaitement agité à un réacteur tubulaire. En effet, la conduite d'une polymérisation dans d'un réacteur tubulaire classique (en régime d'écoulement laminaire) conduit à des profils de température radiaux importants ainsi qu'à une déformation des profils de vitesse. Il en résulte que la couche de fluide se déplace moins vite à la paroi qu'au centre du tube, d'où une distribution des temps de séjour très large. Par ailleurs, les problèmes de bouchage et de mauvais transfert thermique sont alors fréquents. Dans ce cas, le recours aux mélangeurs statiques devient approprié puisqu'ils permettent d'obtenir une distribution des temps de séjour étroite avec une bonne homogénéisation du mélange et un très bon transfert thermique.

Bien que les mélangeurs statiques présentent donc un certain nombre d'avantages par rapport aux techniques d'agitation conventionnelles, certains auteurs, parmi lesquels Myers[37] indiquent que la performance optimale de certains procédés industriels peut être obtenue en combinant des mélangeurs statiques et des réacteurs agités. A titre d'exemple, il présente le cas d'un tel procédé en vue de la fabrication de polystyrène.

Production de mousse

La production de mousses par le procédé de moulage par injection permet, d'une part de fabriquer des pièces avec une quantité moindre de matière et, d'autre part de réduire le temps de refroidissement des pièces moulées d'où des coûts moins importants et une productivité plus élevée. La qualité de la mousse dépend de l'homogénéité du mélange polymère fondu / agent gonflant (souvent azote ou dioxyde de carbone). Il faut notamment qu'une quantité suffisante d'agent gonflant puisse se dissoudre dans la masse fondue avant l'introduction dans le moule. L'utilisation de mélangeurs statiques permet d'améliorer l'incorporation de l'agent gonflant tout en assurant une bonne homogénéisation thermique. La société Sulzer commercialise un système dénommé Optifoam[29], comprenant un mélangeur statique avec une buse d'injection spéciale pour le gaz, adaptable à un procédé de moulage par injection.

Production de fibres

Les mélangeurs statiques sont également utilisés dans les procédés de production de fibres. La figure 1.17 présente les différentes applications des mélangeurs statiques Sulzer pour un procédé de fabrication de fibres de PA 6[36] dans lequel :

- des mélangeurs de type SMV, surtout utilisés en régime turbulent, permettent, dans un premier temps, l'incorporation d'additifs dans le monomère
- des mélangeurs SMR permettent, en sortie du réacteur de polycondensation d'homogénéiser la température
- une série de mélangeurs SMX, fonctionnant en régime laminaire, permettent ensuite d'incorporer des additifs dans le polymère fondu et d'homogénéiser ainsi les mélanges

La présence de ces différents mélangeurs permet d'optimiser chaque étape du procédé et de produire des fibres de qualité supérieure à celles obtenues avec les procédés classiques.

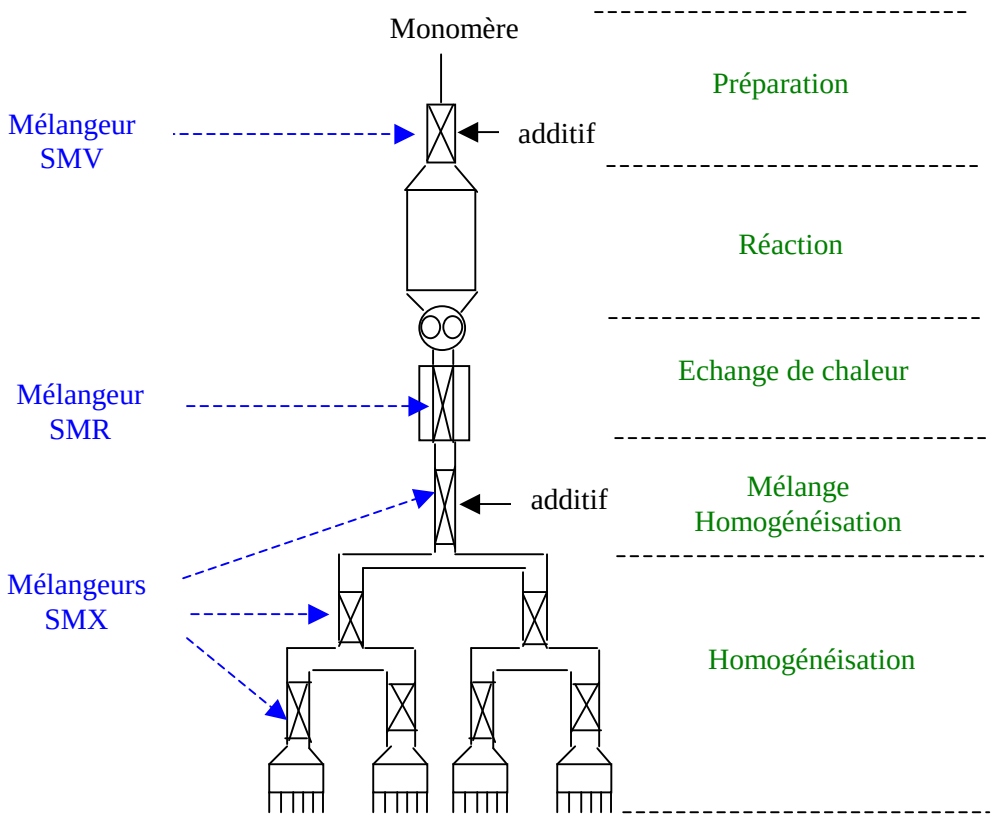


Figure 1.17 – Procédé de fabrication de fibres PA 6 avec des mélangeurs statiques Sulzer (d'après Tauscher[36])

Les mélangeurs statiques peuvent être également utilisés pour la production de fibres composites. Une méthode classique pour la fabrication de ces matériaux consiste à réaliser le mélange en fondu à l'aide d'une extrudeuse équipée d'une filière spéciale. Cette technique n'est cependant pas adaptée à tous les systèmes. Par exemple, pour des mélanges de thermoplastiques et de polymères cristaux liquides (LCP), la morphologie obtenue est généralement du type core-shell avec coexistence de gouttes et de fibres, ce qui conduit à de

mauvaises propriétés. L'utilisation de mélangeurs statiques, alimentés en produits par deux extrudeuses[38-39], permet alors l'obtention d'une structure lamellaire pour de faibles concentrations en LCP.

De la même façon, des films composites présentant de bonnes propriétés barrières aux gaz peuvent être réalisés en alimentant un mélangeur statique, équipé d'une filière, avec deux extrudeuses. La première extrudeuse permet d'amener une matrice thermoplastique pendant que la seconde introduit au niveau du mélangeur une résine présentant de bonnes propriétés barrières. Ce procédé permet d'obtenir une morphologie de type lamellaire favorisant ces propriétés. Il a été utilisé par Momose[40] pour fabriquer une matrice polyéthylène dans laquelle du poly(m-xylyleneadipamide) est dispersé au moyen d'un mélangeur de géométrie hélicoïdale (type Kenics).

Emulsions / Dispersions

Les mélangeurs statiques peuvent enfin être utilisés pour la réalisation d'émulsions en continu. Une application typique est la microencapsulation. Il s'agit d'encapsuler par exemple des agents actifs pharmaceutiques sous la forme de microparticules. Pour cela, une phase, contenant l'agent actif et un polymère, est introduite dans un mélangeur statique en présence d'une solution aqueuse[41]. L'émulsion ainsi formée est ensuite introduite dans un liquide de trempe pour former des microparticules de polymère contenant l'agent actif.

Les mélangeurs statiques ont également être utilisés pour réaliser des émulsions contenant un pourcentage de phase dispersée élevée (″high internal-phase emulsions″). Ce type d'émulsions est généralement obtenu à partir d'une émulsion de type eau dans huile (W/O), qui subit une inversion de phase pour donner une émulsion de type huile dans eau (O/W). L'émulsion O/W ainsi obtenue présente des gouttelettes qui sont généralement plus petites que celles obtenues pour l'émulsion W/O. L'inversion de phase peut être contrôlée par la thermodynamique du système et/ou par les conditions d'écoulements. Akay[42-43] utilise ce principe pour réaliser des émulsions de résines époxydes : l'inversion de phase est réalisée au moyen d'un mélangeur statique modèle, le MECSM (« multiple expansion contraction static mixer ») dans lequel le fluide passe par une succession de tubes capillaires et de répartiteurs de débits, ce qui permet d'appliquer un fort cisaillement dans les tubes capillaires et une relaxation entre chacun d'eux. L'auteur illustre le phénomène d'inversion de phase dans le mélangeur statique par un mécanisme en plusieurs étapes (figure 1.18) au cours desquelles:

(1) une émulsion classique W/O est tout d'abord formée

(2) cette émulsion passe ensuite à travers le tube capillaire où le fluide est accéléré et où les gouttelettes sont allongées

(3) en sortie de capillaire, le fluide décélère ce qui permet de transformer les gouttelettes allongées en disques

(4) les disques commencent à s'agréger et la phase « huile » est progressivement encapsulée par la phase « eau ».

(5) la phase « huile » recouvre une forme sphérique dans laquelle sont contenues de fines gouttelettes de la phase « eau » pour former une émulsion O/W

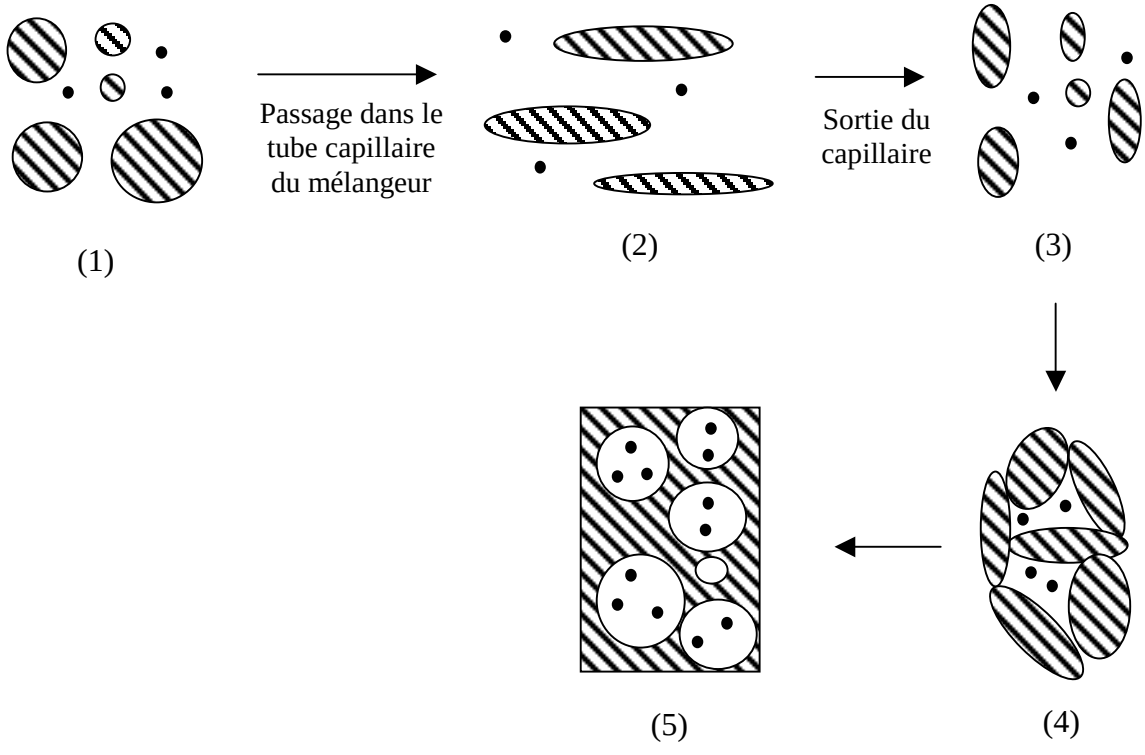


Figure 1.18 – Mécanisme d'inversion de phase dans le mélangeur MECSM (d'après Akay[42])

Les mélangeurs statiques peuvent être enfin utilisés pour favoriser une comptabilisation mécanique[44] et assurer ainsi une dispersion plus fine que dans le cas d'un procédé conventionnel. Ceci peut présenter un avantage certain notamment quand on cherche à améliorer les propriétés mécaniques des mélanges de polymères, qui dépendent souvent du degré de dispersion des matériaux.

4. LES MELANGES A BASE DE POLYAMIDES

C'est dans les années 30 que sont apparus les premiers polyamides, notamment le polyamide 66 (PA 66) synthétisé en 1935 par W.H Carothers, de la société Du pont de Nemours, et le polyamide 6 (PA 6), synthétisé en 1937 par P. Schlack, de la société IG Farben. Ces produits ont connu un développement rapide avec des applications dans le domaine du textile, puis plus largement dans le domaine des plastiques avec l'apparition de pièces moulées et/ou extrudées.

Dans les années qui suivirent, d'autres polyamides furent synthétisés afin d'étendre leurs domaines d'applications. Aujourd'hui, il existe une très grande variété de polyamides (aliphatiques, aliphatiques blocs, semi-aromatiques, aromatiques).

Le tableau 1.2 indique les principaux homopolyamides aliphatiques commercialisés.

Dans la suite de notre étude, notre attention se portera essentiellement sur le PA 66, qui sera le polyamide utilisé dans le cadre de cette étude.

Nom	Formule
PA 6	—(NH—$(CH_2)_6$—CO)$_n$—
PA 11	—(NH—$(CH_2)_{10}$—CO)$_n$—
PA 12	—(NH—$(CH_2)_{11}$—CO)$_n$—
PA 46	—(NH—$(CH_2)_4$—NH—CO—$(CH_2)_4$—CO)$_n$—
PA 66	—(NH—$(CH_2)_6$—NH—CO—$(CH_2)_4$—CO)$_n$—
PA 69	—(NH—$(CH_2)_6$—NH—CO—$(CH_2)_7$—CO)$_n$—
PA 6,10	—(NH—$(CH_2)_6$—NH—CO—$(CH_2)_8$—CO)$_n$—
PA 6,12	—(NH—$(CH_2)_6$—NH—CO—$(CH_2)_{10}$—CO)$_n$—

Tableau 1.2 – Formules des principaux polyamides aliphatiques

4.1 Propriétés des polyamides

Le tableau 1.3 présente les principales propriétés du PA 66. Il apparaît que ce matériau présente un certain nombre de propriétés intéressantes. On peut notamment citer :

- de bonnes propriétés mécaniques

  notamment une bonne résistance à l'abrasion et une bonne résistance aux chocs en l'absence d'entaille

- de bonnes propriétés chimiques

  ce polyamide présente une bonne résistance à l'action d'un grand nombre de produits chimiques. Il a notamment un bon comportement vis-à-vis des fluides utilisés dans le secteur automobile (comme les carburants, les graisses, les huiles, etc) et est insensible aux produits utilisés dans les secteurs cosmétiques et alimentaires. Le PA 66 est également bien résistant à la fissuration sous contrainte en présence d'alcool ou d'agents mouillants.

- de bonnes propriétés électriques
- une très bonne fluidité

Propriétés	Norme	Unité	PA 66
Propriétés physiques			
▪ Reprise d'humidité	ISO 62		
à 23 °C et 100 % d'humidité relative			
- après 24 h		%	1.5
- à saturation		%	8.5
à 23 °C et 50 % d'humidité relative			
- à saturation		%	2.8
Propriétés mécaniques			
▪ Traction	ISO 527		
- contrainte (rupture)		MPa	85
- allongement (rupture)		%	45
▪ Flexion : module	ISO 178	GPa	3.2
▪ Choc Izod à 23 °C	ISO 180	$J.m^{-1}$	50
▪ Choc Charpy à 23 °C avec entaille	ISO 179	$KJ.m^{-2}$	3
▪ Dureté Shore D	NF ISO 868	-	80
Propriétés thermiques			
▪ Température de fléchissement sous charge (HDT)	NF ISO 75		
- 1.8 MPa		°C	70
- 0,45 MPa		°C	245

Tableau 1.3 – Principales propriétés du PA 66 [45]

Cependant, pour certaines applications industrielles, le PA 66 peut présenter quelques inconvénients[45-46]:

- les polyamides sont résistants aux chocs. En fait, ils ont une bonne résistance à l'amorçage de fissures mais une résistance médiocre à la propagation des fissures. Ceci peut donc poser problème pour certaines applications : en effet, la forme de certaines pièces (par exemple, dans l'automobile ou pour certains articles de sport) entraîne une concentration des contraintes en différents points de l'objet, qui sont alors d'autant de zones d'amorçage de rupture possibles.

  Afin de surmonter cet handicap, qui pose problème pour certaines applications, de nouvelles formules à résistance aux chocs améliorée ont été développées, en mélangeant aux polyamides d'autres polymères.

- les polyamides ont un retrait important au moulage

- les polyamides sont très sensibles à l'humidité environnante du fait de la présence de fonctions amides fortement hydrophiles. Les molécules d'eau brisent les liaisons secondaires, ce qui détruit partiellement la cohésion en augmentant la mobilité moléculaire. La reprise d'humidité agît donc comme un plastifiant : la T_g est déplacée vers les basses températures.

  La reprise d'humidité affecte également les propriétés mécaniques (augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance à l'impact, diminution de la rigidité et de la résistance à la traction), les propriétés électriques (affecte les pertes diélectriques) et les propriétés dimensionnelles (sous l'effet de l'humidité, le polyamide peut gonfler ce qui est gênant par exemple pour des pièces mécaniques en fonctionnement)

- comme la plupart des matériaux organiques, les polyamides sont lentement dégradés sous l'action du rayonnement UV et de l'oxygène de l'air

4.2 Principaux mélanges à base de polyamides

Cette partie est consacrée aux mélanges polyamides / polymères que nous avons classés en fonction de la nature du polymère mélangé au polyamide, suivant qu'il s'agit d'un polymère de commodité, d'un polymère technique ou d'un polymère de spécialité.

Nous présenterons ici les avantages et les propriétés de ces principaux mélanges.

4.2.1 Mélanges Polyamide / Polymères de commodité

Mélanges polyamide / élastomères

La première raison du développement de ces mélanges est le besoin d'améliorer la résistance aux chocs des polyamides (tests Izod et Charpy). Ceci est notamment obtenu grâce à la dispersion d'élastomères au sein de la matrice. Les principaux élastomères utilisés sont :

- les élastomères oléfiniques tels que :
  - les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM)[47-48],
  - les copolymères éthylène-propylène (EPM)[49],
- les élastomères styréniques tels que :
  - le styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS)[50],
  - le polyacrylonitrile butadiène styrène (ABS)[51]

L'efficacité du matériau obtenu dépend alors de la finesse de la dispersion et de l'adhérence entre les deux constituants : une compatibilisation est donc souvent nécessaire.

Dans les mélanges PA / ABS, l'ABS contribue en outre à améliorer la résistance du PA à l'humidité[52]**.** D'autre part, à cause de son caractère amorphe, l'ABS est généralement sensible à la température et le polyamide (cristallin) permet d'atteindre des valeurs de température de distorsion élevées. Il est cependant plus difficile de disperser l'ABS et de former des mélanges ayant une bonne résistance aux chocs lorsque les chaînes de polyamide présentent deux fonctions amines terminales[53]. Les mélanges actuellement commercialisés sont basés sur l'utilisation de PA 6 ou de copolymères PA-66,6[52].

La compatibilisation de ces mélanges peut se faire de différentes façons. Il est possible de modifier l'ABS par copolymérisation avec l'acrylamide, au cours de la préparation de l'ABS. La présence de groupements polaires acrylamides permet alors la formation de liaisons hydrogènes avec le PA 6[52]. Il est également possible de synthétiser de l'ABS greffé par de l'anhydride maléique, en ajoutant au cours de la préparation de l'ABS une faible quantité d'anhydride maléique. Comme dans le cas précédent, l'anhydride maléique va réagir avec les fonctions amines terminales du PA pour former un copolymère[52]. Pour une même quantité d'élastomère compatibilisé, dispersée dans le polyamide, le PA 6 a tendance à présenter une meilleure résistance à l'impact que le PA 66.

Mélanges polyamide / polyoléfines

L'avantage premier du mélange polyamide / polyoléfines réside dans l'amélioration de la stabilité dimensionnelle sous atmosphère humide[52].

En effet, du fait leur structure, les polyoléfines sont hydrophobes et ne reprennent donc pas d'humidité. Le mélange avec des polyoléfines permet de diviser environ par quatre la reprise d'humidité des polyamides [54]
L'inconvénient majeur des mélanges polyamide / polypropylène (PA / PP) est leurs très mauvaises propriétés mécaniques : ils présentent en particulier une faible résistance aux chocs sur barreau entaillé identique à celles des composants pris séparément. Cet inconvénient (propagation de fissures) peut être surmonté en utilisant des copolymères à base de PP tels que le PP isotactique avec un faible taux de cristallinité ou le PP renforcé par de l'EPM[52]. Les propriétés mécaniques de ces mélanges peuvent aussi être améliorées au moyen d'une compatibilisation. Le compatibilisant le plus classique est le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (PP-g-AM) qui est obtenu par greffage radicalaire d'anhydride maléique sur du PP par extrusion réactive : les taux d'anhydride généralement greffés sont de l'ordre de 0,5 %. Le mélange à l'état fondu du PP-g-AM et du polyamide (PA 6 ou PA 66) conduit à la génération d'un copolymère greffé entre les deux matériaux (comptabilisation réactive), par réaction entre les fonctions anhydride maléique du PP et les fonctions amines terminales du PA. Les mélanges ainsi compatibilisés présentent une taille de phase dispersée beaucoup plus fine que dans le cas des mélanges non compatibilisés : par conséquent, les propriétés mécaniques (résistance à la traction et à l'élongation) s'en trouvent améliorées[55].
D'autres compatibilisants sont également utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques des mélanges PA / PP : on peut citer par exemple le copolymère d'éthylène propylène greffé anhydride maléique (EPM-g-AM) ou encore le copolymère bloc polystyrène-poly(éthylène-cobutyl-1-ène)-polystyrène greffé anhydride maléique (SEBS-g-AM)[56].

Le polyéthylène est beaucoup utilisé dans l'industrie pour la conception de réservoirs plastiques et de bouteilles. Il présente l'inconvénient majeur d'être perméable aux hydrocarbures, ce qui limite ses applications. La solution consiste à le mélanger à du PA 6. C'est, par exemple le cas de la technologie développée par Du pont de Nemours afin de mélanger le PA 6 sous forme de feuillets imbriqués dans le PE.[57] Le mélange est réalisé en présence d'un compatibilisant. Le matériau obtenu présente une meilleure perméabilité que celui issu d'une simple dispersion PE / PA. Il est commercialisé par Du Pont de Nemours sous la marque Selar RB.

4.2.2 Mélanges Polyamide / Polymères techniques

Mélanges polyamide / polyphénylène éther (PPE)

Le polyphénylène éther (PPE), également appelé oxyde de polyphénylène (PPO), est un polymère amorphe présentant une température de transition vitreuse élevée et, par conséquent, une très bonne résistance aux températures élevées. Cependant, cette excellente résistance à la chaleur rend difficile sa transformation et sa mise en oeuvre : sa température de ramollissement (> 300 °C), sa viscosité importante et sa tendance à se dégrader à ces températures nécessitent de le mélanger avec un autre matériau comme, par exemple, le polystyrène choc (HIPS). Un autre inconvénient majeur du PPE est sa faible résistance aux solvants.

Les mélanges PPE / polyamide permettent donc de combiner les avantages du PPE (faible absorption d'eau, tenue à la chaleur) aux avantages du polyamide (tenue chimique, bonne fluidité).[52,54] A noter, que la température de distorsion sous des charges importantes (1.8 MPa) augmente avec le taux de PPE dans le mélange mais que la température de distorsion sous faible charge (0.4 Mpa) est peu sensible à ces variations. Enfin, les mélanges PPE / PA présentent une meilleure résistance chimique que les autres matériaux résistants à la chaleur tels les mélanges PPE / HIPS.[52] Du fait de leur incompatibilité, il est nécessaire de compatibiliser ces mélanges. De plus, afin d'atteindre des niveaux de résistance aux chocs élevés, il est également nécessaire d'ajouter un élastomère, qui sera dispersé dans la phase PPE. On peut par exemple citer le copolymère à blocs styrène-butadiène-styrène (SBS)[58]. Au final, les mélanges PPE / polyamide contiennent toujours au minimum 4 composants[58]: le polyamide, le PPE, l'élastomère et le compatibilisant.

Les mélanges PPE / PA sont commercialisés sous différentes marques comme par exemple la marque Noryl GTX® par General Electric Plastics ou encore la marque Vestoblend® par Creanova. Ils sont généralement destinés à des applications dans le secteur de l'automobile (pièces de carrosserie) : du fait notamment de leur grande résistance à la chaleur, ces mélanges sont utilisés pour réaliser des pièces de grandes dimensions, pouvant être peintes par passage dans des fours de mise en peinture.[59]

Mélanges polyamide / polycarbonate (PC)

Les mélanges polyamide / polycarbonate permettent de conférer au PA une meilleure résistance à l'humidité que le polyamide seul, une augmentation de la température de distorsion sous charge ainsi qu'une diminution du retrait au moulage.[52] Nous ne développerons pas trop ces mélanges car leur poids sur le marché n'est pas très important : les clients leur préfèrent les mélanges PPE / polyamide, qui offrent une meilleure résistance à la chaleur pour des résistances aux solvants et des propriétés mécaniques similaires.

Mélanges polyamide / polyesters saturés (PEST)

Les polyesters saturés sont des produits issus de la polycondensation du téréphtalate de méthyle et d'un glycol. Les plus utilisés sont le polyéthylène téréphthalate (PET) et le polybutylène téréphthalate (PBT) qui présentent de très bonnes propriétés mécaniques et chimiques. Les mélanges PA / PEST peuvent servir à synthétiser des matériaux pour le secteur automobile alliant un degré de résistance élevé à certains solvants agressifs tout en conservant d'autres propriétés mécaniques excellentes[60]**.** La présence de PA permet également d'améliorer la processabilité des polyesters saturés. L'incompatibilité des produits conduit généralement à des propriétés finales mauvaises, nécessitant une compatibilisation. Le

mélange à l'état fondu des produits peut conduire à la formation d'un copolymère polyester-polyamide par réaction entre les fonctions ester et amide. Néanmoins, cette réaction étant assez longue, il peut y avoir détérioration des propriétés du mélange (par dégradation thermique, par exemple). Il est donc préférable de compatibiliser le mélange au moyen d'un tiers corps. Par exemple, Huang et al.[61] rapportent que le mélange PA 66 / PBT peut être compatibilisé au moyen d'une résine époxyde qui est capable de réagir avec les groupements terminaux du PA et du PBT pour former un copolymère du type PBT-co-époxyde-co-PA. Les segments époxydes pouvant être également miscibles avec le PBT, les composés du type époxy-co-PA et PA-co-époxy-co-PA servent également de compatibilisants.

Mélanges polyamide / polyuréthane (PUR)

Les polyuréthanes peuvent être dispersés dans du polyamide afin de renforcer la matrice polymère. Wu et al.[62] ont montré que la résistance à l'impact Izod augmente avec le taux de polyuréthane, jusqu'à atteindre un maximum pour un taux de 15 %-wt. De plus, les auteurs ont montré que les propriétés mécaniques du mélange sont meilleures avec des polyuréthanes à base de polyesters plutôt qu'avec des polyuréthanes à base de polyéthers.

Mélanges polyamide / polyoxyméthylène (POM)

Peu de littérature existe sur ce type de mélange. Dans ses applications, la société Dupont mélange le POM avec 1% de polyamide 6, de polyamide 66 ou de polyamide 6,10. Le matériau ainsi réalisé permet une meilleure stabilité thermique.[46]

4.2.3 Mélanges Polyamide / Polymères de spécialité

Mélanges polyamide / polymères fluorés

Les polymères fluorés sont des matériaux qui présentent une haute résistance au feu et surtout une résistance aux rayonnements ultraviolets ainsi qu'aux composés très oxydants. Parmi eux, citons le polyfluorure de vinyldiène (PVDF) qui présente la meilleure résistance à l'usure et au fluage de cette famille de polymères. Le mélange PA / PVDF a donc été réalisé en vue d'améliorer la résistance du polyamide à l'oxydation thermique, ainsi que sa stabilité aux UV.[63]

Comme la plupart des mélanges polyamides, les alliages PA / PVDF doivent être compatibilisés, par exemple, par le copolymère poly(methacrylate-co-acide methacylique)[64] (poly(MMA-g-MAA)) dont la partie MMA est miscible avec le PVDF et la partie MAA est susceptible de réagir avec les groupements terminaux amines du PA 6. Citons également le greffage de groupements « acide carboxylique » sur le PVDF (par l'intermédiaire d'acide acrylique) qui vont également réagir avec les fonctions amines terminales.[65]

Mélanges polyamide / polymères aromatiques complexes

Parmi cette classe de mélanges, nous pouvons citer les mélanges PA 66 / Polyétherimide (PEI)[66], qui sont réalisés en vue d'améliorer la résistance à chaud du polyamide tout en améliorant la processabilité du PEI ainsi que sa faible résistance aux produits chimiques.

4.2.4 Récapitulatif

Le tableau 1.4 résume les principaux mélanges à base de polyamide, en rappelant les propriétés qui différent entre le mélange et le polyamide seul.

Composé mélangé avec le polyamide	Apport du mélange sur les propriétés du polyamide
Polymères de commodité	
▪ élastomères (EPDM, EPM, ABS, SEBS)	Amélioration de la résistance à l'impact (amélioration de la résistance à l'impact pour tests Izod et Charpy) Pour l'ABS, diminution de la reprise d'humidité et meilleure tenue à la température
▪ polyoléfines (PP et PE)	Diminution de la reprise d'humidité Amélioration de la perméabilité des polyoléfines aux hydrocarbures
Polymères techniques	
▪ Polyphénylène éther (PPE)	Meilleure tenue à la température (augmentation de la température de distorsion sous charge (à 1,83 Mpa) Diminution de l'absorption d'humidité (d'où une meilleure rigidité en présence d'humidité)
▪ Polycarbonate (PC)	Meilleure tenue à la température (augmentation de la température de distorsion sous charge (à 1,83 Mpa) Diminution du retrait au moulage Réduction de la reprise d'humidité
▪ Polyesters saturés	Amélioration de la résistance aux solvants
▪ Polyuréthane (PUR)	Amélioration de la résistance à l'impact
Polymères de spécialité	
▪ Polymères fluorés	Amélioration de la résistance chimique et aux UV
▪ Polymères aromatiques complexes	PEI : amélioration de la tenue à chaud

Tableau 1.4 – Résumé des avantages des principaux mélanges à base de polyamides

5. CONCLUSION

Les mélanges de polymères ont été intensément étudiés en malaxeur et dans les extrudeuses, technologies privilégiées en industrie. Ces travaux ont notamment permis d'établir des tendances et des modèles décrivant la morphologie des mélanges en fonction de paramètres opératoires tels que le cisaillement, le rapport des viscosités entre la phase dispersée et la phase continue, la concentration de la phase dispersée et la tension interfaciale. Cependant ces technologies nécessitent une étape de fusion des polymères, ce qui peut altérer leur qualité et engendrer également des coûts énergétiques supplémentaires.

Cette thèse vise à étudier une solution alternative qui consiste à réaliser des mélanges, à base de polyamides, directement en sortie du réacteur de polycondensation en utilisant des mélangeurs statiques, technologie aujourd'hui intégrée dans plusieurs procédés industriels. L'étude bibliographique a révélé l'originalité de cette étude puisque peu de travaux faisant état d'un tel procédé ont été développés à ce jour.

Ce procédé devra être le plus flexible possible, c’est-à-dire qu’il devra permettre de disperser, dans le polyamide, des polymères dont les viscosités varieront sur une large gamme. Parmi les mélangeurs commercialisés, les deux géométries les plus souvent utilisées sont les Kenics et Sulzer, avec une préférence pour le mélangeur Sulzer SMX pour réaliser des dispersions en milieu visqueux et/ou avec de grandes différences de viscosités. C’est donc cette seconde géométrie (Sulzer SMX) qui a été retenue pour cette étude.

CHAPITRE 2

Techniques expérimentales

1. INTRODUCTION 57

2. PRODUITS UTILISES 57

2.1 Constituants des mélanges 57
2.1.1 Matrice 57
2.1.2 Phases dispersées 58
2.1.3 Compatibilisant 59

2.2 Solvants 60
2.2.1 Rôles respectifs 60
2.2.2 Origines et principales caractéristiques 61

2.3 Autres produits 61

3. DISPOSITFS POUR L'ELABORATION DES MELANGES 62

3.1 Dispositifs de mélanges « conventionnels » 62
3.1.1 Malaxeur 62
3.1.2 Microcompounder 63

3.2 Dispositif pilote 63

4. METHODES DE CARACTERISATION 64

4.1 Etude de la stabilité thermique du PEG par analyse thermogravimétrique 64

4.2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) 67

4.3 Détermination du pourcentage de PEG dans les mélanges par spectroscopie RMN 67

4.4 Analyse de la morphologie des mélanges par microscopie à balayage électronique (MEB) 70

4.5 Détermination de la densité par pycnométrie à déplacement de gaz 72

4.6 Mesure de la viscosité du PEG 72

4.7 Suivi de la fusion dans les mélanges PA 66 / EPM par DSC 73

4.8 Détermination de l'indice de viscosité 75

1. INTRODUCTION

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude. Dans un premier temps, nous présenterons les produits utilisés. Puis nous décrirons les différents dispositifs qui ont été utilisés pour élaborer les mélanges de polymères. Enfin, une troisième partie sera consacrée aux techniques analytiques nécessaires pour caractériser les produits ainsi que les mélanges obtenus.

2. PRODUITS UTILISES

Cette partie présente les produits utilisés au cours de l'élaboration et de la caractérisation des mélanges de polymères.

2.1 Constituants des mélanges

2.1.1 Matrice

Deux polyamides 66 ont été utilisés en qualité de matrice des différents mélanges réalisés au cours de cette étude :

- *un polyamide commercial* pour l'élaboration des mélanges au moyen des mélangeurs conventionnels et pour le nettoyage du circuit de mélange de l'installation pilote (cf. chapitre 5). Il s'agit d'un polyamide 66 standard, se présentant sous forme de granulés.
- *un polyamide synthétisé au laboratoire* qui a été utilisé pour l'élaboration des mélanges directement en sortie du réacteur du pilote de polycondensation qui sera décrit plus loin.

Le second polyamide a été synthétisé à partir d'une solution aqueuse de sel Nylon (sel N) concentrée à 52% en masse. Le sel Nylon utilisé dans le cadre de cette étude est un sel anhydre fabriqué par la société Rhodia Polyamide Intermediates.

Au cours de la synthèse réalisée en milieu fondu, un antimousse est ajouté à la recette. Il s'agit d'une émulsion aqueuse, à base de silicone, fabriquée par la société Wacker Chemie GmbH (référence « 0008362 émulsion antimousse silicone STE »). La concentration massique en silicones de cette émulsion est de 20 %.

Les principales caractéristiques du polyamide 66, ainsi que celles du sel nylon utilisé dans cette étude, sont données dans le tableau 2.1.

Comme nous le verrons plus loin, il est nécessaire de connaître les valeurs de la viscosité du polyamide 66 en fonction du cisaillement, à la température où seront élaborés les différents mélanges (275°C). Ces valeurs ont été estimées en appliquant la loi d'Arrhenius (formule 2.1) aux données rhéologiques du polyamide 66 standard, mesurées pour différentes températures et fournies par la société Rhodia.

$$\eta = A\exp\left(\frac{E}{RT}\right) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Le tableau 2.2 regroupe les valeurs des viscosités du polyamide 66, estimées à 275 °C, pour différents cisaillements.

Polymère	**PA 66**	**Sel Nylon 66**
Température de fusion (°C)	265 [(a)]	195 – 200 [(a)]
Masse volumique ($g.cm^{-3}$) (20°C) (270 °C)	 1.145 [(c)] 0.989 [(b)]	 1.2 [(a)]

Tableau 2.1 – Principales caractéristiques du polyamide 66
(a) données du fournisseur ; (b) données de la littérature [67] ; (c) données expérimentales

Cisaillement (s^{-1})	**Viscosité du PA 66 à 275 °C (Pa.s)**
10	232.4
100	210.9
1000	145.0
2500	105.6
5000	75.2

Tableau 2.2– Viscosités du PA 66 à 275 °C pour différents cisaillements

2.1.2 Phases dispersées

Au cours de cette étude, deux types de polymères ont été incorporés à la matrice polyamide.

Polyéthylène glycol

Le polyéthylène glycol (PEG) est incorporé au PA 66 afin d'élaborer des mélanges présentant de très faibles rapports de viscosités. Ce produit, fourni par la société Aldrich, présente une masse molaire de 2.000 $g.mol^{-1}$.

Ses principales propriétés sont résumées dans le tableau 2.3. Ses propriétés rhéologiques et thermiques (stabilité), ainsi que sa masse volumique ont été déterminées expérimentalement (cf. paragraphe 3).

Copolymère d'éthylène propylène

Le copolymère d'éthylène propylène (EPM) est incorporé au PA 66 afin d'élaborer des mélanges avec des rapports de viscosités proches de 1 et présentant un intérêt pour la société

Rhodia Polyamides. Ce polymère a également été utilisé pour le nettoyage du dispositif de mélange de l'installation pilote (cf. chapitre 5).

Il est commercialisé par la société Total Petrochemicals sous la référence PPC 10642. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.3. Comme pour le polyamide 66, les valeurs de viscosité du copolymère ont été estimées en fonction du cisaillement à 275°C, en appliquant la loi d'Arrhenius précédente aux données rhéologiques mesurées pour différentes températures et fournies par la société Total Petrochemicals.

Nom	**PEG**	**EPM**
Fournisseur	Aldrich	Total Petrochemicals
Formule chimique	$H-(OCH_2CH_2)_n-OH$	$[CH_2\,CH\,(CH_3)]_n\,[CH_2CH_2]_m$
Aspect à T ambiante	flocons	granulés
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	2.000 **(a)**	-
MFI (230 °C – 2.16 Kg) (g/10mn)	-	45 **(a)**
Température de fusion (°C)	55-57 **(a)**	165 **(a)**
Température initiale de décomposition (°C) (atmosphère ambiante) (atmosphère inerte)	 ~ 200 **(b)** ~ 320 **(b)**	 - -
Viscosité à 275 °C (Pa.s)	0.004 **(b)**	à 10.5 s^{-1} : 186.5 **(a)** à 27.6 s^{-1} : 153.7 **(a)** à 58.2 s^{-1} : 129.1 **(a)** à 126 s^{-1} : 101.2 **(a)**
Masse volumique à 20 °C ($g.cm^{-3}$)	1.215 **(b)**	0.905 **(a)**

Tableau 2.3– Principales propriétés des produits dispersés dans la matrice PA 66
(a) données du fournisseur ; (b) données expérimentales

2.1.3 Compatibilisant

L'élaboration des mélanges (PA 66 / EPM) a été réalisée en présence de polypropylène greffé par de l'anhydride maléique (PP-g-AM), fourni par la société Arkema (Référence OREVAC CA 100). Le taux de greffage en anhydride maléique est égal à 1 %.

Ses principales caractéristiques sont fournies dans le tableau 2.4.

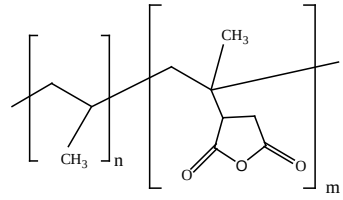
Nom	PP-g-AM
Fournisseur	Arkema
Formule chimique	
Aspect à T ambiante	granulés
MFI (230 °C – 2.16 Kg) (g/10mn)	150-200
Température de fusion (°C)	167

Tableau 2.4 - Propriétés du compatibilisant PP-g-AM utilisé dans les mélanges PA 66 / EPM

2.2 Solvants

2.2.1 Rôles respectifs

2,2,2 – Trifluoroéthanol (TFE) et Chloroforme-deutérié ($CDCl_3$)

Le mélange en proportions 50/50 (v/v), sert de solvant pour caractériser par résonance magnétique (RMN) les mélanges PA 66 / PEG.

Dichlorométhane (CH_2Cl_2)

Extraction du PEG en surface des échantillons avant leur analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

Tétrahydrofurane (THF)

Eluant du PEG pour les analyses par chromatographie d'exclusion stérique.

Ethylène glycol (EG)

Utilisé pour le nettoyage des réacteurs de l'installation pilote ayant contenu du polyamide 66. A haute température, ce solvant dégrade les groupements amides du polyamide (coupure des chaînes de PA 66).

Xylène

Solvant de la phase EPM contenue dans les mélanges PA 66 / EPM.

2.2.2 Origines et principales caractéristiques

Les principales caractéristiques des solvants utilisés dans cette étude sont regroupées dans le tableau 2.5.

Nom	**TFE**	**$CDCl_3$**	**CH_2Cl_2**	**THF**	**EG**	**Xylène**
Fournisseur	Acros Organics	Acros Organics	Aldrich	Acros Organics	Brenntag	-
Formule brute	CF_3CH_2OH	$CDCl_3$	CH_2Cl_2	C_4H_8O	$C_2H_6O_2$	C_8H_{10}
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	100	120	85	72	62	106
Température d'ébullition (°C)	77-80	60.8	39-40	66	195-204	138-144
Masse volumique à 20 °C ($g.cm^{-3}$)	1.39	1.5	1.325	0.88	1.11	0.86-0.88

Tableau 2.5 – Caractéristiques des solvants utilisés

2.3 Autres produits

Polyamide 6/66

Le polyamide 6/66 est utilisé pour le nettoyage du dispositif de mélange de l'installation pilote (cf. chapitre 5). Il est commercialisé par la société Rhodia sous la référence TECHNYL 27/B-10 NATUREL. Dans la suite de ce mémoire, il sera noté PA 6.

Ses principales caractéristiques sont rappelées dans le tableau 2.6.

Nom	**PA 6**
Fournisseur	Rhodia
Formule chimique	$[\text{-NH}(CH_2)_6\text{NHCO}(CH_2)_4\text{CO-}]_n\,[\text{-NH}(CH_2)_5\text{CO-}]_m$
Aspect à T ambiante	granulés
Température de fusion (°C)	230-240

Tableau 2.6 – Principales propriétés du polyamide 6/66

Huile silicone

Une huile silicone a été utilisée pour la calibration et la détermination du cisaillement moyen dans le malaxeur. Elle nous a été fournie par le centre de génie chimique des milieux rhéologiquement complexes (GEMICO) de Nancy : il s'agit d'une huile commercialisée par Rhodia silicone.

3. DISPOSITFS POUR L'ELABORATION DES MELANGES

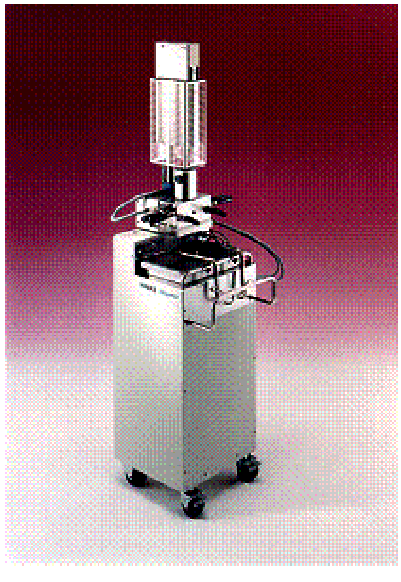
Au cours de cette étude, nous avons respectivement utilisé :

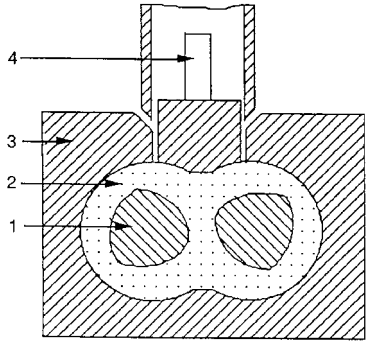
- des mélangeurs dits « conventionnels », parmi lesquels un malaxeur et un microcompounder
- un dispositif pilote qui a été conçu en collaboration avec la société Rhodia pour
    - d'une part, synthétiser le polyamide 66 (thèse de V. Thieblemont[68]) et,
    - d'autre part, réaliser les mélanges directement en sortie du réacteur (dans le cadre plus précis de cette thèse).

3.1 Dispositifs de mélanges « conventionnels »

3.1.1 Malaxeur

Le malaxeur utilisé dans cette étude est composé d'un dispositif de base (Rheocord 300p, Haake) et d'une cellule de mesure (Rheomix R540p, Haake). Il est constitué (figure 2.1) d'une chambre de forme conique, au sein de laquelle deux rotors en forme d'hélice tournent en sens inverse l'un de l'autre, avec un rapport de vitesse égal à 2/3. Le volume utile de la chambre est égal à 74 cm^3 et est limité par un obturateur mû par un piston





1 : rotors
2 : chambre de malaxage
3 : section centrale
4 : piston pneumatique

Figure 2.1- Malaxeur Haake Rhéomix 540p et sa chambre de malaxage

La température est régulée par trois zones chauffantes indépendantes : la paroi avant, la chambre de malaxage et la paroi arrière. Le chauffage s'effectue au moyen de résistances électriques. Le refroidissement est réalisé par de l'air comprimé qui circule dans des canaux, placés dans la zone intermédiaire.

3.1.2 Microcompounder

Le microcompounder (DSM Xplore) utilisé dans cette étude est représenté sur la figure 2.2. Il est constitué d'une chambre au sein de laquelle se trouvent deux vis coniques corotatives. Le volume utile est égal à 15 cm^3.

L'introduction des matériaux polymères se fait à l'aide d'un piston. Un canal de recirculation, placé en sortie de profil, permet de ramener continuellement le mélange en tête des vis. La vidange du contenu de la chambre de mélange se fait en actionnant une vanne qui empêche l'accès au canal de recirculation et oriente le flux vers un canal de sortie.

Les essais sur le microcompounder ont été réalisés au laboratoire de transformation du service AML (Advanced Material Laboratory) du CRTL.

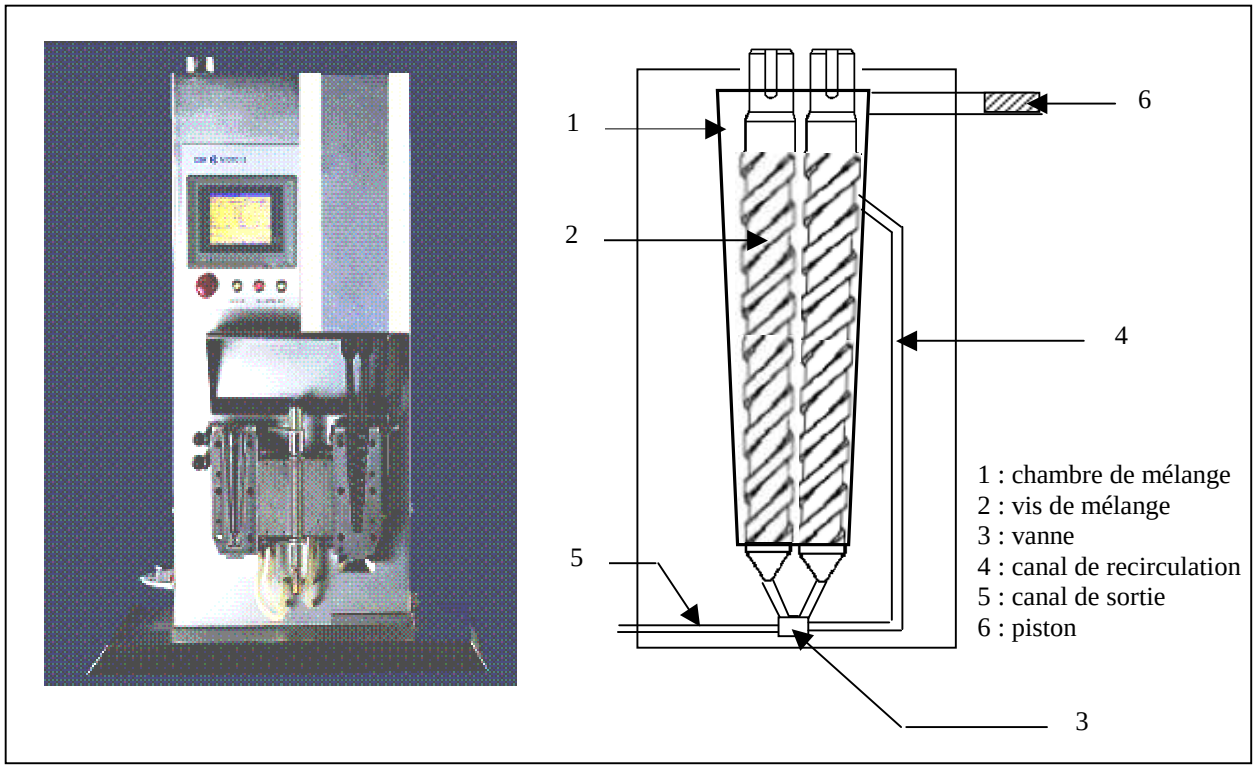


Figure 2.2 – Microcompounder DSM Xplore et sa chambre de mélange

3.2 Dispositif pilote

Comme cela a été signalé plus haut, l'un des objectifs de cette étude était de concevoir et de développer un procédé d'élaboration de mélanges à base de polyamide 66. Ce procédé se distingue des procédés de mélange « conventionnels » par le fait que l'élaboration des

mélanges se fait directement en sortie de polycondensation, ce qui permet de se soustraire de la fusion du polyamide.

Ce procédé est constitué d'un pilote de polycondensation complété par un ensemble comprenant des mélangeurs statiques reliés, via des pompes de caractéristiques adaptées, aux deux réacteurs de polycondensation et à une extrudeuse bivis contrarotative.

La conception et la réalisation de ce dispositif a nécessité une analyse prospective complète du procédé, qui a principalement conduit au choix et au dimensionnement des mélangeurs statiques appropriés et des pompes adaptées aux viscosités des divers composants à mélanger.

La présentation complète de cette unité pilote ainsi que l'analyse qui a été menée pour sa conception seront détaillées dans le chapitre 5.

4. METHODES DE CARACTERISATION

4.1 Etude de la stabilité thermique du PEG par analyse thermogravimétrique

Principe de la méthode

L'analyse thermogravimétrique (ATG) constitue une technique de choix dans l'étude de la tenue en température des matériaux polymères et de leur dégradation thermique. Cette technique repose sur une mesure des variations de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Sur un thermogramme, le phénomène de décomposition est associé à une perte de masse.

Appareillage

Les analyses ATG ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance SETARAM (modèle 92-16.18) au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (L.C.S.M) de la Faculté des Sciences et Techniques de Nancy. Les analyses ATG peuvent être couplées à des analyses thermogravimétriques différentielles (ATD). L'ATD repose sur la mesure de l'énergie absorbée ou dégagée par un échantillon et permet l'étude de réactions sans variations de masse. Dans ce travail, nous nous sommes surtout concentrés sur le signal ATG pour suivre la décomposition du PEG.

Préparation des échantillons

Une quantité de 30 mg de polymère, préalablement séché, est introduite dans le creuset réservé à cet effet.

Un premier programme de chauffe a été utilisé pour déterminer la température initiale de décomposition du PEG (température à partir de laquelle la masse de l'échantillon commence à décroître) : il correspond à une montée en température de 20°C à 350°C avec une vitesse de 5°C/mn. Les essais ont été menés respectivement sous atmosphère ambiante (air) et inerte (argon). La température initiale de décomposition fournit une première indication de la stabilité thermique d'un produit. Elle n'est cependant pas suffisante. En effet, l'utilisation d'un produit à une température inférieure à sa température initiale de décomposition ne

signifie pas pour autant que celui-ci ne se dégradera pas sous l'action combinée de la température et du temps.

Un second programme de chauffe a donc été également utilisé pour étudier la tenue en température du PEG à 275 °C (température à laquelle sont élaborés les mélanges) : il comprend une montée rapide en température de 20°C à 275°C à une vitesse de 20°C/mn, suivi d'un palier à 275 °C.

Etude de la stabilité thermique du PEG

Les figures 2.3 et 2.4 représentent les signaux obtenus, respectivement sous atmosphères ambiante et inerte, avec le premier programme de chauffe. Le rapport $m_{éch}/m_{éch,0}$ correspond à la masse de l'échantillon à la température considérée sur la masse de l'échantillon initialement introduite dans le creuset.

Ces deux courbes permettent de déterminer la température initiale de décomposition du PEG. La dégradation du PEG débute vers 200°C sous atmosphère ambiante, et vers 320°C sous atmosphère inerte. Sous atmosphère ambiante, la dégradation du PEG commence donc bien avant 275°C, température à laquelle sont réalisés les mélanges PA / PEG. Il apparaît donc que ces mélanges ne pourront pas être élaborés sous atmosphère ambiante. Pour l'essai réalisé sous atmosphère d'argon, la dégradation débute au-delà de 275°C : l'élaboration des mélanges peut donc à priori être réalisée sous atmosphère inerte.

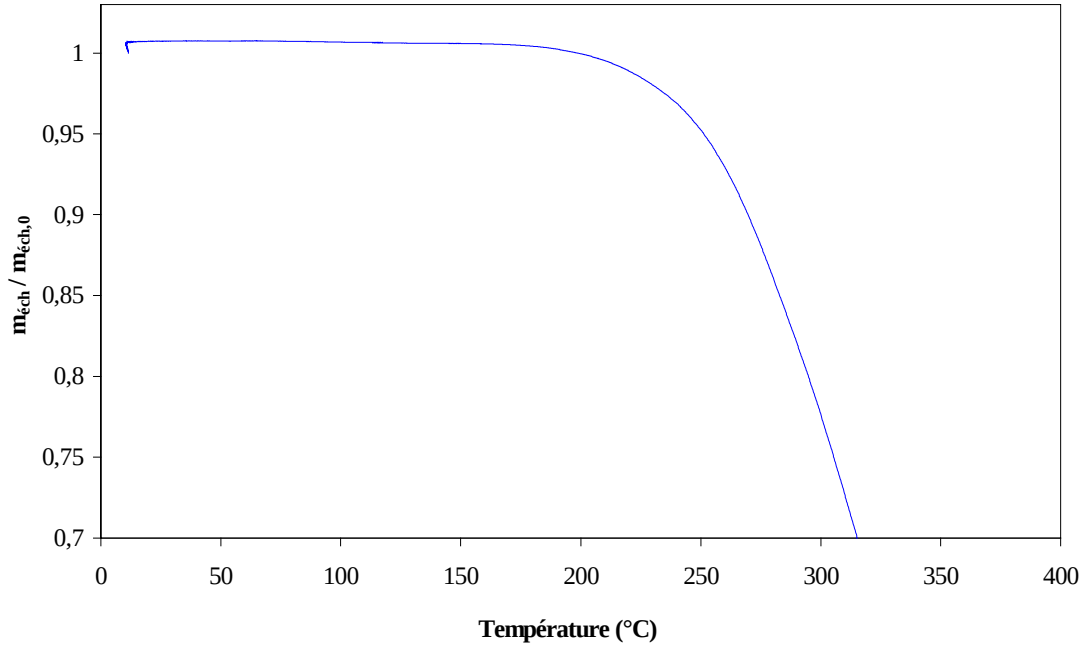


Figure 2.3 – Signal ATG obtenu sous atmosphère oxydante avec le premier programme de chauffe

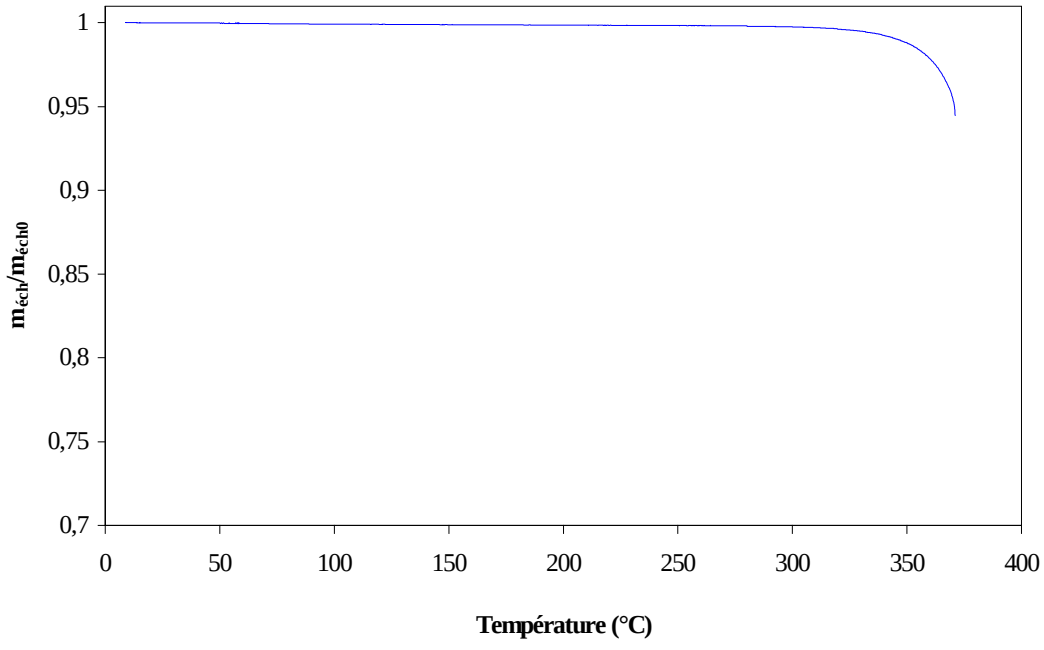


Figure 2.4 – Signal ATG obtenu sous atmosphère inerte avec le premier programme de chauffe

Il convient néanmoins de vérifier que, dans ces conditions (atmosphère inerte - 275°C), le PEG ne se dégrade pas sous l'action prolongée de la température.

La figure 2.5 présente le signal obtenu sous atmosphère inerte avec le second programme de chauffe. Le rapport $m_{éch}/m_{éch,0}$ représente la masse de l'échantillon au temps t sur la masse de l'échantillon initialement introduit dans le creuset.

Cette courbe permet d'étudier l'influence du temps sur la décomposition du PEG à 275°C. Il apparaît que le PEG est stable thermiquement au moins 3 heures dans ces conditions. Au final, les mélanges PA / PEG peuvent donc être élaborés à 275 °C sous atmosphère inerte sans risque de dégradation thermique du PEG.

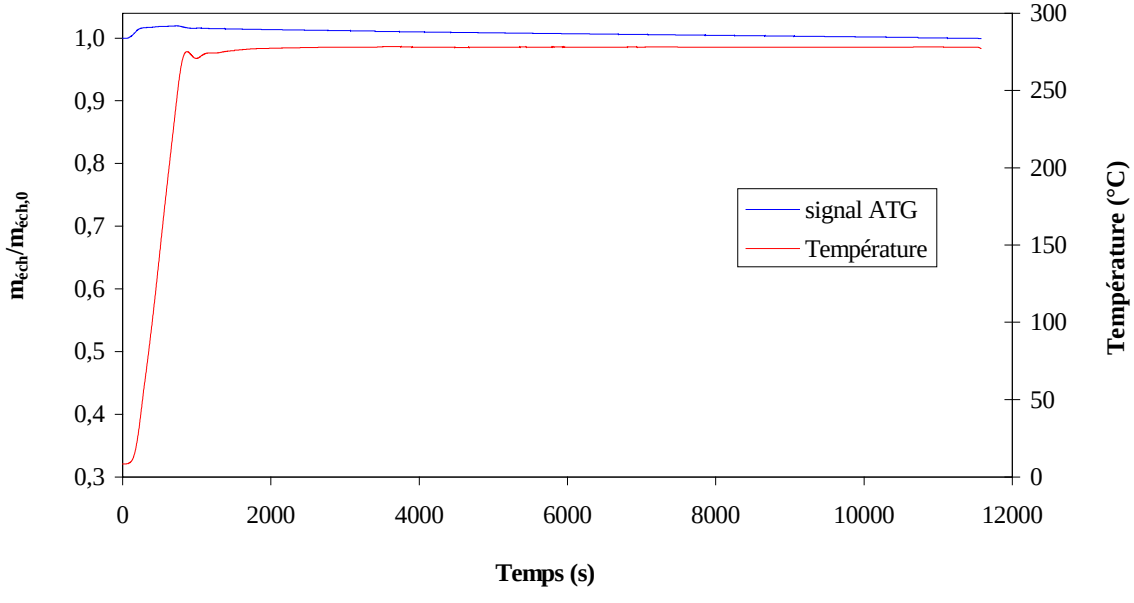


Figure 2.5 – Signal ATD obtenu sous atmosphère inerte avec le second programme de chauffe

4.2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Principe de la méthode

La chromatographie d'exclusion stérique repose sur le principe de séparation des macromolécules suivant leur volume hydrodynamique en solution. Une solution diluée de l'échantillon polymoléculaire est éluée dans une colonne contenant une phase stationnaire poreuse. Les macromolécules de masses molaires élevées, présentant des tailles supérieures à celles des pores de la phase stationnaire, sont éluées les premières. Les macromolécules dont la taille est inférieure à celles des pores, cheminent à l'intérieur de la structure poreuse avec des temps de rétention plus ou moins élevés. Un détecteur, placé en sortie de colonne, envoie un signal proportionnel à la concentration des macromolécules éluées.

Cette technique a été utilisée afin de vérifier si le PEG n'a pas été dégradé thermiquement au cours de son mélange avec le PA 66.

Appareillage

Le dispositif de chromatographie d'exclusion stérique comprend :

- un réservoir de solvant
- une pompe HPLC (Waters, modèle 515) réglée à un débit de $1 mL.mn^{-1}$
- un injecteur (Waters, modèle U6K)
- une colonne de séparation
- un détecteur UV-visible (Shimadzu, modèle SPD-10)

L'acquisition des données est réalisée à l'aide du logiciel Astra 4.70 distribué par Wyatt Technology.

Préparation et analyse des échantillons

L'échantillon à analyser est tout d'abord découpé en morceaux de quelques millimètres d'épaisseur soumis à une extraction par du dichlorométhane pendant 48 heures dans un soxhlet. Le solvant enrichi en PEG est ensuite placé dans un évaporateur rotatif afin d'éliminer le dichlorométhane. Le PEG ainsi recueilli est séché sous vide pendant quelques heures à 40 °C.

Une quantité de l'ordre de quelques mg est ensuite dissoute dans du THF, puis injectée dans la colonne de séparation. Le chromatogramme obtenu est alors comparé à celui préalablement obtenu sur une solution de référence de PEG pur.

4.3 Détermination du pourcentage de PEG dans les mélanges par spectroscopie RMN

Principe de la méthode

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'accéder au pourcentage de PEG réellement incorporé dans les mélanges. En effet, en spectroscopie RMN ^{1}H, la mesure des surfaces des signaux par intégration permet de déterminer le nombre de noyaux correspondants, en valeur relative.

Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre Brüker Avance 300. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (L.C.P.M) de Nancy.

Préparation des échantillons

50 mg d'échantillon sont dissous pendant environ 5 heures dans 0.8 mL d'un mélange de $CDCl_3$ / TFE en proportions 50/50 (v/v). La solution est ensuite introduite pour analyse dans des tubes spécifiques de 178 mm de longueur et de 5 mm de diamètre.

Interprétation des spectres

La figure 2.6 présente un exemple de spectre RMN obtenu à partir d'une solution étalon réalisée en dissolvant précisément, dans 1.6 mL de mélange solvant, 80.1 mg de polyamide 66 et 20.3 mg de polyéthylène glycol (soit un pourcentage de PEG introduit de 20.22 wt-%).

Le tableau 2.7 résume les différentes étapes permettant de déterminer le pourcentage de PEG. Le spectre RMN révèle la présence de pics entre 1.09 et 1.78 ppm correspondant au signal caractéristique des protons 2, 3, 7, 8, 9 et 10 du polyamide 66 (voir formule 2.2). Le signal entre 3.3 et 3.65 ppm correspond aux protons 1 et 2 du PEG (voir formule 2.3) auxquels s'ajoutent la contribution des satellites du TFE. Pour connaître la valeur de l'intégrale du PEG, il est donc nécessaire de soustraire la valeur d'intégrale des satellites du TFE, qui sont comptabilisés dans le signal entre 3.3 et 3.65 ppm. La valeur d'intégrale des satellites est mesurée spécifiquement au niveau du quadruplet entre 3.96 et 4.12 ppm. Pour chacun des polymères, connaissant la masse molaire d'une unité de répétition (226 $g.mol^{-1}$ pour le PA 66 et 44 $g.mol^{-1}$ pour le PEG) et le nombre de protons contribuant aux signaux relevés (12H pour le PA 66 et 4H pour le PEG), on peut déduire le poids relatif de chaque polymère et par suite le pourcentage massique de chacun au sein du mélange. Pour la solution étalon, on retrouve par RMN une valeur de pourcentage en PEG très proche de celle réellement introduite.

$$-\left[CO-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-CO-\overset{5}{N}H-\overset{6}{C}H_2-\overset{7}{C}H_2-\overset{8}{C}H_2-\overset{9}{C}H_2-\overset{10}{C}H_2-\overset{11}{C}H_2-\overset{12}{N}H\right]_n- \quad \textbf{(2.2)}$$

$$-\left[\overset{1}{C}H_2\overset{2}{C}H_2O\right]_n- \quad \textbf{(2.3)}$$

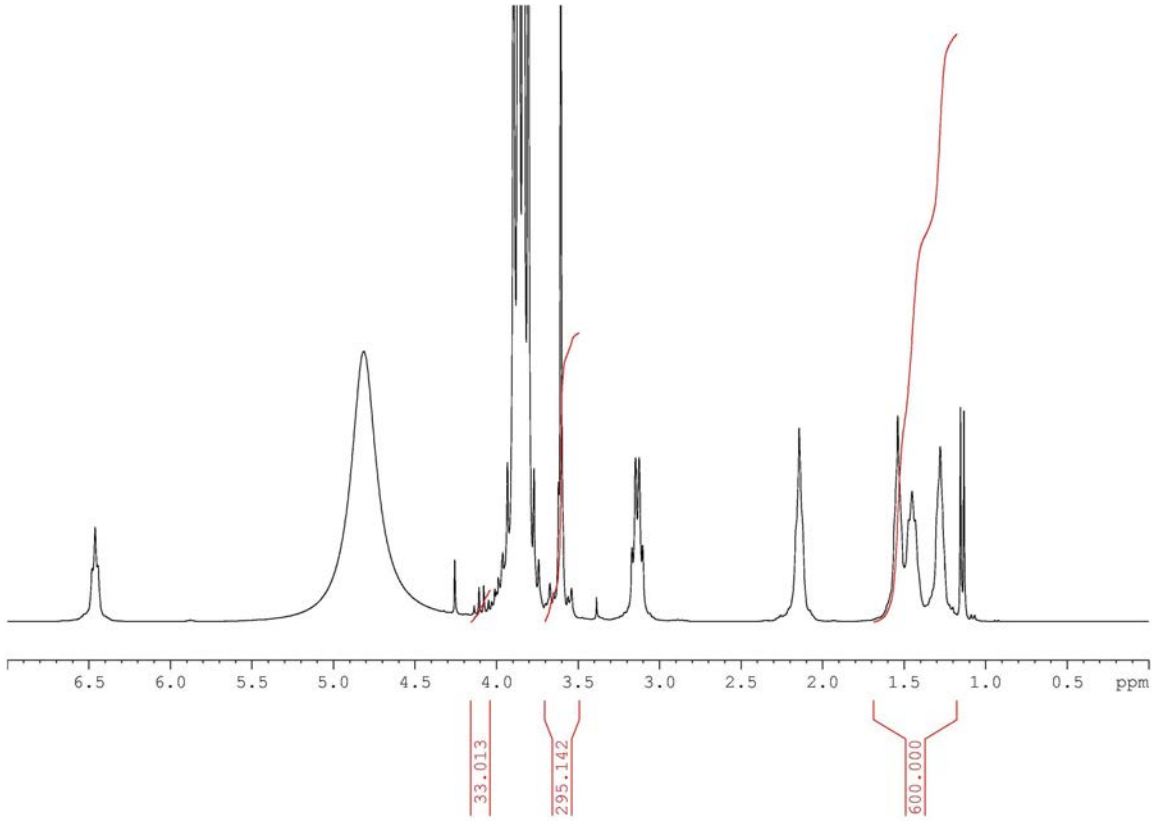


Figure 2.6 – Exemple de spectre RMN obtenu pour un mélange PA 66 / PEG (79.78 / 20.22)

	δ (ppm)	**Intégrale**	**Nbre d'atomes**	**Motifs**	**Masse molaire d'un motif (g.mol^{-1})**	**Poids**	**wt-%**
PEG	3.65 - 3.3	295.14	4	$\frac{(295.14-33.01)}{4} = 65.53$	44.00	2883.4	**20.3**
PA 66	1.78 - 1.09	600.00	12	$\frac{600}{12} = 50$	226.00	11300	**79.7**
Satellites du TFE	4.12 - 3.96	33.01					
Total				56.8		14183.4	

Tableau 2.7 – Etapes de calcul pour la détermination du pourcentage de PEG dans les mélanges à partir d'un spectre RMN

4.4 Analyse de la morphologie des mélanges par microscopie à balayage électronique (MEB)

Principe de la méthode

Le fonctionnement d'un microscope à balayage électronique repose sur le principe des intéractions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, généré par le chauffage sous vide d'un filament de Tungstène, est envoyé sur l'échantillon à analyser. Au contact du faisceau, la couche superficielle de ce dernier réémet des électrons dits « secondaires ». Différents détecteurs permettent de les recueillir et de reconstruire une image de la surface de l'échantillon.

Appareillage

Le microscope utilisé est un appareil JEOL (modèle JSM-T330 A). Il permet notamment de réaliser des grossissements allant de 10 à 30000.

Préparation des échantillons

Afin que la surface de l'échantillon ne subisse pas de modification, la technique de cryofracturation est souvent employée pour préparer les échantillons. Pour cela, il convient d'entailler un petit parallélépipède rectangle découpé dans la masse du mélange. L'objet est ensuite plongé dans de l'azote liquide pendant quelques minutes. Un coup brutal lui est alors appliqué afin de le fracturer dans le plan de l'entaille.

Dans le cas des mélanges PA 66 / PEG, la phase dispersée (PEG) est ensuite extraite afin de permettre une visualisation correcte de la morphologie. A cet effet, les échantillons cryofracturés sont placés dans un soxhlet où le PEG est extrait par du dichlorométhane. Au bout de 12 heures, les échantillons sont retirés et séchés dans une étuve sous vide vers 40 °C pour éliminer le solvant.
Dans le cas des mélanges PA 66 / EPM, l'extraction de la phase dispersée (EPM) est réalisée dans un soxhlet par du xylène. Au bout de 12 heures, les échantillons sont retirés et séchés dans l'étuve, sous vide, vers 100 °C pour éliminer le solvant.

Les échantillons sont ensuite placés sur des plots au moyen d'un adhésif double face. Les matériaux polymères étant isolants, les échantillons doivent être métallisés avant observation au MEB. Cette étape consiste à déposer à la surface de l'échantillon une couche conductrice d'alliage d'or et de platine.

Traitement des images : analyse d'images

Les images obtenues au MEB fournissent une description qualitative de la microstructure des mélanges. L'analyse d'image permet alors une quantification de la morphologie et autorise la recherche de corrélations entre les morphologies obtenues et les paramètres opératoires utilisés.

L'image obtenue au MEB est une image numérique à 256 niveaux de gris. L'intersection du plan de coupe et des différentes particules de phase dispersée fait apparaître des objets qui peuvent être extraits de l'image. Pour cela, une première étape consiste à retravailler l'image afin d'améliorer le contraste de certaines particules par rapport au fond de l'image, de supprimer certains points isolés et de séparer certains objets qui se touchent. Ce travail est effectué à l'aide d'un logiciel de retouche d'images (Paint Shop Pro).

L'image est ensuite binarisée par un seuillage qui consiste à affecter la valeur 1 à chaque pixel ayant un niveau de gris supérieur ou égal à un certain seuil. Cette opération permet d'attribuer aux objets, sur lesquels se porteront l'analyse, la valeur de 1 tandis que le fond de l'image recevra la valeur de 0. Ce travail de binarisation est réalisé au moyen d'un logiciel de traitement d'images, IMAGE TOOL 3.0.

Une fois ces opérations effectuées, les objets de l'image peuvent être comptés. Divers paramètres morphologiques, parmi lesquels la surface des objets observés à l'image, sont alors automatiquement mesurés. A partir des valeurs de ces surfaces, le diamètre de chaque particule est calculé au moyen de la formule suivante:

$$d_i = \left(\frac{4A_i}{\pi} \right)^{1/2} \qquad \textbf{(2.4)}$$

où d_i est le diamètre de la particule et A_i est la surface de l'objet mesurée sur l'image

Il est toutefois important de rappeler que les particules sont tridimensionnelles et qu'elles peuvent donc être sectionnées à différents niveaux. Dans ce travail, cet aspect a été négligé : aucune correction n'a été apportée sur les valeurs des diamètres, qui correspondent donc aux diamètres des sections observées. Ceci revient finalement à considérer que toutes les particules sont coupées au niveau de leur plan équatorial.

Une distribution des diamètres de particules peut alors être obtenue en répartissant les différents objets en groupes de diamètres. Les limites d'intervalles de ces groupes sont fondées sur une échelle linéaire de ces diamètres. Lorsque la distribution est trop large pour que toutes les particules puissent être observées sous un seul grossissement, l'analyse est réalisée sous deux grossissements différents : le premier permet la prise en compte des petites particules alors que le second permet de quantifier les plus grosses. La distribution globale est alors obtenue en combinant les deux distributions. Pour cela, chaque distribution est normée par l'aire des images sur lesquelles a porté l'analyse.

Généralement la dispersion est préférentiellement caractérisée par une seule valeur représentative - le diamètre moyen – ce qui facilite l'établissement de corrélations entre les morphologies obtenues et les paramètres opératoires. A cet effet, nous retiendrons plus particulièrement les diamètres moyens en nombre (d_n) et en poids (d_w) donnés par les expressions ci-après :

$$d_n = \frac{\Sigma n_i d_i}{\Sigma n_i} \qquad \textbf{(2.5)}$$

$$d_w = \frac{\Sigma n_i d_i^2}{\Sigma n_i d_i} \qquad \textbf{(2.6)}$$

où n_i est le nombre d'objets de diamètre d_i

4.5 Détermination de la densité par pycnométrie à déplacement de gaz

Principe de la méthode

Le principe du pycnomètre à déplacement de gaz consiste à détendre un gaz, contenu dans un volume V_E sous une pression P_1, dans une cellule de volume V_C, contenant l'échantillon à analyser. Le volume de l'échantillon est alors donné par la formule suivante :

$$V_{éch} = V_C - \frac{V_E}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \qquad \textbf{(2.7)}$$

où $V_{éch}$ est le volume de l'échantillon et P_2 la pression mesurée après détente du gaz dans le volume $(V_E + V_C - V_{éch})$

Connaissant la masse de l'échantillon, il est alors possible d'en déduire sa densité.

Le gaz utilisé doit pouvoir pénétrer dans tous les pores de l'échantillon. Du fait de la faible taille de ses molécules, l'hélium est généralement recommandé pour réaliser cette opération.

Appareillage

Les mesures de densités ont été réalisées sur un pycnomètre à hélium ACCUPYC 1330 au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) de Nancy. L'appareil est composé de deux chambres (chambre échantillon et chambre expansion) reliées entre elles par une vanne d'expansion. Des capteurs permettent de mesurer la pression dans chacune d'elles.

Détermination de la densité du PEG et du PA66

Les densités du PEG et du PA 66 obtenues par cette technique sont respectivement : 1.215 et 1.145 à température ambiante.

4.6 Mesure de la viscosité du PEG

Principe de la méthode

La viscosité du PEG a été mesurée au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposée dont le principe repose sur la mesure de la vitesse de déformation de l'échantillon soumis à une contrainte constante.

Appareillage

L'appareil utilisé est un rhéomètre de la gamme Rheometrics Scientific, référencé sous la dénomination SR 200. Il a été utilisé en mode dynamique avec une configuration plan-plan (diamètre de plateaux 40 mm).

Préparation des échantillons

De façon à éviter toute dégradation de l'échantillon au cours de la procédure de chargement, le zéro de l'entrefer est d'abord réglé à la température de l'essai, puis après diminution de la température autour de 70°C, le PEG est placé dans un entrefer de 1 mm. Une fois que

l'échantillon fondu a épousé correctement les surfaces des plateaux, l'enceinte de mesure, est fermée, balayée sous courant d'azote et chauffée à la température de l'essai.

Résultat

Du fait de sa faible masse molaire, le PEG doit vraisemblablement présenter un comportement Newtonien. De façon à le vérifier, des mesures de viscosités ont été réalisées pour des cisaillements compris entre 10 s^{-1} et 100 s^{-1} à différentes températures (figure 2.7). Il apparaît que, pour une température donnée, la viscosité du PEG reste quasiment constante en fonction du cisaillement : le PEG se comporte donc comme un fluide newtonien.

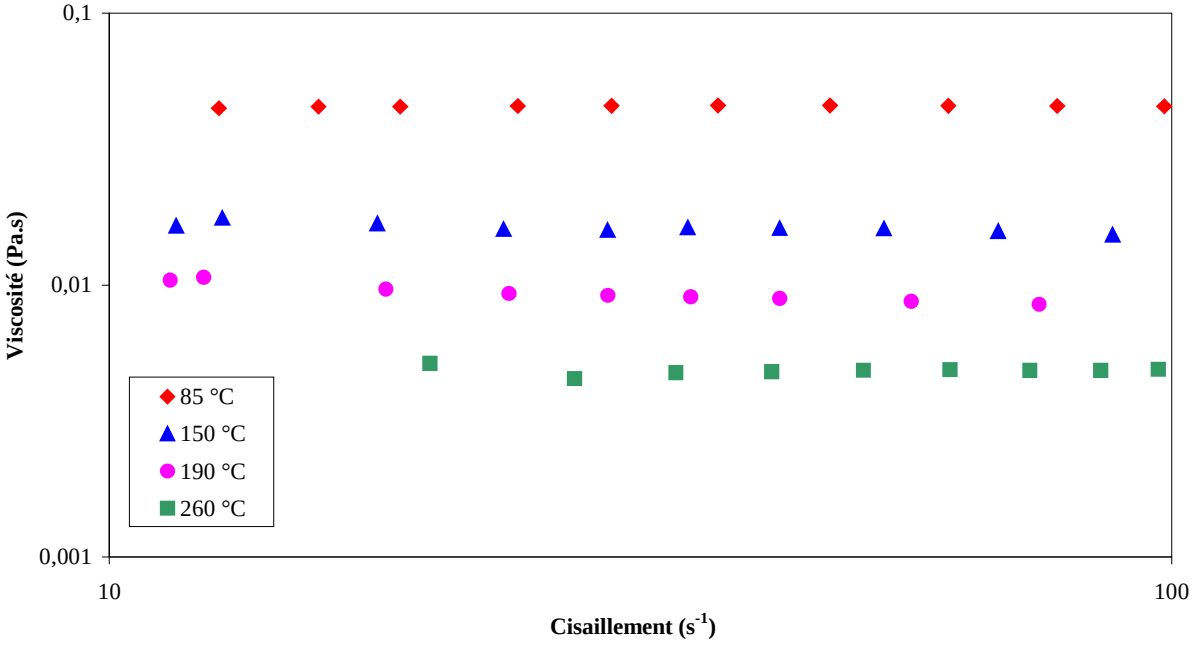


Figure 2.7 – Viscosités du PEG en fonction du cisaillement pour différentes températures

En appliquant une loi d'Arrhenius (équation 2.1) à ces mesures, il a été possible de déterminer la viscosité du PEG à 275 °C. Celle-ci a été ainsi estimée à 0.0041 Pa.s.

4.7 Suivi de la fusion dans les mélanges PA 66 / EPM par DSC

Principe de la méthode

Le calorimètre différentiel à balayage (DSC) est un appareil utilisé dans l'étude des transitions thermiques (fusion, cristallisation, transition vitreuse, etc.) d'un matériau.

Le principe de cet appareil repose sur la mesure du flux de chaleur nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente (ou diminue) dans le temps à une vitesse donnée. Ce flux est généralement constant et correspond à la capacité calorifique du matériau étudié. La présence de transitions thermiques (comme la fusion) se traduit par une rupture de la constance du signal, avec apparition d'un pic dont l'aire est proportionnelle à l'enthalpie de la transformation.

Appareillage

L'appareil utilisé est un calorimètre de la gamme SETARAM. Il est composé d'un ensemble four-capteur, fermé de façon hermétique. Le capteur est notamment constitué d'un plateau usiné comportant deux logements, l'un pour y placer une capsule remplie avec le matériau à analyser et l'autre pour y placer une capsule de référence vide. Des thermocouples permettent de mesurer la différence de température entre les deux capsules. On en déduit alors la différence entre la quantité de chaleur fournie au matériau et celle fournie à la référence inerte, de façon à maintenir les deux échantillons à la même température.

Les mesures ont été réalisées au LCPM à Nancy.

Préparation des échantillons

Une quantité (entre 10 et 15 mg) du mélange à analyser est pesée puis encapsulée pour être placée dans le logement du calorimètre prévu à cet effet. Un balayage à l'azote est appliqué durant toute l'analyse.

Le cycle de température utilisé pour étudier les transitions thermiques des mélanges PA 66 / EPM est représenté sur la figure 2.8. La température et l'enthalpie de fusion du PA 66 sont relevées au cours de la seconde montée en température. La première montée permet de supprimer l'histoire thermique de l'échantillon.

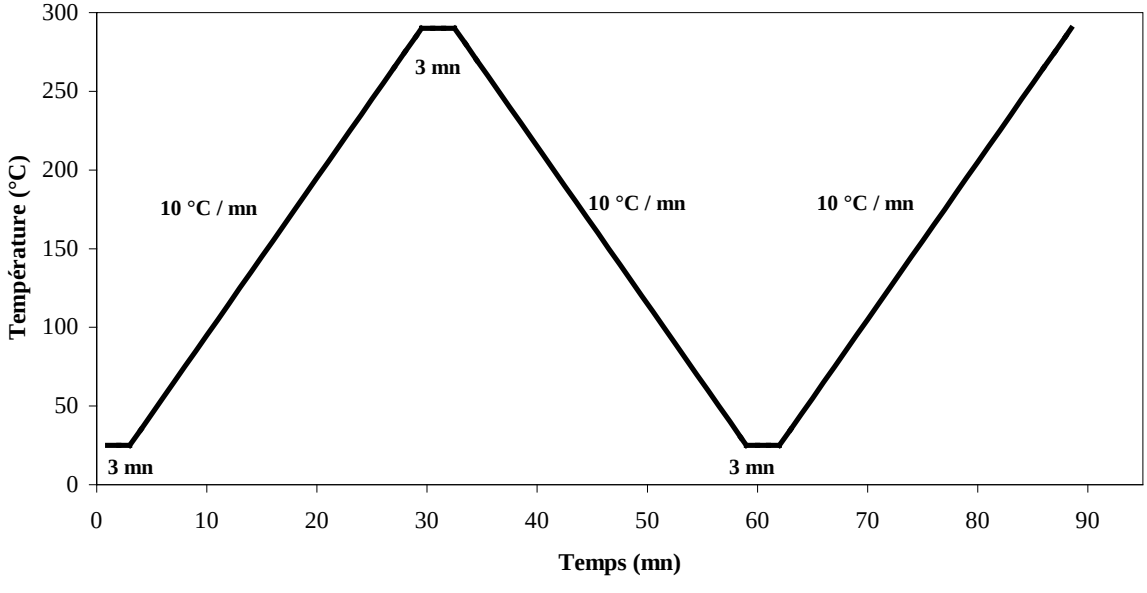


Figure 2.8 – Cycle de température utilisé pour le suivi de la fusion des mélanges PA 66 / EPM

Le pourcentage de cristallinité du polyamide 66, X_c, contenu dans les mélanges peut être calculé à partir de son enthalpie de fusion d'après la formule suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{x_{PA}\ \Delta H_{f,100\%}} \times 100 \qquad \textbf{(2.8)}$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion du PA 66 exprimée en joules par gramme de mélange, x_{PA} est la fraction massique de PA 66 dans les mélanges et $\Delta H_{f,100\%}$ est l'enthalpie de fusion de

référence du polymère théorique parfaitement cristallin. Pour un polyamide 66, cette enthalpie de référence est égale à 188.4 $J.g^{-1}$. [69]

4.8 Détermination de l'indice de viscosité

Principe de la méthode

L'indice de viscosité (IV) est une grandeur liée à la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère. Il permet notamment de vérifier la constance de fabrication d'un polymère. Il est défini, pour un polymère en solution et à une température donnée, par la formule:

$$IV = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \times C} \qquad \textbf{(2.9)}$$

où η est la viscosité d'une solution diluée du polymère, η_0 la viscosité du solvant pur et C la concentration du polymère dans la solution.

Dans la pratique, on mesure, à 25°C, les temps d'écoulement, t_0 et t, d'un même volume du solvant pur et de la solution de polymère, à travers le tube d'un viscosimètre capillaire. D'après la loi de Poiseuille, dans ce type de mesure, la viscosité d'un liquide est proportionnelle au temps d'écoulement à travers le tube capillaire. La concentration de la solution de polymère étant, par ailleurs très faible, l'indice de viscosité est alors très peu différent de :

$$IV \approx \frac{t - t_0}{t_0 \times C} \qquad \textbf{(2.10)}$$

Appareillage

Le dispositif utilisé dans cette étude est un appareil Visco Système AVS Pro Schott. Il est comprend notamment :

- un échantillonneur
- un système de prise d'échantillon
- 4 viscosimètres de type Ubbelöhde
- un bain thermostaté équipé d'un thermomètre à mercure d'une précision de 1/50°C
- un système de mesure du temps d'écoulement

L'automatisation des différentes opérations est réalisée à l'aide d'un système informatisé, permettant également l'acquisition des données.

Les déterminations des indices de viscosité des échantillons de polyamide issus des différentes synthèses ont été effectuées, avec une précision de ± 1.5 $mL.g^{-1}$, au CRTL

Préparation des échantillons

Des solutions de polymère, présentant un titre pondéral de 5 $g.L^{-1}$, sont préparées par dissolution de 0.25 g d'échantillon dans 50 mL d'acide formique à 90 %.

PARTIE I :

ELABORATION DES MELANGES A L'AIDE DES METHODES CONVENTIONNELLES

CHAPITRE 3

Etude des mélanges polyamide 66 / polyéthylène glycol

1. INTRODUCTION 81

2. LES MELANGES PA / PEG : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 81

3. MELANGES ELABORES A L'AIDE DU MALAXEUR HAAKE 83

3.1 Préparation des mélanges 83
3.1.1 Protocole 83
3.1.2 Conditions opératoires 83

3.2 Etudes préliminaires 84
3.2.1 Stabilité du PEG au cours de l'opération de mélange 84
3.2.2 Incorporation du PEG dans les mélanges 85

3.3 Morphologie des mélanges 88
3.3.1 Reproductibilité 89
3.3.2 Influence du temps de mélange 90
3.3.3 Influence de la composition 91
3.3.4 Influence de la vitesse de rotation des rotors 92

4. MELANGES ELABORES A L'AIDE DU MICROCOMPOUNDER 93

4.1 Elaboration des mélanges 94
4.1.1 Protocole 94
4.1.2 Conditions opératoires 94

4.2 Etudes préliminaires 95
4.2.1 Stabilité du PEG au cours de l'opération de mélange 95
4.2.2 Incorporation du PEG dans les mélanges 95

4.3 Morphologie des mélanges 96
4.3.1 Reproductibilité 97
4.3.2 Influence du temps de mélange 97
4.3.3 Influence de la composition 98
4.3.4 Influence de la vitesse de rotation des vis 99
4.3.5 Influence de la trempe 100

5. MODELISATION DE LA MORPHOLOGIE DES MELANGES 101

5.1 Etude préliminaire : détermination du cisaillement dans le malaxeur Haake .. 101
5.1.1 Etat de l'art 101
5.1.2 Estimation de la vitesse de cisaillement dans le cas du malaxeur Haake Rheomix 540p 104

5.2 Expression du modèle 107

5.3 Application aux mélanges obtenus à l'aide du malaxeur 107
5.3.1 Données nécessaires à la modélisation..... 107
5.3.2 Identification paramétrique et incertitude sur les paramètres 109
5.3.3 Corrélation des coefficients..... 111
5.3.4 Validation du modèle..... 112
5.3.5 Simulation 113

5.4 Application aux mélanges obtenus à l'aide du microcompounder 115
5.4.1 Données nécessaires à la modélisation..... 115
5.4.2 Identification paramétrique et incertitude sur les paramètres 115
5.4.3 Corrélation des coefficients..... 116
5.4.4 Validation du modèle..... 116
5.4.5 Simulation 117

6. CONCLUSION..... 118

1. INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré à l'étude des mélanges polyamide 66 (PA 66) / polyéthylène glycol (PEG), caractérisés par un rapport de viscosités, (η_{PEG} / η_{PA66}), extrêmement faible. Afin de couvrir une large gamme de cisaillement, deux dispositifs seront utilisés et comparés : le malaxeur Haake et le microcompounder décrits dans le chapitre précédent. Pour chacun d'eux, l'étude comportera notamment :

- une description de la procédure utilisée pour élaborer les mélanges (protocole et conditions opératoires)
- une analyse de la morphologie des matériaux ainsi obtenus (reproductibilité, influence des principaux paramètres opératoires)
- l'élaboration d'un modèle permettant de relier la taille de la dispersion aux principaux paramètres opératoires du procédé et aux caractéristiques des produits

2. LES MELANGES PA / PEG : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Dans ce qui suit, nous présenterons le rôle et la contribution du PEG au regard des propriétés des polyamides dans les principaux mélanges à base de polyamides, ainsi que les principales techniques mises en œuvre pour réaliser les mélanges correspondants.

Le PEG en qualité d'agent antistatique

L'incorporation de polyéthers, parmi lesquels le polyéthylène glycol, trouve principalement des applications dans le domaine du textile et des fibres. Dans ce cas, le PEG améliore les propriétés antistatiques et hydrophiles du PA.

Les fibres élaborées en présence de PEG de faibles masses molaires présentent cependant des propriétés antistatiques instables car ce PEG, soluble dans l'eau, est extrait au fur et à mesure des lavages du matériau textile. Pour palier à cet inconvénient, des PEG de masses molaires plus élevées (de l'ordre de 20.000 $g.mol^{-1}$) sont utilisés. Leur solubilité dans l'eau étant plus faible, ils ne sont pratiquement pas extraits des fibres.[70-71] On note toutefois qu'une distribution très homogène du PEG est nécessaire pour atteindre des propriétés antistatiques intéressantes. A cette fin, celui-ci est, soit incorporé au polyamide (via un procédé d'extrusion par exemple), soit additionné directement aux monomères au début de la polycondensation.

Le PEG en qualité de plastifiant

Le PEG peut également jouer le rôle de plastifiant au sein d'une matrice polyamide. Shijie et al.[72] ont ainsi montré que l'incorporation, dans du polyamide 6, de 3 à 10 %-wt de PEG de masse molaire comprise entre 4.000 et 10.000 $g.mol^{-1}$ permet de diminuer la rigidité du polyamide (diminution de la résistance à la traction) et d'augmenter sa résistance à la propagation de fissures.

Les mélanges étudiés dans cette communication ont été élaborés par extrusion.

Le PEG en vue de former des copolymères

Les polyéthers sont également incorporés aux polyamides pour réaliser des copolymères. Les polyétheresteramides sont ainsi obtenus par polycondensation de séquences polyamides à extrémités carboxyliques avec des séquences polyéthers à extrémités hydroxyles, parmi lesquelles le PEG. Généralement, ces matériaux sont élaborés selon un procédé en deux étapes[73] :

- dans un premier temps, les blocs de polyamides sont synthétisés, par exemple, par polycondensation d'un acide dicarboxylique avec une diamine. La polycondensation est effectuée avec un excès d'acide dicarboxylique, qui agit comme un limiteur de chaînes et qui permet d'obtenir des groupements acides aux extrémités des séquences polyamides.
- puis, le polyéther est ajouté au polyamide le plus souvent en présence d'un catalyseur. Cette seconde étape est réalisée sous agitation, à une température telle que les réactifs et le copolymère soient fondus. Elle est effectuée sous un vide plus ou moins poussé ou sous atmosphère inerte à une pression voisine de la pression atmosphérique, ce qui conduit à la formation de copolymères avec création de liaisons esters et élimination d'eau.

La synthèse des copolymères peut également être réalisée en une seule étape, en introduisant initialement dans le réacteur tous les réactifs. Les copolymères obtenus à partir de blocs polyamides et polyéthers sont commercialisés par Arkema, sous la marque PEBAX. Ils sont incorporés aux polyamides pour la production de fibres présentant une stabilité antistatique, après lavage, meilleure que celle des simples mélanges polyéther / polyamide[74].

Le PEG en qualité de compatibilisant

Le PEG peut enfin être incorporé à des mélanges de polyamides en tant que compatibilisant. Jannasch et al.[75] ont montré que des interactions entre les groupements éther du PEG et amide du PA pouvaient se former au cours du mélange, conduisant à une miscibilité partielle des deux composants. Leur étude, réalisée sur des mélanges PA / PEG 10.000 (50/50), a montré que cet effet était beaucoup plus marqué sur du polyamide 6 (PA 6) que sur du polyamide 12 (PA 12) car le PA 6 présente un plus grand nombre de groupements amides par unité de volume.

Les auteurs ont, par ailleurs, greffé du PEG sur du polystyrène. Le copolymère ainsi formé a ensuite été incorporé à un mélange polyamide / polystyrène. Les résultats ont montré que le PEG greffé conduisait à une diminution de la taille des particules du polyamide, dispersé dans le polystyrène. Pour les raisons évoquées plus haut, la réduction de la taille des particules est plus importante dans le cas du PA 6 que dans celui du PA 12.

L'effet compatibilisant du PEG a été confirmé par une autre étude[76] dans laquelle du polyéthylène présentant des greffons de PEG a été incorporé à des mélanges LDPE / PA 6.

3. MELANGES ELABORES A L'AIDE DU MALAXEUR HAAKE

3.1 Préparation des mélanges

3.1.1 Protocole

Les mélanges PA 66 / PEG ont été réalisés en utilisant le protocole suivant :

- à t = 0 mn : introduction dans le malaxeur du PA 66 pour y être fondu
  - ➢ température de consigne = 275°C
  - ➢ vitesse de rotation des rotors = 200 tours/mn
- à t = 5 mn : passage de la consigne de vitesse de rotation des rotors à la valeur souhaitée et ajout du PEG
- à t = 10 mn (correspondant à un temps de mélange de 5 mn) : arrêt de l'essai
  - ➢ vitesse de rotation des rotors = 0
  - ➢ prélèvement du mélange le plus rapidement possible (15 à 20 secondes) et trempe dans l'azote liquide

Préalablement à tout mélange, le polyamide 66 est séché sous vide à 80 °C pendant 12 heures. De plus, tout au long de la procédure (depuis l'introduction du polyamide jusqu'au prélèvement du mélange), un balayage manuel à l'azote est appliqué, notamment afin de limiter :

- la dégradation thermique du PEG, l'étude thermogravimétrique (cf. chapitre 2) ayant démontrée que ce polymère se dégrade à partir de 200 °C sous atmosphère ambiante
- l'oxydation du polyamide

Le protocole utilisé pour cette étude n'est pas conventionnel. Généralement, les différents constituants du mélange sont introduits simultanément plutôt que séquentiellement. Cependant, comme nous le verrons plus loin, l'introduction séquentielle des produits se révèle ici plus efficace que l'introduction simultanée.

3.1.2 Conditions opératoires

Des mélanges PA 66 / PEG ont été élaborés suivant ce protocole, pour différentes vitesses de rotation des rotors et différentes compositions. Les conditions opératoires de ces différents essais sont résumées dans le tableau 3.1. L'essai 8 correspond à la répétition de l'essai 3.

Des essais complémentaires ont également été réalisés de façon à valider le protocole d'élaboration des mélanges, en étudiant notamment l'influence du mode d'introduction des produits (essai 9 pour lequel le PA 66 et le PEG ont été introduits simultanément dans la chambre de mélange) et l'influence du temps de mélange (essai 10 pour lequel le temps de mélange a été fixé à 10 minutes*).*

Numéro de l'essai	Vitesse de rotation des rotors (tours/mn)	Fraction massique de PEG (%-wt)	Temps de mélange (mn)	Mode d'introduction
Expériences principales				
1	200	1	5	Séquentielle
2	200	10	5	Séquentielle
3	200	20	5	Séquentielle
4	150	20	5	Séquentielle
5	100	1	5	Séquentielle
6	100	10	5	Séquentielle
7	100	20	5	Séquentielle
8	200	20	5	Séquentielle
Expériences complémentaires				
9	200	20	5	Simultanée
10	200	20	10	Séquentielle

Tableau 3.1 – Conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des mélanges à l'aide du malaxeur

3.2 Etudes préliminaires

3.2.1 Stabilité du PEG au cours de l'opération de mélange

Etant donné que le PEG peut se dégrader à partir de 200°C sous atmosphère ambiante, il est important de vérifier l'efficacité de l'inertage au cours de l'élaboration des différents mélanges. A cet effet, le PEG extrait d'un mélange, a été analysé par chromatographie d'exclusion stérique. Le chromatogramme obtenu (figure 3.1) est identique (mêmes volumes d'élution) à celui du PEG pur, ce qui démontre sans ambiguïté l'efficacité de l'inertage.

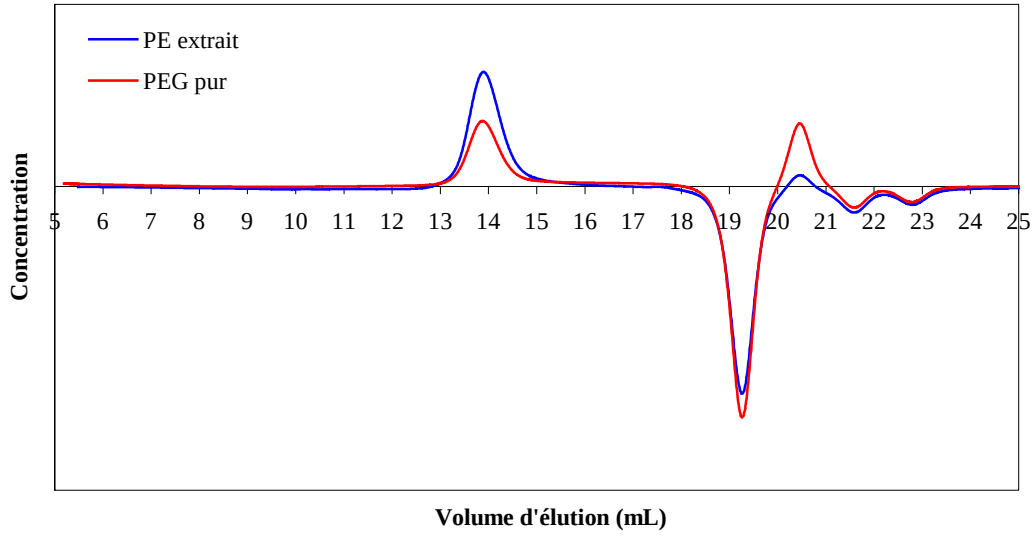


Figure 3.1 – Comparaison des chromatogrammes SEC du PEG extrait et du PEG pur

3.2.2 Incorporation du PEG dans les mélanges

Démarche

La dispersion d'un additif de faible viscosité dans une matrice polymère est généralement considérée comme une opération délicate du fait de la tendance du composé peu visqueux à migrer vers les zones de forts cisaillements du malaxeur, en particulier vers les parois de l'appareil[77-78]. Ce phénomène (effet lubrifiant du composé peu visqueux) retarde alors le processus de mélange. Afin de quantifier l'importance de ce phénomène dans le procédé d'élaboration étudié, la quantité de PEG incorporé dans les mélanges a été mesurée par RMN et comparée à la quantité initialement introduite dans le malaxeur.

Détermination de la concentration en PEG dans les mélanges

Ces concentrations, obtenues par spectrométrie RMN du proton, sont regroupées dans le tableau 3.2. Pour certains essais, les mesures ont été réalisées sur plusieurs échantillons.

Au moment de l'introduction du PEG dans le malaxeur, une partie du produit reste « collée » aux parois du bécher ayant servi au cours de cette étape. La quantité de PEG réellement introduite dans le mélangeur est alors obtenue par la différence de masse du bécher avant et après l'introduction. Ces valeurs ont également été reportées dans le tableau 3.2.

Numéro de l'essai	Pourcentage de PEG réellement introduit	Pourcentage de PEG mesuré
Expériences principales		
1	1.0	0.8
2	10.2	9.3
3	20.3	19.6 - 20.1 - 19.6
4	19.2	18.7
5	1.1	0.6
6	10.1	10.1
7	20.0	18.9
8	20.1	17.5 - 18.1
Expériences complémentaires		
9	19.9	16.5 - 16.4
10	20	18.2

Tableau 3.2 – Pourcentages de PEG introduits dans le malaxeur et mesurés dans les mélanges

Taux d'incorporation

Pour chaque mesure *i*, les valeurs du pourcentage de PEG dans les mélanges peuvent être reliées aux valeurs du pourcentage de PEG initialement introduit dans le malaxeur par une relation de la forme:

$$P_{mes,\,i} = \Omega\, P_{intr,\,i} \qquad \textbf{(3.1)}$$

où P_{mes} et P_{intr} sont respectivement les pourcentages de PEG mesuré dans le mélange et initialement introduit dans le mélangeur, Ω le taux d'incorporation

En considérant les mesures des essais 1 à 8, le taux d'incorporation du PEG a pu être estimé par la procédure des moindres carrés qui consiste à minimiser la somme des carrés des écarts, S :

$$S = \sum_{i=1}^{n} (P_{mes,\,i} - \Omega\, P_{intr,\,i})^2 \qquad \textbf{(3.2)}$$

La condition de minimum, ($\frac{\partial S}{\partial \Omega} = 0$), donne :

$$\Omega = \frac{\sum_{i=1}^{n} (P_{mes,\,i} \times P_{intr,\,i})}{\sum_{i=1}^{n} (P_{intr,\,i})^2} \qquad \textbf{(3.3)}$$

La valeur de Ω a ainsi été évaluée à 0.94, ce qui signifie qu'une très faible partie du PEG n'est pas incorporée dans les mélanges.

Influence du temps de mélange et du mode d'introduction

La figure 3.2 compare les valeurs des pourcentages de PEG initialement introduits dans le malaxeur à celles des pourcentages de PEG mesurés dans les mélanges. Un intervalle de confiance à 90 % (droites parallèles en traits pleins) a également été représenté à partir de la distribution de Student. Pour une grandeur *y*, il est donné par la relation :

$$\hat{y} - Stu_{0.95}\sqrt{(\sigma_m^2)} \le y \le \hat{y} + Stu_{0.95}\sqrt{(\sigma_m^2)} \qquad \textbf{(3.4)}$$

avec $\hat{y}$ la valeur estimée de la grandeur y, $Stu_{0.95}$ la valeur du critère de Student avec un risque de 5% et σ_m^2 la variance d'erreur de mesure définie par :

$$\sigma_m^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1} \qquad \textbf{(3.5)}$$

où $\hat{y}_i$ est la valeur estimée de la grandeur y et n le nombre de mesures

Dans le cas présent, $y = P_{mes}$, $\hat{y} = \Omega\, P_{intr}$ ce qui conduit à $\sigma_m^2 = 0.52$. Pour les essais 1 à 8, l'ensemble des points se trouvent à l'intérieur de l'intervalle de confiance (à l'exception d'un point en limite d'intervalle) : la valeur du taux d'incorporation peut donc être considérée comme représentative de tous les essais.

La figure 3.2 montre également les points représentatifs des essais 9 et 10. Le point expérimental associé à l'essai 10 se trouve dans l'intervalle de confiance : le temps de mélange n'a donc pas d'effet sur le taux d'incorporation. Par contre, dans le cas d'une addition simultanée des composants du mélange (essai 9), le point représentatif est en dessous de la limite inférieure de l'intervalle de confiance : le taux d'incorporation est donc moins important dans ce cas de figure. Ceci a pu être vérifié expérimentalement au cours du prélèvement de l'échantillon dans le malaxeur : au cours de cet essai, au moment de retirer la plaque frontale du malaxeur, une partie du PEG (environ 0.42 g soit 2 % du PEG introduit), qui n'avait pas été incorporé à la matrice, s'est échappée de la chambre de malaxage. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas d'une introduction simultanée des produits. Ces résultats montrent donc l'intérêt de réaliser les mélanges en introduisant les polymères de façon séquentielle plutôt que simultanée.

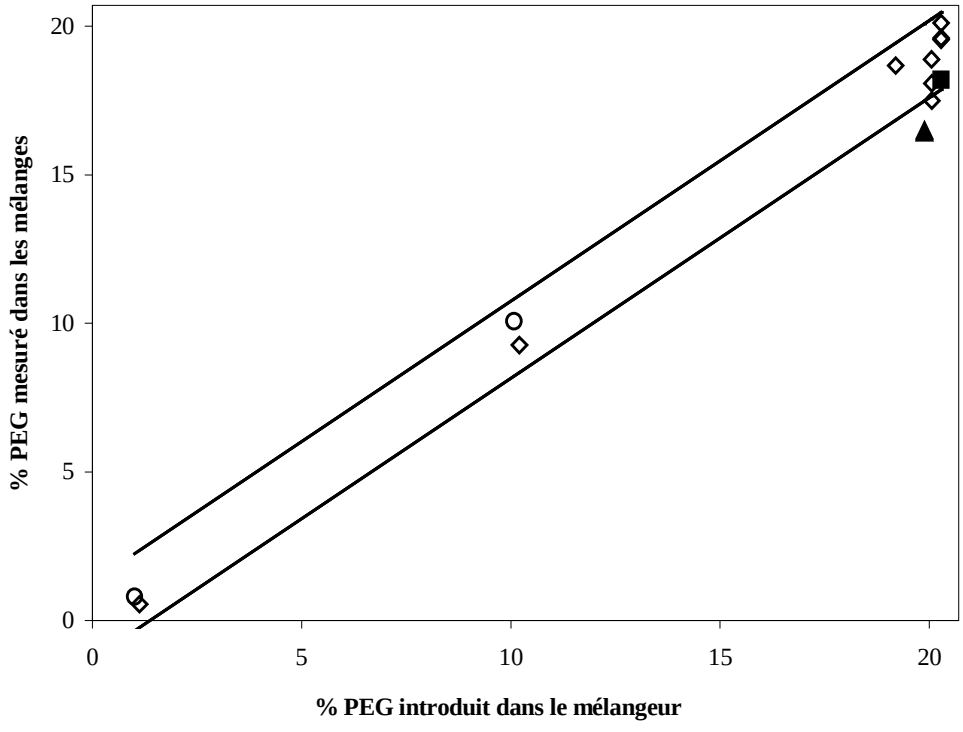


Figure 3.2 – Comparaison des pourcentages en PEG introduits et mesurés
◇ = essais 1 à 8 ; ▲ = essai 9 ; ■ = essai 10

3.3 Morphologie des mélanges

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des différentes conditions opératoires sur la taille de la dispersion. Le tableau 3.3 donne les valeurs des diamètres moyens en nombre, d_n, des particules pour les différents mélanges élaborés.

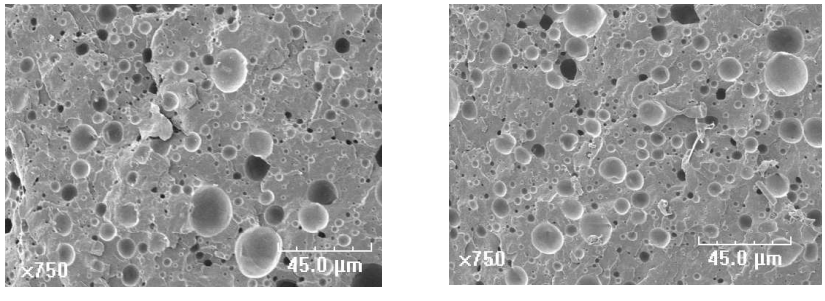
Dans ce qui suit, dans un souci de clarté, les distributions en nombre des tailles de particules n'ont été représentées que pour les classes de diamètre inférieur à 20 µm. Les classes de diamètre supérieur ne contiennent que quelques particules, qui ont cependant été prises en compte dans le calcul du diamètre moyen.

Numéro de l'essai	d_n (µm)
Expériences principales	
1	1.2
2	1.7
3	2.0
4	2.8
5	1.6
6	2.1
7	2.9
8	2.1
Expériences complémentaires	
9	Non mesuré
10	2.2

Tableau 3.3 – Diamètres moyens en nombre des particules des différents mélanges élaborés à l'aide du malaxeur

3.3.1 Reproductibilité

Les images de la figure 3.3 présentent les morphologies de deux mélanges élaborés dans des conditions opératoires identiques (essais 3 et 8). Les distributions en nombre des tailles des particules des deux mélanges (figure 3.4) ainsi que les diamètres moyens correspondants sont identiques (écart sur le diamètre de ± 0,05 pour une valeur moyenne de 2,05 µm) et montrent la très bonne reproductibilité des essais.



(a) **(b)**

Figure 3.3 – Morphologie des mélanges PA 66 / PEG (80/20) obtenus dans des conditions opératoires identiques (a) essai 3 ; (b) essai 8

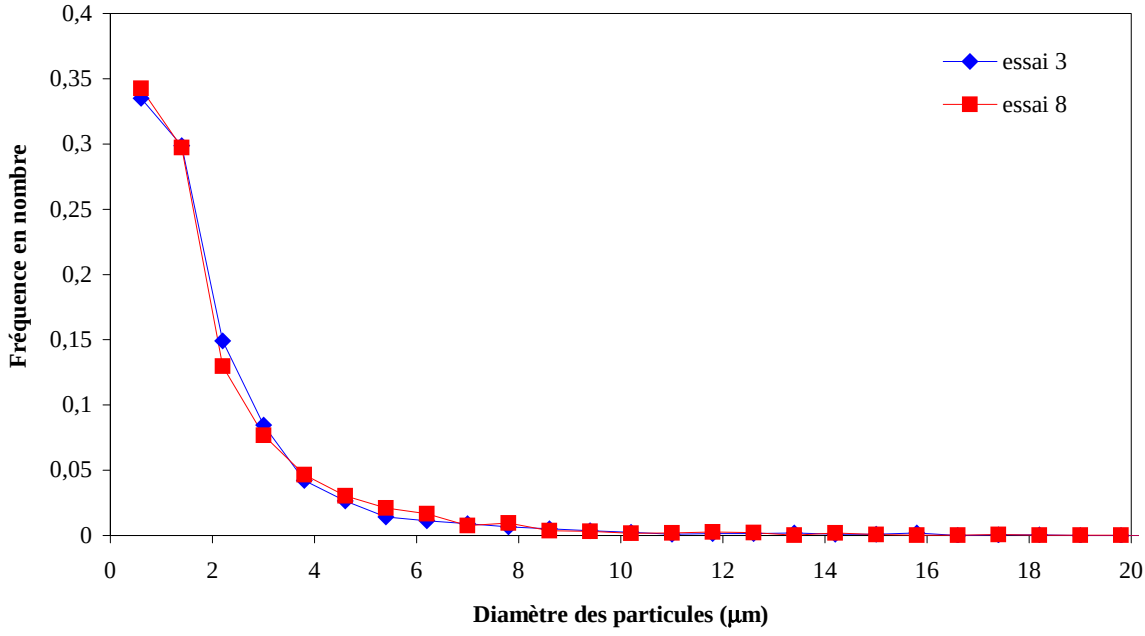
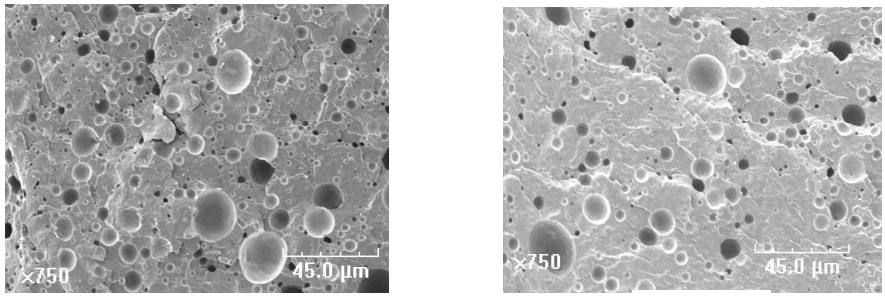


Figure 3.4 – Distribution des tailles des particules en fonction de leurs diamètres pour deux essais réalisés dans des conditions opératoires identiques

3.3.2 Influence du temps de mélange

Les images de la figure 3.5 présentent les morphologies de deux mélanges élaborés pour des temps de mélanges différents (essais 3 et 10).



(a) **(b)**

Figure 3.5 - Evolution morphologique des mélanges PA 66 / PEG (80/20) élaborés pour différents temps de mélange (a) 5 minutes ; (b) 10 minutes

Les diamètres correspondants n'augmentent que légèrement (10 %) lorsque le temps de mélange passe de 5 à 10 minutes. Il est donc raisonnable de considérer que, dans notre cas, il n'y pas d'effet significatif du temps de mélange sur la taille de la dispersion. Ceci peut également être établi par l'examen des distributions de tailles de particules des deux essais, quasi-superposables (figure 3.6). De ce fait, il apparaît préférable de réaliser les alliages avec un temps de mélange de 5 minutes (plutôt que de 10 minutes) de façon à limiter toute dégradation des différents constituants.

Les résultats observés pour notre système correspondent aux tendances déjà obtenues pour des systèmes présentant des rapports de viscosités classiques. En effet, pour des mélanges avec des rapports de viscosités égales à 4.5 et 17, Favis[22] montre que, entre 2 et 20 minutes, la

taille de la phase dispersée est peu influencée par le temps de mélange. Cependant, pour un rapport de viscosités intermédiaire (p=11), une légère dépendance entre la taille et le temps de mélange a été mise en évidence. Thomas et Groeninckx[79] ont établi des conclusions similaires avec un diamètre de particules qui reste pratiquement inchangé au cours du temps de mélange, excepté après un temps de 15 minutes à partir duquel la taille de la dispersion augmente de manière importante. Ce phénomène a été attribué à la coalescence résultant du cisaillement et à une possible dégradation de la matrice.

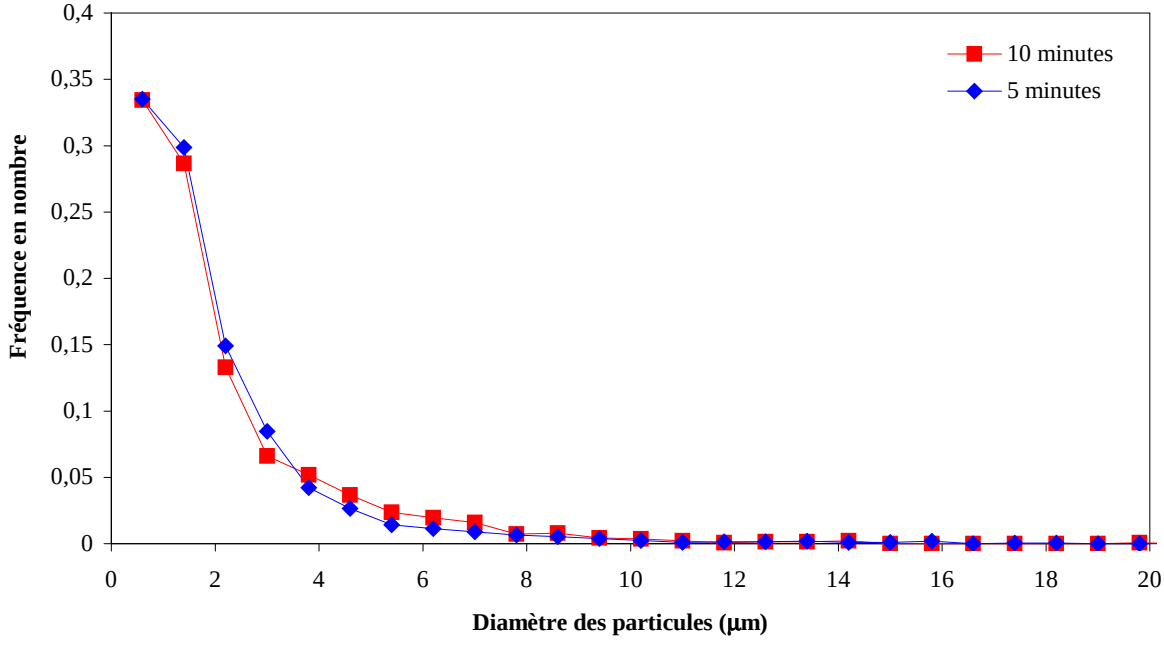
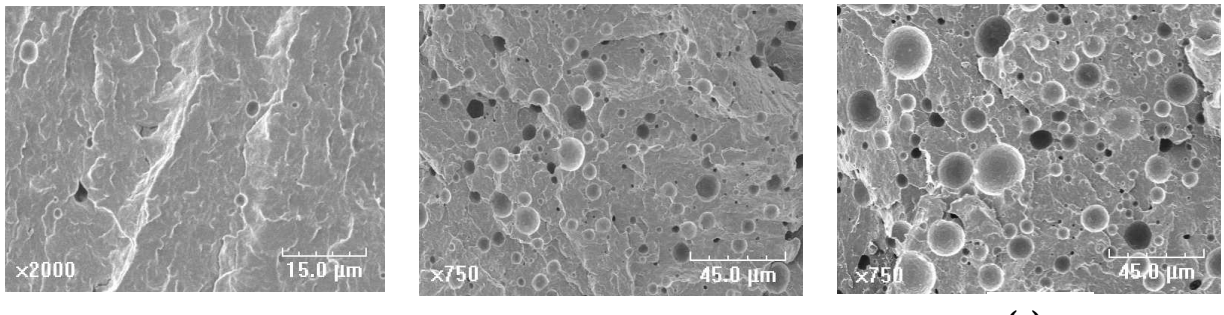


Figure 3.6 - Distribution des tailles de particules en fonction de leurs diamètres pour deux temps de mélange différents

3.3.3 Influence de la composition

Les morphologies, données sur la figure 3.7, illustrent l'influence de la concentration du PEG sur la morphologie des mélanges. Pour les dispersions de petites tailles, l'image correspond à un grossissement de 2000, alors que pour les dispersions de tailles plus importantes, les images correspondent à un grossissement de 750.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 3.7– Evolution de la morphologie des mélanges PA 66 / PEG élaborés à 100 tours/mn en fonction du pourcentage de PEG introduit, (a) 1 %-wt ; (b) 10 %-wt ; (c) 20 %-wt.

L'analyse quantitative de ces morphologies a permis d'évaluer les diamètres moyens en nombre des particules et de les représenter en fonction de la teneur en PEG, pour différentes

vitesses de rotation des rotors (figure 3.8). Les résultats montrent que la taille de la phase dispersée augmente avec la concentration en PEG. Cet effet, souvent observé pour les systèmes avec un rapport de viscosités classique, est peut-être dû à la coalescence des particules au cours du mélange.

Néanmoins, dans notre cas, l'influence de la concentration du PEG reste relativement faible. Ceci a déjà été observé par Thomas et Groeninckx[79] pour un système élastomère / polyamide, pour lequel la phase dispersée (polyamide) présentait une viscosité inférieure à celle de la matrice. Les auteurs ont attribué ce phénomène à la viscosité de la matrice qui empêche l'agglomération des particules de phase dispersée moins visqueuse. En effet, dans le mécanisme de coalescence, l'étape de drainage de la phase continue (cf. chapitre 1) devient plus difficile du fait de la viscosité importante de la matrice : la probabilité de coalescence s'en trouve alors réduite. Dans le cas du système PA 66 / PEG, la différence de viscosités est telle que la probabilité de drainage (et par suite celle de la coalescence) doit donc s'en trouver fortement réduite.

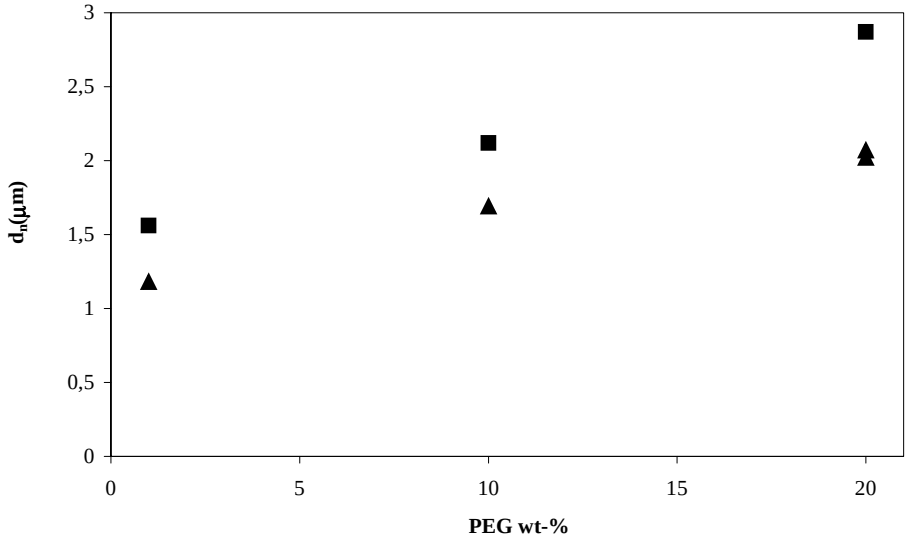


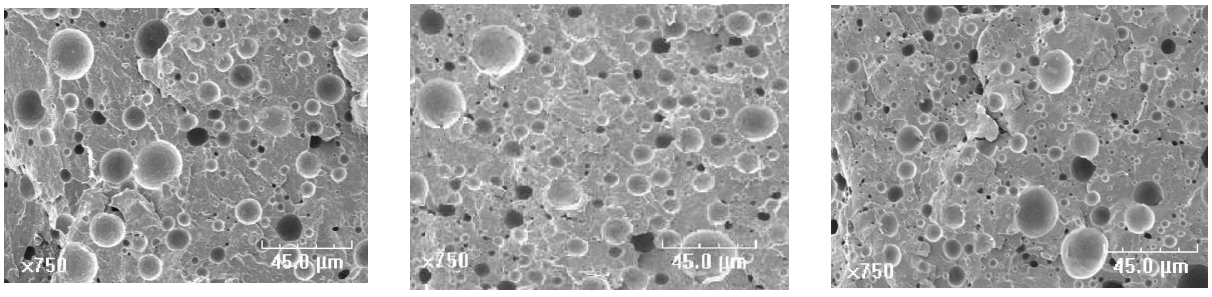
Figure 3.8 – Evolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la concentration en PEG pour différentes vitesses de rotation des rotors pour les mélanges élaborés en malaxeur ;
■ = 100 tours/mn ; ▲ = 200 tours/mn

3.3.4 Influence de la vitesse de rotation des rotors

Les morphologies données sur la figure 3.9 illustrent l'effet de la vitesse de rotation des rotors sur la taille de la phase dispersée.

La figure 3.10 traduit quantitativement l'influence de la vitesse de rotation des rotors pour des mélanges de différentes compositions. Il apparaît que la taille de la dispersion décroît lorsque la vitesse de rotation des rotors est augmentée. Néanmoins, cet effet reste très limité.

Des tendances similaires ont déjà pu être observées pour des systèmes présentant des rapports de viscosités classiques (cf. chapitre 1).



(a) **(b)** **(c)**

Figure 3.9 – Evolution de la morphologie des mélanges PA 66 / PEG (80/20) en fonction de la vitesse de rotation des rotors (a) 100 tours/m ; (b) 150 tours/mn ; (c) 200 tours/mn

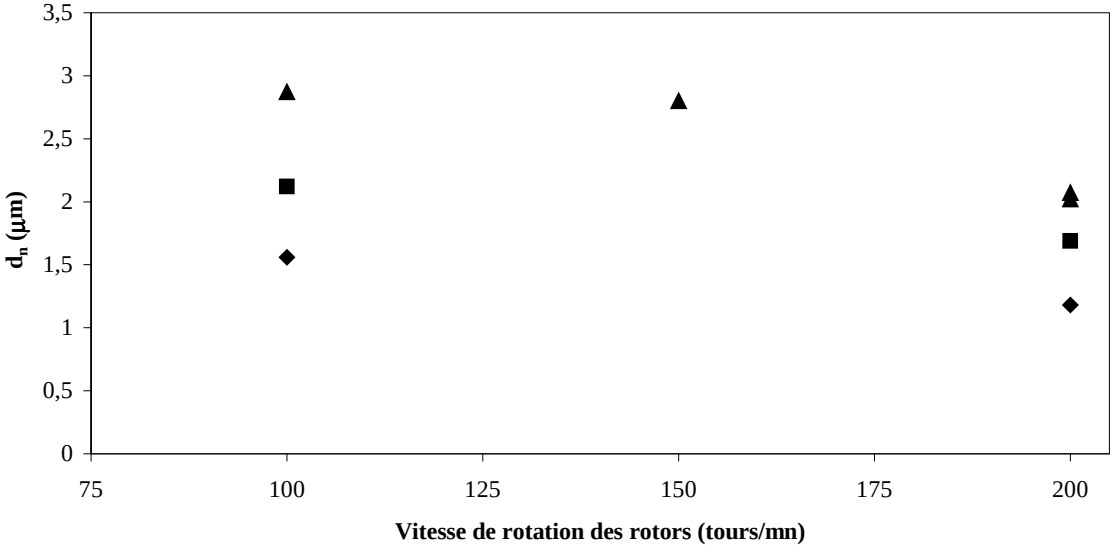


Figure 3.10 – Evolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la vitesse de rotation des rotors pour différentes concentrations en PEG pour les mélanges élaborés en malaxeur
◆ = 1%-wt ; ■ = 10 %-wt ; ▲=20 %-wt

4. MELANGES ELABORES A L'AIDE DU MICROCOMPOUNDER

Le travail en malaxeur a été complété grâce à l'utilisation d'un appareil plus cisaillant, de façon à étudier le comportement des mélanges PA 66 / PEG sur une large gamme de cisaillements.

Dans un premier temps, des essais réalisés à l'aide d'une mini-extrudeuse bivis contrarotative Haake se sont avérés totalement inefficaces pour disperser le PEG dans le PA 66 et ce, malgré les différents protocoles d'alimentation utilisés (alimentations séparées des deux polymères à l'aide de doseurs pondéraux ou alimentation unique de leur pré-mélange avec le PEG présent soit sous forme solide, soit sous forme fondue). Les deux constituants ne se mélangeaient pas, le PEG ayant tendance à s'accumuler dans la zone de la trémie de l'extrudeuse.

Face à ce verrou technologique, probablement lié à la faible viscosité du PEG, l'étude a été orientée vers la réalisation de mélanges à l'aide d'un microcompounder, équipé avec des vis corotatives.

4.1 Elaboration des mélanges

4.1.1 Protocole

Les mélanges ont été élaborés selon le protocole suivant :

- introduction, dans le microcompounder, d'un pré-mélange de PA 66 et d'un pourcentage désiré de PEG, à l'aide d'un piston entonnoir et sous un balayage d'azote
- après 5 minutes de mélange, prélèvement d'un jonc et trempe dans l'azote liquide.

4.1.2 Conditions opératoires

Des mélanges PA 66 / PEG ont été élaborés suivant ce protocole, pour différentes vitesses de rotation des vis et différentes compositions. Les conditions opératoires de ces différents essais sont résumées dans le tableau 3.4. L'essai 17 correspond la répétition de l'essai 15.

Des essais complémentaires ont également été réalisés notamment afin d'étudier l'influence du temps de mélange (essai 18 pour lequel le temps de mélange a été fixé à 10 minutes) et l'influence de la trempe (essai 19 pour lequel une trempe à l'eau a été réalisée).

Numéro de l'essai	**Vitesse de rotation des vis (tours/mn)**	**Fraction massique de PEG (%-wt)**	**Temps de mélange (mn)**	**Trempe**
Expériences principales				
11	100	10	5	Azote liq.
12	100	20	5	Azote liq.
13	100	30	5	Azote liq.
14	175	10	5	Azote liq.
15	175	20	5	Azote liq.
16	175	30	5	Azote liq.
17	175	20	5	Azote liq.
Expériences complémentaires				
18	175	20	10	Azote liq
19	175	20	5	Eau

Tableau 3.4 – Conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des mélanges à l'aide du microcompounder

4.2 Etudes préliminaires

4.2.1 Stabilité du PEG au cours de l'opération de mélange

Comme dans le cas précédent, l'analyse par chromatographie par exclusion stérique (figure 3.11) montre que le PEG extrait des mélanges n'a pas été affecté au cours du procédé. Le chromatogramme obtenu est, en effet, identique (en terme de volume d'élution) à celui du produit pur.

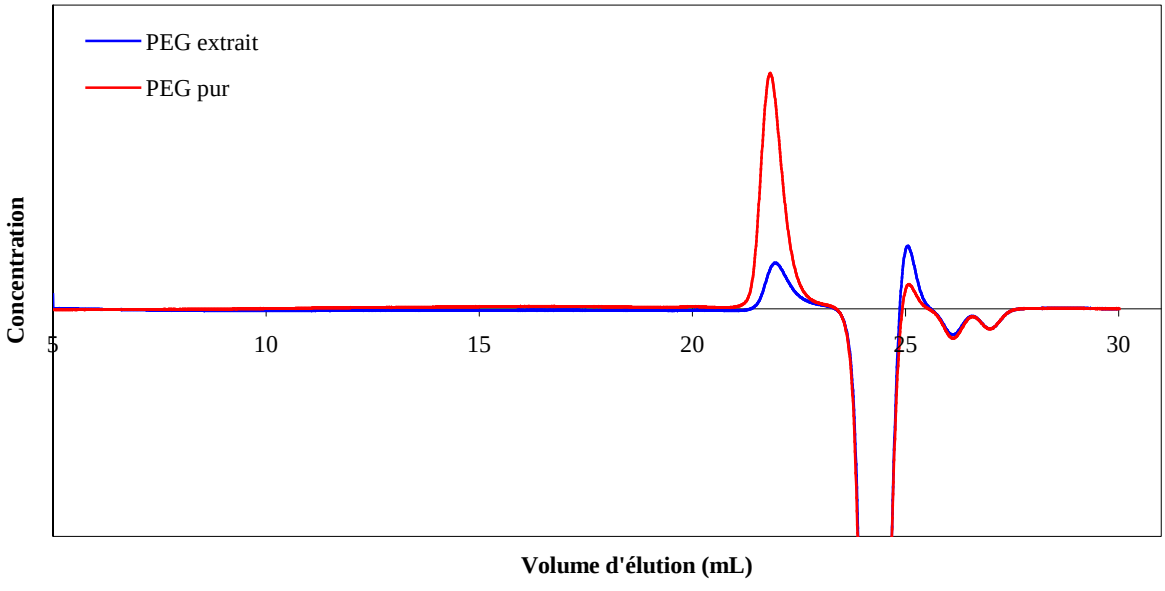


Figure 3.11 – Comparaison des chromatogrammes SEC du PEG extrait et du PEG standard

4.2.2 Incorporation du PEG dans les mélanges

Comme précédemment, la quantité de PEG incorporé dans les mélanges a été mesurée par RMN du proton.

Détermination de la concentration en PEG dans les mélanges

Les pourcentages de PEG dans les mélanges sont regroupés dans le tableau 3.5. Pour certains essais, les mesures ont été réalisées sur plusieurs échantillons.

Taux d'incorporation

Au moment de l'introduction du PEG dans le microcompounder, une fraction non négligeable du produit reste « collée » de façon aléatoire aux parois du piston entonnoir. N'ayant pas donc pas accès à la quantité de PEG réellement introduite dans le microcompounder, le taux d'incorporation n'a pas été évalué pour cet appareil.

Numéro de l'essai	Pourcentage de PEG dans les pré-mélanges	Pourcentage de PEG mesuré
Expériences principales		
11	10	4.7 - 5.6 - 5.1 - 5.4
12	20	16.4 - 16.6 - 13 - 14.4 - 14.5 - 14.7
13	30	20.7 - 21.1 - 22.6
14	10	6 - 7.3 - 7.6 - 8.7 - 7.8
15	20	15.2 - 15.2 - 15.5 - 16.4 - 17.9 - 16.9
16	30	22.4 - 23.3
17	20	17.7 - 16.4 - 17.1
Expériences complémentaires		
18	20	15.4
19	20	17.1

Tableau 3.5 – Pourcentages de PEG introduits dans le mélangeur et mesurés dans les mélanges

4.3 Morphologie des mélanges

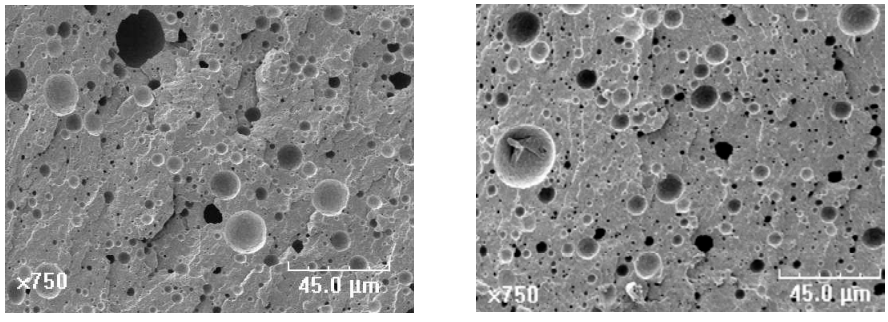
Le tableau 3.6 donne, les diamètres moyens en nombre des particules, d_n, des différents mélanges.

Numéro de l'essai	d_n (μm)
Expériences principales	
11	1.6
12	1.8
13	1.8
14	1.5
15	1.5
16	1.6
17	1.5
Expériences complémentaires	
18	1.5
19	1.5

Tableau 3.6 - Diamètres moyens en nombre des particules des différents mélanges élaborés à l'aide du microcompounder

4.3.1 Reproductibilité

Les images de la figure 3.12 présentent les morphologies de deux mélanges élaborés dans des conditions opératoires identiques (essais 15 et 17). Les distributions en nombre des tailles des particules des deux mélanges (figure 3.13) ainsi que les diamètres moyens correspondants sont identiques et montrent la très bonne reproductibilité des essais.



(a) **(b)**

Figure 3.12 - Morphologie des mélanges PA 66 / PEG (80/20) élaborés dans des conditions opératoires identiques (a) essai 15, (b) essai 17

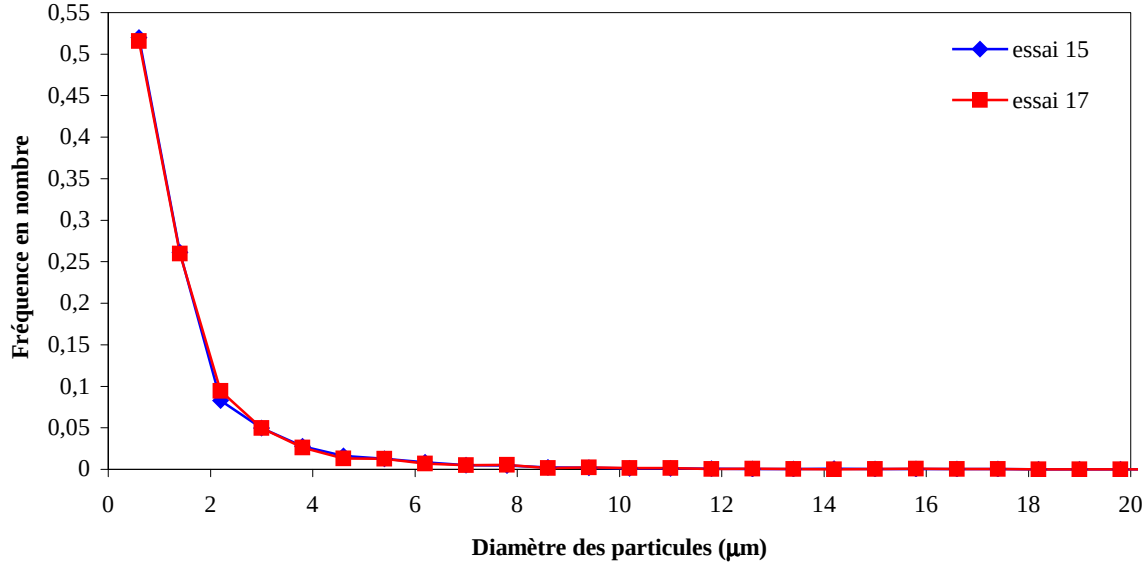
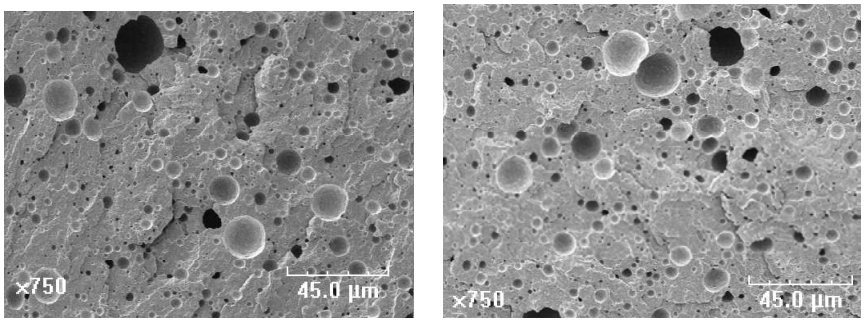


Figure 3.13 - Distribution des tailles des particules en fonction de leurs diamètres pour deux essais réalisés dans des conditions opératoires identiques

4.3.2 Influence du temps de mélange

Les images de la figure 3.14 présentent les morphologies de deux mélanges élaborés pour des temps de mélanges différents (essais 15 et 18).



(a) **(b)**

Figure 3.14 - Morphologie des mélanges PA 66 / PEG (80/20) élaborés pour différents temps de mélange (a) 5 minutes ; (b) 10 minutes

L'examen des courbes correspondantes à la distribution des tailles de particules de la phase dispersée (figure 3.15) montre qu'une augmentation du temps de mélange de 5 à 10 minutes n'a peu d'influence sur la taille des inclusions (pas d'influence sur le diamètre moyen). Comme dans le cas du malaxeur, nous pouvons donc conclure que le temps de mélange n'a pas d'influence notable sur la taille de la phase dispersée.

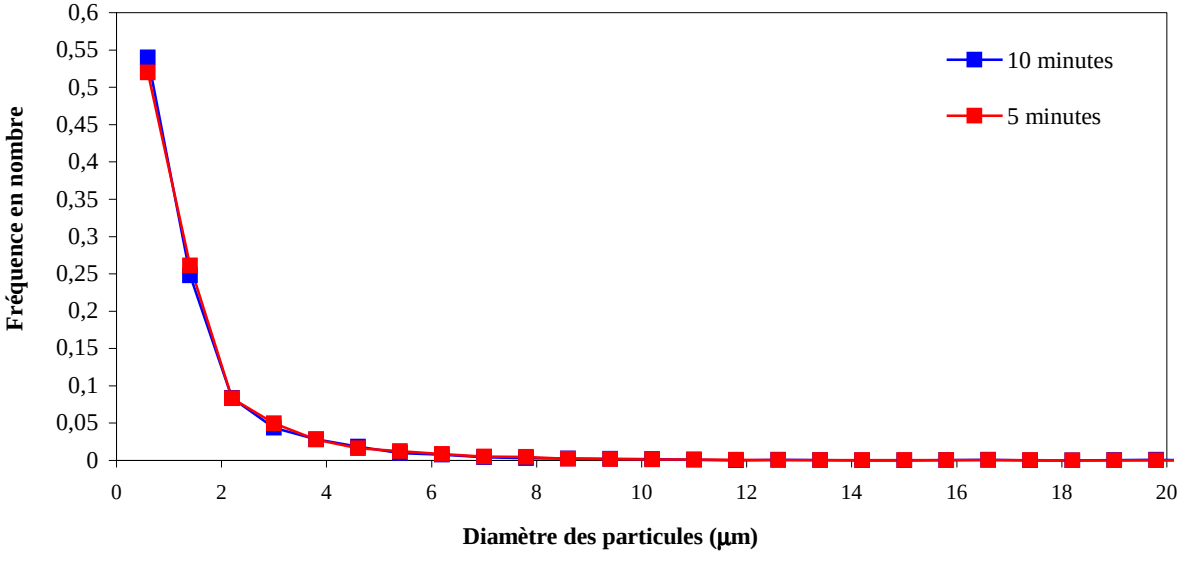
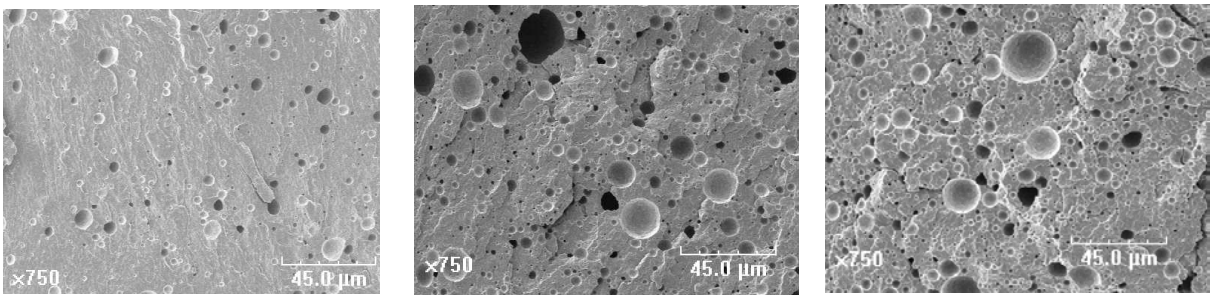


Figure 3.15 - Evolution de la distribution des tailles des particules en fonction de leurs diamètres pour différents temps de mélange

4.3.3 Influence de la composition

Les morphologies données sur la figure 3.16, couplées à leur analyse quantitative (figure 3.17) montrent que la taille des particules de phase dispersée augmente très légèrement avec la concentration en PEG. Comparé aux résultats obtenus à l'aide du malaxeur, cet effet est plus limité dans le cas présent.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 3.16 – Evolution de la morphologie des mélanges PA 66 / PEG élaborés à 175 tours/mn en fonction du pourcentage de PEG introduit, (a) 10 %-wt ; (b) 20 %-wt ; (c) 30 %-wt

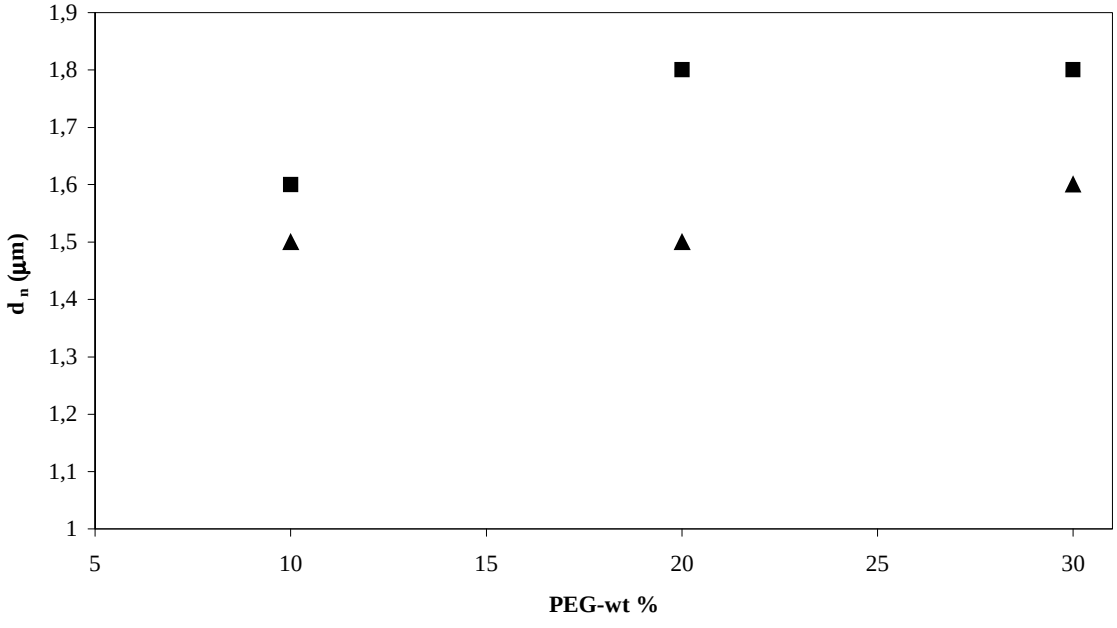
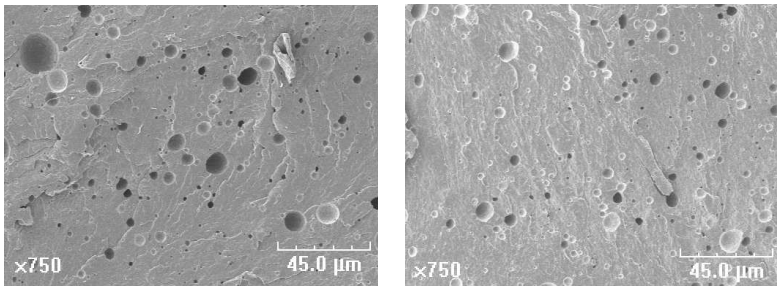


Figure 3.17 – Evolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la concentration en PEG pour différentes vitesses de rotation des vis pour les mélanges élaborés en microcompounder
■ = 100 tours/mn ; ▲ = 175 tours/mn

4.3.4 Influence de la vitesse de rotation des vis

Les morphologies données sur la figure 3.18 illustrent l'effet de la vitesse de rotation des vis sur la taille de la phase dispersée.



(a) **(b)**

Figure 3.18 – Evolution morphologique des mélanges PA 66 / PEG (90/10) en fonction de la vitesse de rotation des vis (a) 100 tours/mn ; (b) 175 tours/mn

La figure 3.19 montre que la taille des particules de la phase dispersée diminue très légèrement lorsque la vitesse de rotation des vis est augmentée.

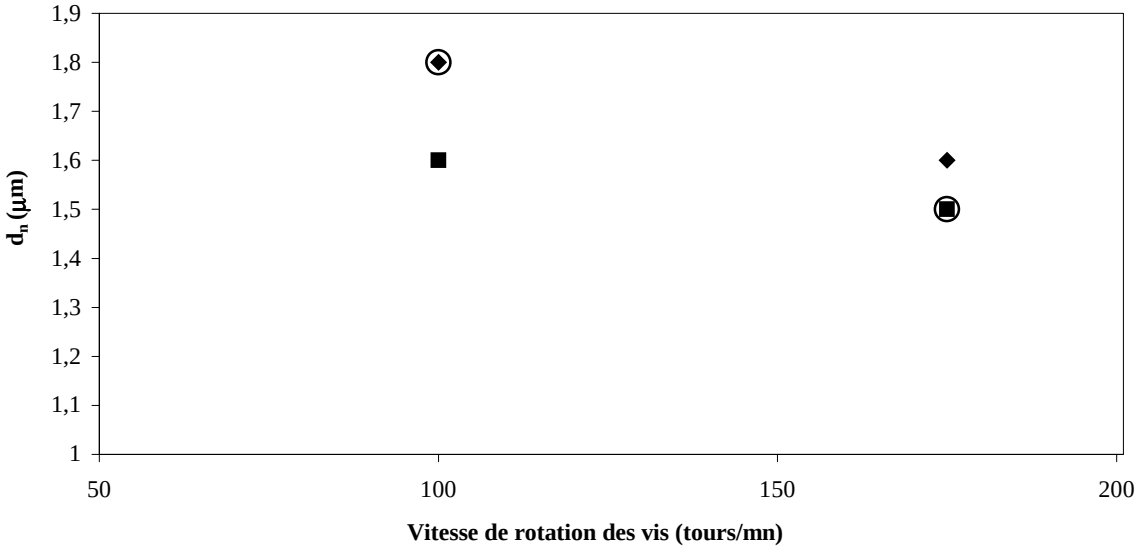
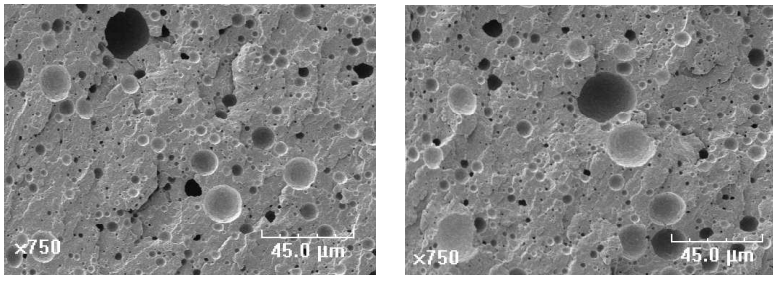


Figure 3.19 – Evolution de la taille des particules en fonction de la vitesse de rotation des vis pour différentes concentrations en PEG pour les mélanges élaborés en microcompounder
■ = 10 %-wt ; ○ = 20 %-wt ; ◆ = 30 %-wt

4.3.5 Influence de la trempe

Les images MEB (figure 3.20) ne permettent pas de distinguer un effet de la trempe. Ceci est confirmé par l'examen des courbes de distribution des tailles de particules de la phase dispersée (figure 3.21), qui sont quasi-superposables et qui conduisent à un diamètre moyen en nombre des particules identique. La nature de la trempe n'a donc pas d'influence sur la taille des inclusions.



(a) **(b)**

Figure 3.20 – Morphologie des mélanges PA 66 / PEG (80/20) en fonction de la trempe
(a) azote liquide ; (b) eau

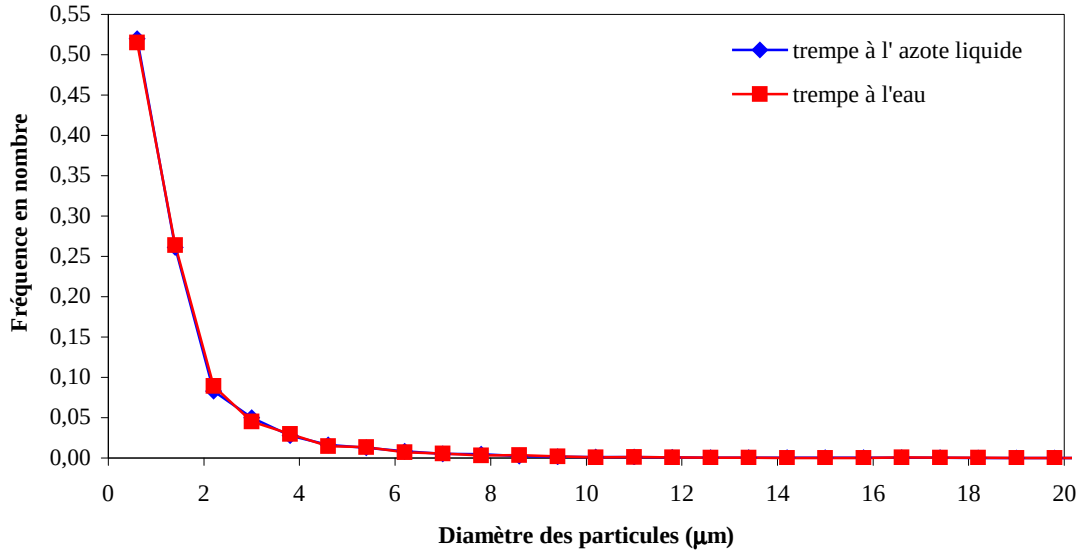


Figure 3.21– Distribution des tailles des particules en fonction de leurs diamètres pour différents types de trempe

5. MODELISATION DE LA MORPHOLOGIE DES MELANGES

Peu de travaux font état d'une étude complète sur les mélanges de polymères présentant un rapport de viscosités extrêmement faible et la plupart des modèles permettant de prédire la taille de la dispersion en fonction des paramètres opératoires ont été établis pour des mélanges dont le rapport de viscosités est compris entre 0,01 et 10.

Le travail qui suit vise à établir, pour les deux procédés, une relation valable pour les mélanges PA 66 / PEG et basée sur l'un de ces modèles (celui de Serpe[17]).

5.1 Etude préliminaire : détermination du cisaillement dans le malaxeur Haake

Le modèle de Serpe[17] nécessite la connaissance du cisaillement auquel sont soumis les polymères pendant leur mélange. Ce paragraphe sera donc consacré à la détermination du cisaillement moyen dans le malaxeur.

5.1.1 Etat de l'art

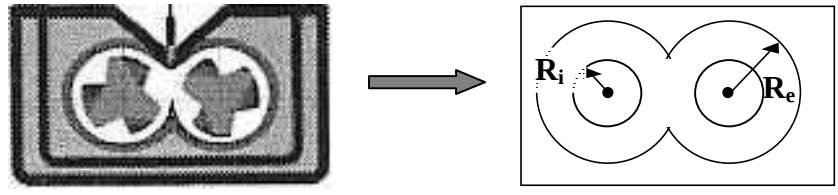
Analogie avec un réacteur « double couette »

La plupart des malaxeurs actuels sont équipés pour mesurer la vitesse de rotation et le couple de torsion des rotors en fonction du temps. Leur enregistrement permet un suivi de l'évolution des caractéristiques rhéologiques du système au cours de l'étape de malaxage.

L'analyse de ces données permet donc d'estimer les principales propriétés rhéologiques des systèmes, parmi lesquelles le cisaillement et la viscosité.

La principale difficulté rencontrée dans la détermination des caractéristiques rhéologiques est due à l'écoulement complexe engendré par la géométrie particulière des rotors. Afin de

surmonter cette difficulté, Bousmina et al.[80] ont assimilé le système « double rotors » du malaxeur à un réacteur « double couette » : chacune des deux parties de la chambre de malaxage est alors remplacée par un cylindre en rotation dans une chambre cylindrique (figure 3.22).



Malaxeur:
système double rotors

Analogie :
réacteur double couette

Figure 3.22 – Analogie entre un malaxeur et un réacteur de type double couette

Les dimensions du réacteur équivalent (R_i, rayon interne et R_e, rayon externe) sont calculées de telle sorte que le signal du couple en fonction du temps soit le même pour les deux systèmes. Dans la pratique, le rayon externe R_e est pris égal au rayon de la chambre de malaxage. Le rayon interne R_i est déterminé au cours d'une étape de calibration : pour cela, un fluide, dont le comportement rhéologique est connu, est introduit dans la chambre de malaxage et le couple est mesuré en fonction du temps. Bousmina et al.[80] ont établi une relation (équation 3.6) permettant de calculer le rayon interne connaissant le comportement rhéologique du fluide et la valeur du couple à l'état stationnaire (dans le cas des polymères, le couple atteint une valeur stationnaire pour un temps variant de 3 à 15 minutes) :

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1+\frac{4\pi N}{n}\left(2\pi K L R_e^2 \frac{1+g^{n+1}}{\Gamma}\right)^{\frac{1}{n}}\right]^{\frac{2}{n}}} \qquad \textbf{(3.6)}$$

Dans cette équation, L est la longueur de la chambre de malaxage, N la vitesse de rotation du rotor le plus rapide, g le rapport entre les vitesses de rotation des deux rotors (dans notre cas, 2/3), Γ la valeur du couple à l'équilibre, n l'indice de pseudo plasticité et K la consistance. Ces deux derniers coefficients sont ceux de la loi de puissance du polymère étudié $\eta = K\left(\dot{\gamma}\right)^{n-1}$ où η et $\dot{\gamma}$ sont respectivement la viscosité et le cisaillement.

Bousmina et al.[80] ont montré que la valeur du rayon interne R_i, calculée à partir de l'équation 3.6, est peu influencée par la nature du fluide utilisé (newtonien ou non) ainsi que par les conditions opératoires choisies (vitesse de rotation et température). Autrement dit la valeur de R_i serait universelle pour un mélangeur considéré.

Cas d'entrefers étroits

Bousmina et al.[80] ont montré que pour des entrefers étroits (c'est-à-dire lorsque $(R_e - R_i)/R_e << 1$), il existe une position dans l'entrefer pour laquelle le taux de cisaillement est indépendant de la loi rhéologique du polymère et où le fluide possède les

caractéristiques d'un fluide newtonien. Cette position particulière se situe au milieu de l'entrefer soit à : $r = R_{1/2} = \frac{(R_i + R_e)}{2}$. A cet endroit, le taux de cisaillement et la viscosité peuvent être calculés à l'aide des relations 3.7 et 3.8 :

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi N}{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)} \qquad \textbf{(3.7)}$$

$$\eta = \frac{\Gamma}{N} \frac{\left(\frac{R_e}{R_i}\right)^2 - 1}{8\pi^2 L R_e^2 (1+g^2)} \qquad \textbf{(3.8)}$$

Extension au cas d'entrefers larges

Le travail de Bousmina a été étendu par Ait-Kadi et al.[81] au cas d'entrefers larges pour lesquels ces auteurs ont montré qu'il existe une position particulière de l'entrefer où le taux de cisaillement est indépendant de la nature du fluide. Cette position particulière est donnée par l'équation 3.9 :

$$r^* = \left[\frac{n'}{n} \times \frac{\left(\frac{R_e}{R_i}\right)^{\frac{2}{n'}} - 1}{\left(\frac{R_e}{R_i}\right)^{\frac{2}{n}} - 1} \times R_e^{\left(\frac{2}{n} - \frac{2}{n'}\right)} \right]^{\left(\frac{1}{\frac{2}{n} - \frac{2}{n'}}\right)} \qquad \textbf{(3.9)}$$

où n et n' sont respectivement la plus petite valeur (généralement 0,15) et la plus grande valeur (généralement 1) de l'indice de pseudo plasticité rencontrées au cours des expériences réalisées à l'aide d'un malaxeur.

Le taux de cisaillement et la viscosité sont alors respectivement donnés par les relations 3.10 et 3.11 :

$$\dot{\gamma} = \frac{4\pi N}{n} \frac{\left(\frac{R_e}{r^*}\right)^{2/n}}{\left(\frac{R_e}{R_i}\right)^{2/n} - 1} \qquad \textbf{(3.10)}$$

$$\eta = \frac{\Gamma}{2\pi (r^*)^2 L \dot{\gamma} (1+g^{n+1})} \qquad \textbf{(3.11)}$$

5.1.2 Estimation de la vitesse de cisaillement dans le cas du malaxeur Haake Rheomix 540p

La première étape consiste à déterminer les dimensions R_i et R_e du réacteur équivalent « double couette ».

Dans les exemples développés précédemment, le rayon externe est toujours considéré égal au rayon de la chambre de malaxage. Dans notre cas, cette dernière n'est pas cylindrique mais conique : son rayon varie entre 20 mm et 22.5 mm. Néanmoins, afin d'effectuer l'analogie entre le malaxeur et un réacteur « double couette », le rayon R_e sera pris égal au rayon arithmétique moyen soit 21.25 mm. L'erreur qui en résultera sur la détermination du cisaillement sera, par la suite, évaluée.

Le rayon interne R_i sera calculé au cours d'une étape de calibration réalisée dans le malaxeur sur une huile silicone dont le comportement rhéologique aura été préalablement déterminé. Cette huile a été utilisée à des températures proches de l'ambiante pour s'affranchir des problèmes de dégradations thermiques qui se traduisent par une diminution du couple et une déviation par rapport à l'état stationnaire

Comportement rhéologique de l'huile silicone

Le comportement rhéologique de l'huile silicone a été analysé à l'aide d'un rhéomètre RDA III (Rheometrics). Les mesures ont été réalisées à 35 °C avec une géométrie plateau-plateau de diamètre 38 mm.

Le matériau a été soumis à un cisaillement oscillatoire de faible amplitude (déformation de 10%) qui a permis d'obtenir l'évolution de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence (figure 3.23).

La viscosité a été également mesurée en mode permanent. Notons que si pour de faibles taux de cisaillement, la procédure ne pose pas de problème, la mesure devient impossible pour des cisaillements supérieurs à 1 s^{-1}. La figure 3.24 montre que la loi de Cox-Merck est vérifiée : il y a concordance entre les viscosités en fréquence et celles sous écoulement. Il est donc possible de connaître, par le biais des mesures en mode dynamique, les valeurs de viscosités pour des cisaillements supérieurs à 1.

En conséquence, la figure 3.23 permet de déterminer la loi de puissance suivie par l'huile pour la gamme de cisaillement généralement couverte en malaxeur (entre 10 s^{-1} et 100 s^{-1}). Les résultats montrent que l'huile silicone suit la loi de puissance :

$$\eta = 886\,\dot{\gamma}^{-0.33} \qquad \textbf{(3.12)}$$

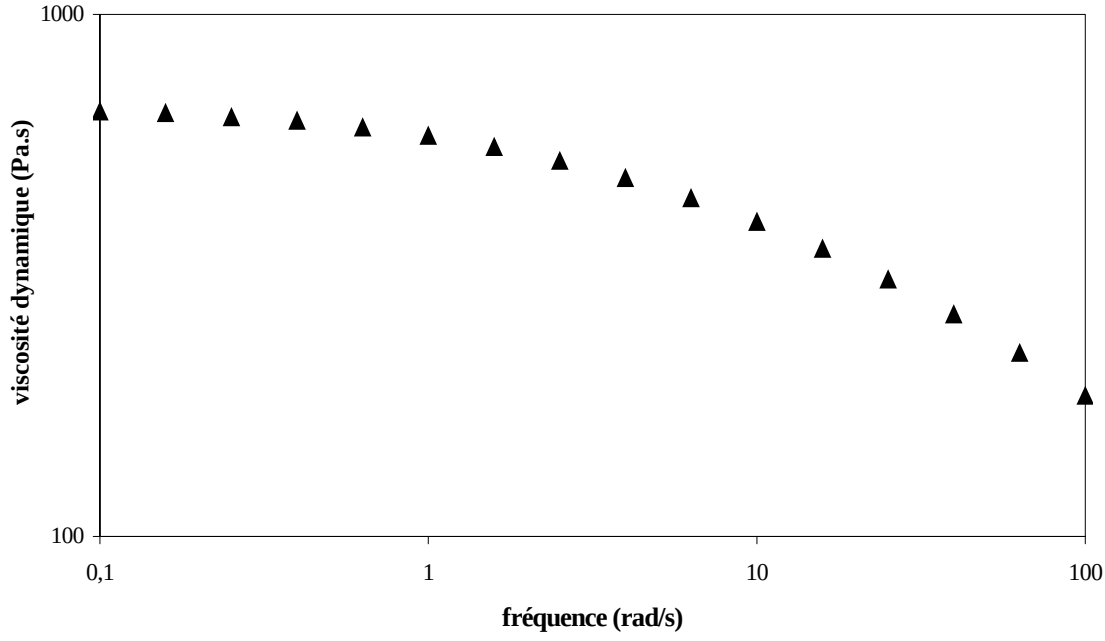


Figure 3.23 – Comportement rhéologique de l'huile silicone pour un cisaillement oscillatoire

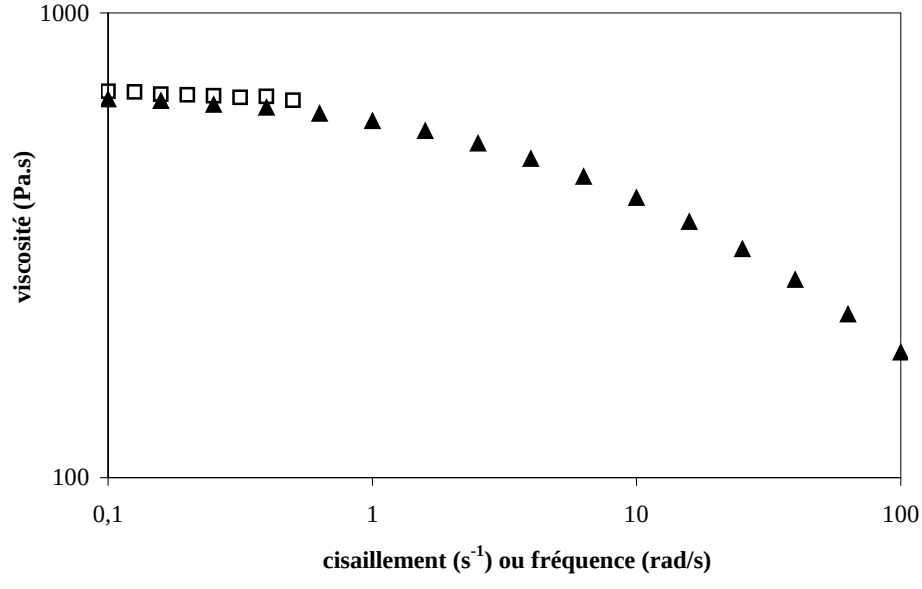


Figure 3.24 – Vérification de la loi de Cox-Merck
□ =viscosité en mode permanent ◢ = viscosité dynamique

Calcul du rayon interne R_i

Les mesures du couple en régime stationnaire ont été réalisées dans le malaxeur pour différentes conditions opératoires. Dans chacun des cas, le rayon interne a pu être ainsi calculé au moyen de la formule 3.6. Les résultats sont portés dans le tableau 3.7.

Il apparaît que le rayon interne varie peu d'une condition à l'autre. Sa valeur moyenne est de 15.95 mm.

Vitesse de rotation des rotors (tours/mn)	T (°C)	Γ (Nm)	R_i (mm)
100	35	1.42	15.82
120	35	1.7	16.09
150	35	2.02	16.19
180	35	1.97	15.51
200	35	2.42	16.14

Tableau 3.7 – Calcul du rayon interne pour différentes conditions opératoires

Calcul du cisaillement

Dans notre cas, $R_e/R_i = 0.75$. La position de l'entrefer pour laquelle le cisaillement est indépendant de la loi de puissance du fluide, calculée à partir de l'équation 3.9 est r* = 17.56 mm.

La relation entre le cisaillement et la vitesse de rotation des rotors peut alors être déterminée à partir de la formule 3.10. Pour un rayon externe de 21,25 mm, on trouve:

$$\dot{\gamma} = 23.74\ N \qquad \textbf{(3.13)}$$

où N est exprimé en tours/s

Erreur commise sur le cisaillement

Comme précédemment signalé, la chambre de malaxage étant conique, le rayon externe a été choisi comme rayon moyen de la chambre. L'erreur ainsi commise sur le taux de cisaillement peut-être évaluée. Pour cela, il faut déterminer, comme précédemment, le rayon interne et la relation entre le cisaillement et la vitesse de rotation pour R_e = 20 mm et R_e = 22,5 mm. On trouve :

- pour R_e = 20 mm, R_i = 15.53 mm. Soit la relation :

$$\dot{\gamma} = 26.49\ N \qquad \textbf{(3.14)}$$

- pour R_e = 22.5 mm, R_i = 16.33 mm. Soit la relation :

$$\dot{\gamma} = 21.61\ N \qquad \textbf{(3.15)}$$

A partir des relations 3.13, 3.14 et 3.15, il apparaît que le cisaillement évalué pour R_e = 21.25 mm varie de ± 10 % par rapport aux cisaillements calculés pour R_e = 20 mm et R_e = 22.5 mm. En considérant le rayon moyen plutôt qu'un des deux rayons limites, il est donc possible de diminuer par deux l'erreur commise sur le cisaillement.

5.2 Expression du modèle

Dans un premier temps, nous avons cherché à modéliser l'influence des paramètres opératoires sur la taille de la dispersion par une relation similaire à celle proposée par Serpe et al.[17] (cf. chapitre 1), en exprimant le nombre de Weber modifié, We^*, en fonction du rapport de viscosités modifié, p^* (équation 3.16).

$$We^* = \theta_0 \left(p^*\right)^{\theta_2} \qquad \textbf{(3.16)}$$

avec θ_0 et θ_2, des constantes, $We^* = \dfrac{\dot{\gamma}\eta_b d_n[1-(4\phi_d\phi_m)^{0.8}]}{\gamma_{12}}$, $p^* = \left(\dfrac{\eta_d}{\eta_b}\right)$

L'application de ce modèle aux mélanges élaborés en malaxeur et en microcompounder est présentée en annexe A. Les résultats ne nous ayant pas parut totalement satisfaisants (*erreur de prédiction du modèle relativement importante*), une extension de ce modèle a été proposée, en introduisant un terme supplémentaire dans la relation de Serpe, qui devient alors :

$$We^* = \theta_0 \ (p^*)^{\theta_2} \times (\dot{\gamma})^{\theta_3} \qquad \textbf{(3.17)}$$

Ce modèle sera référencé dans la suite du mémoire sous le terme de « modèle de Serpe modifié »

De façon à pouvoir utiliser les résultats de l'algèbre matricielle, le modèle a été écrit sous la forme polynomiale suivante :

$$\ln(We^*) = \theta_1 + \theta_2 \ln\left(p^*\right) + \theta_3 \ln\left(\dot{\gamma}\right) + e \qquad \textbf{(3.18)}$$

où θ_1, θ_2 et θ_3 sont les coefficients du modèle, avec $\theta_1 = \ln(\theta_0)$, et e est le résidu.

5.3 Application aux mélanges obtenus à l'aide du malaxeur

5.3.1 Données nécessaires à la modélisation

Le tableau 3.8 donne, pour chacune des expériences principales (cf. tableau 3.1, paragraphe 3.1.2), les valeurs de We^* et de p^*, ainsi que les éléments nécessaires pour leur calcul, notamment :

- la fraction volumique de phase dispersée, obtenue à partir des valeurs moyennes des fractions massiques de PEG mesurées dans les mélanges (cf. tableau 3.2, paragraphe 3.2.2) et des masses volumiques des deux polymères considérées à température ambiante.
- le cisaillement, obtenu à partir la relation 3.13

- la viscosité du mélange, estimée à partir l'équation 3.19, recommandée dans le cas des systèmes binaires où les viscosités des deux produits sont très différentes[82] :

$$\log(\eta_b) = \phi_d \log(\eta_d) + \phi_m \log(\eta_m) \qquad \textbf{(3.19)}$$

- la tension interfaciale estimée, pour une température de 275°C, à partir de l'équation de la moyenne harmonique :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4\frac{\gamma_{p,1}\gamma_{p,2}}{\gamma_{p,1} + \gamma_{p,2}} - 4\frac{\gamma_{d,1}\gamma_{d,2}}{\gamma_{d,1} + \gamma_{d,2}} \qquad \textbf{(3.20)}$$

où γ_{12} est la tension interfaciale entre les polymères 1 et 2 du mélange, γ_i (i = 1..2) la tension superficielle du composé i et $\gamma_{p,i}$ et $\gamma_{d,i}$ sont respectivement les termes polaire et dispersif de la tension superficielle du composé i

Les tensions superficielles à 275°C sont obtenues à partir des valeurs des tensions superficielles, reportées dans la littérature[83] à d'autres températures et du coefficient de variation de la tension superficielle avec la température ($\frac{d\gamma}{dT}$).

Connaissant les valeurs des tensions superficielles à 275°C, les termes polaires et dispersifs ont pu être déterminés à partir des équations 3.21 et 3.22 :

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \qquad \textbf{(3.21)}$$

$$x^p = \frac{\gamma_p}{\gamma} \qquad \textbf{(3.22)}$$

Les valeurs de la polarité, x^p, et du coefficient $\frac{d\gamma}{dT}$, sont issues de la littérature[83], pour chacun des deux polymères utilisés.

Numéro de l'essai	d_n	ϕ_d	$\dot{\gamma}$	η_m	η_b	We*	p* (x 10^{-5})
-	(μm)	-	(s^{-1})	(Pa.s)	(Pa.s)	-	-
1	1.2	0.01	79.1	213.1	196.1	5.4	2.1
2	1.7	0.09	79.1	213.1	82.1	2.1	5
3	2.0	0.19	79.1	213.1	27.6	0.4	14.9
4	2.8	0.18	59.4	213.1	31.2	0.6	13.1
5	1.6	0.01	39.6	219.3	207.3	3.8	2
6	2.1	0.01	39.6	219.3	77.5	1.2	5.3
7	2.9	0.18	39.6	219.3	27.4	0.4	13.3
8	2.1	0.17	79.1	215.6	33.9	0.6	12.1

Tableau 3.8 - Données utiles pour le calcul de We^* et de p^*

5.3.2 Identification paramétrique et incertitude sur les paramètres

Les coefficients du modèle ont été déterminés, à partir des essais 1, 2, 6 et 7, à l'aide d'une régression multilinéaire, dont les calculs sont rappelés dans l'annexe B. Leurs valeurs sont reportées dans le tableau 3.9.

On définit pour les coefficients du modèle, une région de confiance de niveau α[84] telle que :

$$(\boldsymbol{\theta}-\hat{\boldsymbol{\theta}})^t(\mathbf{X}^t\mathbf{X})(\boldsymbol{\theta}-\hat{\boldsymbol{\theta}}) \le q\frac{\hat{\mathbf{e}}^t\hat{\mathbf{e}}}{n-q}F_\alpha(q,n-q) \qquad \textbf{(3.23)}$$

où $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ est le vecteur des coefficients estimés, $F_\alpha(p,n-p)$ la valeur de Fischer- Snedecor de niveau α[85–86] et, q et n sont respectivement le nombre de coefficients du modèle et le nombre d'expériences

Cette région de confiance correspond à un ellipsoïde centré sur $\hat{\theta}$ (figure 3.25). Pour un nombre de degrés de liberté différent de zéro, il existe un intervalle de confiance $\left[\hat{\theta}_{min};\hat{\theta}_{max}\right]$ pour le coefficient $\hat{\theta}$ donné par l'équation :

$$\hat{\theta}_i-\sqrt{q.\sigma_m^2.F_\alpha(q,n-q).(\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}_{ii}} \le \theta_i \le \hat{\theta}_i+\sqrt{q.\sigma_m^2.F_\alpha(q,n-q).(\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}_{ii}} \qquad \textbf{(3.24)}$$

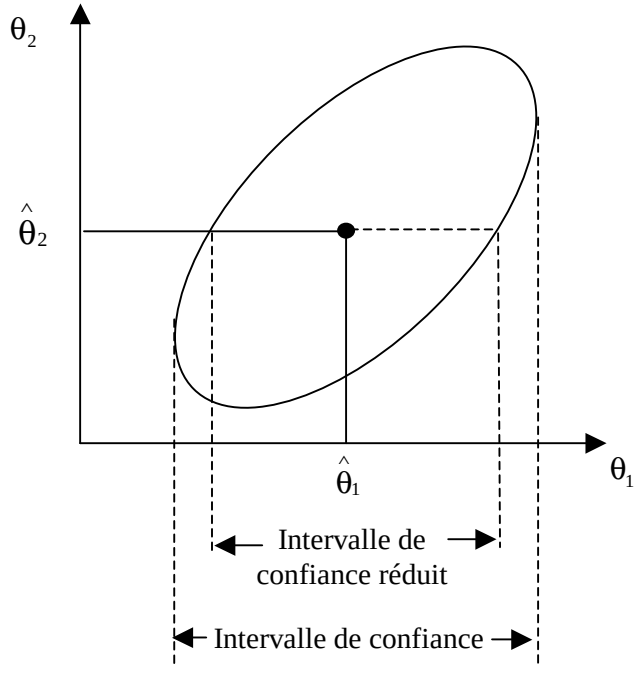


Figure 3.25 – Représentation 2D de la région de confiance des coefficients et de l'intervalle de confiance réduit

Un intervalle de confiance réduit $\left[\hat{\theta}_{min}^{red}; \hat{\theta}_{max}^{red}\right]$ peut également être défini, en considérant tous les coefficients égaux à leur valeur optimale sauf un :

$$\hat{\theta}_i - \sqrt{\frac{q.\sigma_m^2.F_\alpha(q, n-q)}{(\mathbf{X}^t\mathbf{X})_{ii}}} \leq \theta_i \leq \hat{\theta}_i + \sqrt{\frac{q.\sigma_m^2.F_\alpha(q, n-q)}{(\mathbf{X}^t\mathbf{X})_{ii}}} \qquad \textbf{(3.25)}$$

Cet intervalle réduit permet alors de déterminer si les coefficients sont significativement différents de zéro. Si $\hat{\theta}_{min}^{red} \times \hat{\theta}_{max}^{red} < 0$ et si $\frac{Max\left(\left|\hat{\theta}_{min}^{red}\right|, \left|\hat{\theta}_{max}^{red}\right|\right)}{Min\left(\left|\hat{\theta}_{min}^{red}\right|, \left|\hat{\theta}_{max}^{red}\right|\right)}$ est proche de l'unité, le coefficient correspondant doit être éliminé du modèle.

Les domaines de confiance et les intervalles réduits des coefficients du modèle de Serpe « modifié », appliqués aux résultats issus des essais réalisés à l'aide du malaxeur, sont présentés dans le tableau 3.9. Les intervalles ont été définis pour un risque de 10 %. Les bornes de l'intervalle réduit montrent que les trois coefficients sont significativement différents de zéro.

Coefficient	Valeur	Intervalle de confiance réduit		Intervalle de confiance	
		min	max	min	max
θ_1	-14.03	-14.36	-13.69	-19.1	-8.95
θ_2	-1.17	-1.20	-1.13	-1.92	-0.42
θ_3	0.72	0.64	0.80	-0.69	2.13

Tableau 3.9 – Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de Serpe « modifié », (Mélanges réalisés à l'aide du malaxeur)

5.3.3 Corrélation des coefficients

Les degrés de corrélations deux à deux des coefficients ont été évalués à l'aide de la matrice des variances-covariances, $\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})$, définie par la relation :

$$\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = \sigma_m^2 (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \qquad \textbf{(3.26)}$$

Le degré de corrélation, r_{ij}, entre deux coefficients θ_i et θ_j est défini par la relation :

$$r_{ij} = \frac{\left[\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})\right]_{ij}}{\sigma_i \sigma_j} \qquad \textbf{(3.27)}$$

où σ_i, σ_j sont respectivement les écarts types des coefficients θ_i et θ_j et $\left[\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})\right]_{ij}$ est le coefficient de la matrice $\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})$ situé à la i^{ème} ligne et à la j^{ème} colonne

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, $\Sigma(\hat{\boldsymbol{\theta}})$, symétrique et dont les termes diagonaux sont égaux à 1. Dans le cas présent, $\Sigma(\hat{\boldsymbol{\theta}})$ est donnée par la relation 3.28.

$$\Sigma(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = \begin{bmatrix} 1 & & \\ -0.998 & 1 & \\ 0.996 & -0.998 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 & \theta_2 & \theta_3 \end{bmatrix} \qquad \textbf{(3.28)}$$

Il apparaît les coefficients sont fortement corrélés entre eux. Les paramètres opératoires (vitesse de rotation des rotors et composition des mélanges) ont été choisis pour connaître leur influence sur le diamètre moyen, et ces résultats démontrent donc que ce choix n'est pas complètement adapté au modèle utilisé. Néanmoins, la forte corrélation des coefficients n'interdit pas l'utilisation du modèle.

5.3.4 Validation du modèle

Afin de valider le modèle, un test statistique de Fischer-Snedecor a été effectué. Ce test consiste à comparer le rapport des variances $F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$ à une fonction théorique $F_\alpha(n_1, n_2)$ issue de la table de Fischer-Snedecor pour un risque d'erreur α et de degrés de liberté n_1 et n_2. Le modèle est validé pour un risque de 10 % si et seulement si :

$$\frac{1}{F_{0.05}(n_2, n_1)} \leq F \leq F_{0.05}(n_1, n_2) \qquad \textbf{(3.29)}$$

La variance d'erreur de mesure des expériences utilisées pour l'identification, $(\sigma_m^2)_{id}$, a été calculée à partir de l'équation B.9 de l'annexe B.

La variance d'erreur de mesure des expériences de validation, (essais 4 et 5) a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$(\sigma_m^2)_{val} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{sim,i} - y_{mes,i})^2}{\nu} \qquad \textbf{(3.30)}$$

où $(\sigma_m^2)_{val}$ est la variance d'erreur de mesure des expériences de validation, ν le nombre de degrés de liberté, $y_{sim,i}$ et $y_{mes,i}$ respectivement les réponses simulées et mesurées du $i^{ème}$ essai

De même, la variance d'erreur de mesure des expériences de répétition (essais 3 et 8) a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$(\sigma_m^2)_{rep} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{mes,i} - \bar{y})^2}{\nu} \qquad \textbf{(3.31)}$$

où $(\sigma_m^2)_{rep}$ est la variance d'erreur de mesure des expériences de répétition et $\bar{y}$ la valeur moyenne des réponses mesurées au cours des essais de répétition.

Les rapports des différentes variances, sont présentés dans le tableau 3.10. Ils vérifient tous la relation 3.29 : le modèle est donc validé statistiquement.

La figure 3.26 compare les réponses mesurées, $\ln(We^*)_{mes}$, à celles simulées, $\ln(We^*)_{sim}$. L'intervalle de confiance à 90 % a été obtenu à partir de la variance d'identification et de la relation 3.4.

Les résultats montrent que tous les essais sont dans l'intervalle de confiance : il n'existe donc pas de valeurs aberrantes.

$(\sigma_m^2)_{id} = 0.003$; $(\sigma_m^2)_{val} = 0.005$; $(\sigma_m^2)_{rep} = 0.063$				
Rapport	$\mathbf{F = \sigma_1^2 / \sigma_2^2}$	$\mathbf{(n_1,n_2)}$	$\mathbf{1 / F_{0.05}(n_2,n_1)}$	$\mathbf{F_{0.05}(n_1,n_2)}$
$(\sigma_m^2)_{id} / (\sigma_m^2)_{rep}$	0.044	(1,1)	0.006	161
$(\sigma_m^2)_{id} / (\sigma_m^2)_{val}$	1.792	(1,2)	0.005	18.5
$(\sigma_m^2)_{val} / (\sigma_m^2)_{rep}$	0.080	(2,1)	0.05	199.5

Tableau 3.10 – Test de Fischer-Snedecor

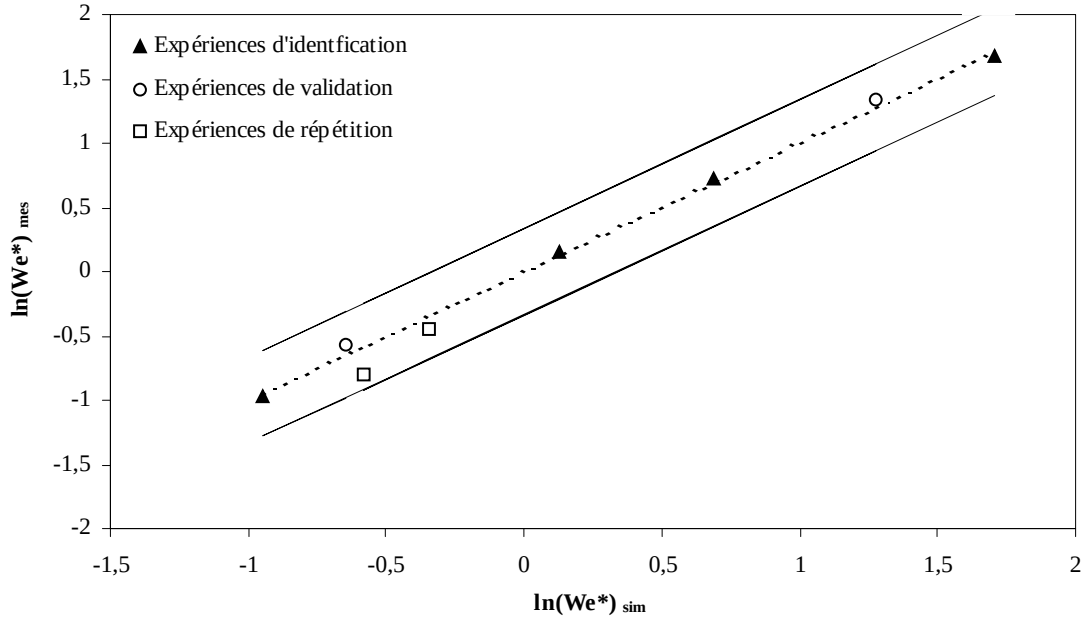


Figure 3.26 - Comparaison entre les valeurs des réponses simulées et celles mesurées expérimentalement ; intervalle de confiance à 90% (—)

5.3.5 Simulation

Les figures 3.27 et 3.28 représentent l'évolution du nombre de Weber modifié simulé (en pointillés) en fonction du rapport de viscosités modifié, pour différentes vitesses de cisaillement. Pour cela, le modèle a été réécrit sous la forme d'une loi de puissance :

$$We^* = 8.1\times10^{-7} \times (p^*)^{-1.17} \times (\dot{\gamma})^{0.72} \qquad \textbf{(3.32)}$$

A chaque simulation sont associés des points expérimentaux. Afin d'estimer l'erreur sur les valeurs de We* simulées à l'aide du modèle, un intervalle de confiance (en trait plein sur la figure 3.27) a été construit selon la méthode décrite en annexe C.

Cet intervalle est normalement déterminé à partir de la variance d'erreur de mesure d'identification. Dans notre cas, le nombre de degrés de liberté de cette variance est trop faible et conduit donc à surestimer l'intervalle de confiance.

De façon à disposer d'un domaine de confiance plus réaliste, toutes les expériences (identification, validation, répétition) ont été intégrées dans le calcul de la variance qui intervient dans la détermination de l'intervalle de confiance. Ceci est rendu possible par le fait que les variances d'erreur de mesures liées aux expériences d'identification, de validation et de répétition ne sont pas, d'après le test de Fischer, significativement différentes.

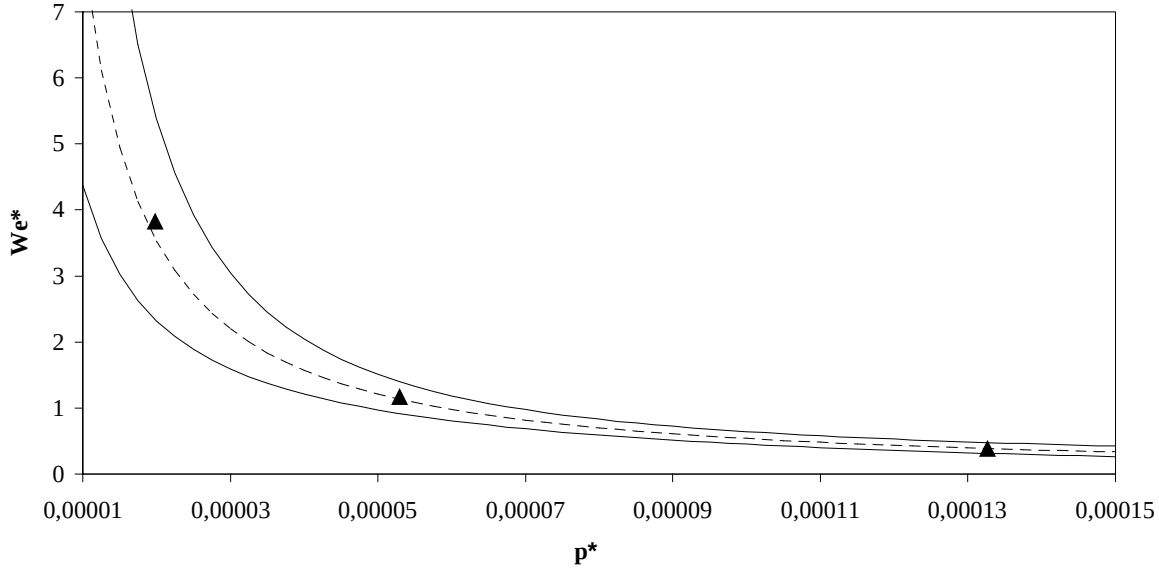


Figure 3.27 – Evolution du nombre de Weber modifié en fonction du rapport de viscosités modifié (Modèle : Serpe « modifié » - Dispositif : malaxeur – Cisaillement : 39.6 s^{-1})

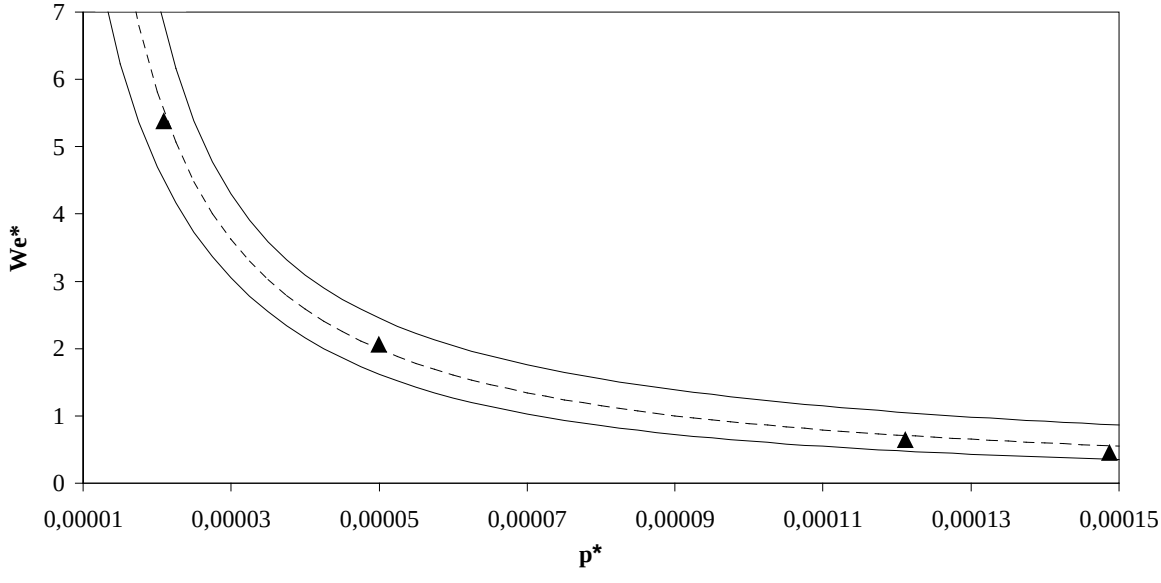


Figure 3.28 – Evolution du nombre de Weber modifié en fonction du rapport de viscosités modifié (Modèle : Serpe « modifié » - Dispositif : malaxeur - Cisaillement de 79.1 s^{-1})

Ces résultats montrent une très bonne concordance entre les valeurs expérimentales et simulées. De plus, l'intervalle de confiance apparaît plus restreint que celui obtenu avec le modèle de Serpe initial (cf. annexe A) : l'introduction d'un terme supplémentaire dans le modèle de Serpe a donc permis de diminuer l'erreur sur la prédiction des valeurs.

5.4 Application aux mélanges obtenus à l'aide du microcompounder

5.4.1 Données nécessaires à la modélisation

Le tableau 3.11 indique, pour chacune des expériences principales (cf. tableau 3.4, paragraphe 4.1.2), les valeurs de We^* et de p^*. La fraction volumique de phase dispersée, la viscosité des mélanges et la tension interfaciale sont calculées de la même façon que dans le cas du malaxeur. Le cisaillement est calculé en fonction de la vitesse de rotation des vis selon la relation suivante, fournie par la société Rhodia :

$$\dot{\gamma} = 15.7\ N_{vis} \qquad \textbf{(3.33)}$$

où $\dot{\gamma}$ est le cisaillement estimé en s^{-1} et N_{vis} la vitesse des vis exprimée en tours/mn

Numéro de l'essai	$\mathbf{d_n}$	$\mathbf{\phi_d}$	$\dot{\gamma}$	$\mathbf{\eta_m}$	$\mathbf{\eta_b}$	**We***	**p* (x 10^{-5})**
-	(μm)	-	(s^{-1})	(Pa.s)	(Pa.s)	-	-
11	1.6	0.05	1570	124.1	74.7	42.5	5.5
12	1.8	0.14	1570	124.1	28.8	11	14.2
13	1.8	0.21	1570	124.1	14.9	3.8	27.4
14	1.5	0.07	2747.5	100.9	49.2	41	8.3
15	1.5	0.15	2747.5	100.9	21.2	11.3	19.3
16	1.6	0.22	2747.5	100.9	11.2	4.1	36.7
17	1.5	0.16	2747.5	100.9	19.5	9.8	21

Tableau 3.11 - Données utiles pour le calcul de We^* et de p^*

5.4.2 Identification paramétrique et incertitude sur les paramètres

Il n'est pas possible ici d'utiliser, pour l'identification, les mêmes essais que dans le modèle de Serpe (cf. annexe A) : en effet, le modèle « modifié » compte 3 coefficients. Il faut donc considérer au minimum 4 expériences de façon à disposer d'un nombre de degrés de liberté différent de zéro. Une des deux expériences de répétition du modèle de Serpe a donc été

ajoutée aux expériences d'identification. Finalement, les essais 12, 14, 15 et 16 ont été utilisés pour l'identification et les essais 11 et 13 pour la validation.

Les coefficients du modèle ont été déterminés selon la méthode exposée dans l'annexe B. Leurs valeurs ont été reportées dans le tableau 3.12, ainsi que leur domaine de confiance, déterminés par les relations 3.24 et 3.25. Les bornes de l'intervalle réduit montrent que les trois coefficients sont significativement différents de zéro.

Coefficient	Valeur	Intervalle de confiance réduit		Intervalle de confiance	
		min	max	min	max
θ_1	-17.74	-17.81	-17.66	-20.65	-17.83
θ_2	-1.55	-1.56	-1.55	-1.69	-1.41
θ_3	0.87	0.86	0.88	0.55	1.18

Tableau 3.12 – Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de Serpe « modifié », (mélanges réalisés à l'aide du microcompounder)

5.4.3 Corrélation des coefficients

La matrice des degrés de corrélations résultante est donnée par la relation 3.34 :

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{bmatrix} 1 & & \\ -0.998 & 1 & \\ 0.999 & -0.997 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 & \theta_2 & \theta_3 \end{bmatrix} \quad \textbf{(3.34)}$$

Comme pour les modèles précédents et pour les mêmes raisons, les coefficients sont fortement corrélés entre eux.

5.4.4 Validation du modèle

La figure 3.29 compare les valeurs mesurées, $\ln(We^*)_{mes}$, et les valeurs simulées $\ln(We^*)_{sim}$. Tous les points (à l'exception d'un point en limite d'intervalle) sont à l'intérieur de l'intervalle de confiance à 90%. Par ailleurs, le rapport des variances, indiqué dans le tableau 3.13, vérifie bien la relation 3.29. Le modèle est donc validé statistiquement.

$(\sigma_m^2)_{id} = 0.0001$; $(\sigma_m^2)_{val} = 0.01$				
Rapport	$F = \sigma_1^2 / \sigma_2^2$	(n_1,n_2)	$1 / F_{0.05}(n_2,n_1)$	$F_{0.05}(n_1,n_2)$
$(\sigma_m^2)_{id} / (\sigma_m^2)_{val}$	0.013	(1,2)	0.005	18.5

Tableau 3.13 – Test de Fischer-Snedecor

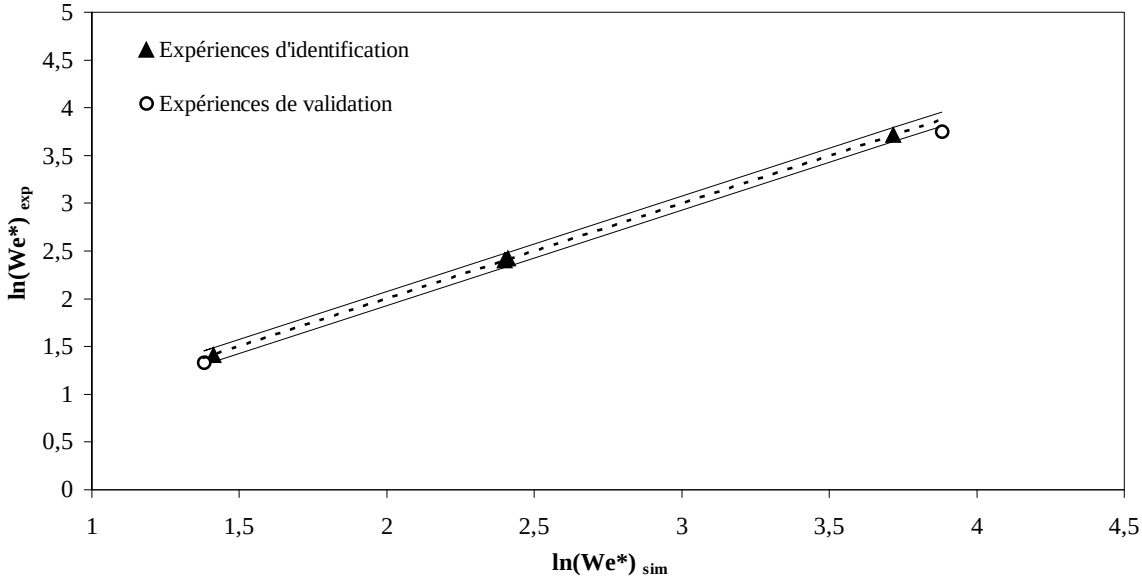


Figure 3.29 - Comparaison entre les valeurs des réponses simulées et celles mesurées expérimentalement ; intervalle de confiance à 90% (—)

5.4.5 Simulation

Les figures 3.30 et 3.31 représentent les valeurs du Weber modifié simulées en fonction du rapport de viscosités modifié, pour différentes vitesses de cisaillement. Pour cela, le modèle a été encore écrit sous la forme:

$$We^{*} = 2.0\times10^{-8}\times(p^{*})^{-1.55}\times(\dot{\gamma})^{0.87} \qquad \textbf{(3.35)}$$

Un intervalle de confiance, représenté en trait plein, a été calculé à partir de la méthode décrite en annexe C en utilisant une variance globale (calculée à partir de l'ensemble des expériences).

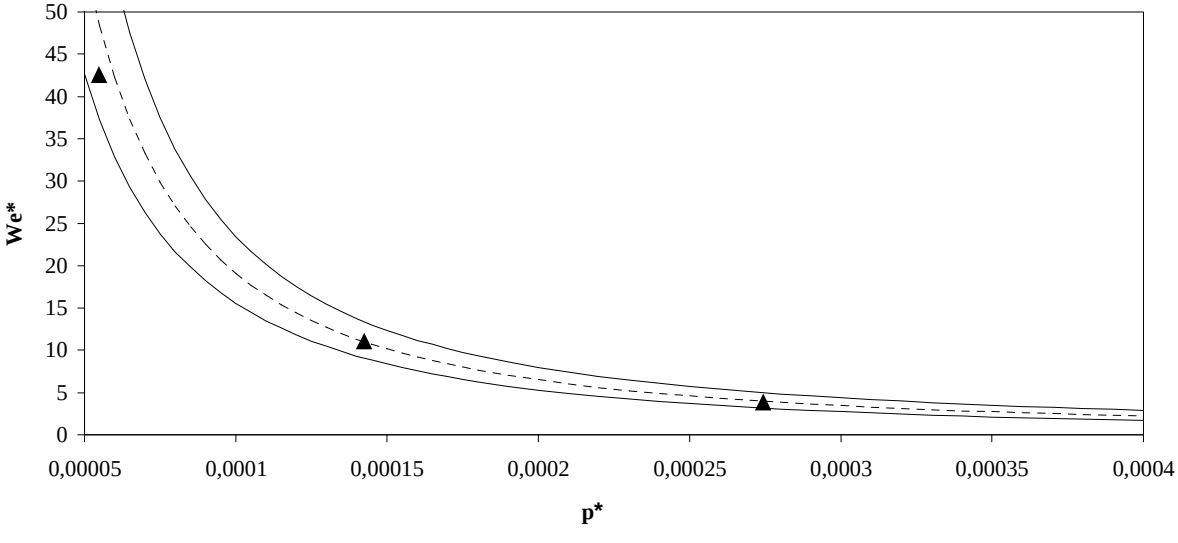


Figure 3.30 – Evolution du nombre de Weber modifié en fonction du rapport de viscosités modifié (Modèle : Serpe « modifié » - Dispositif : microcompounder - Cisaillement : 1570 s^{-1})

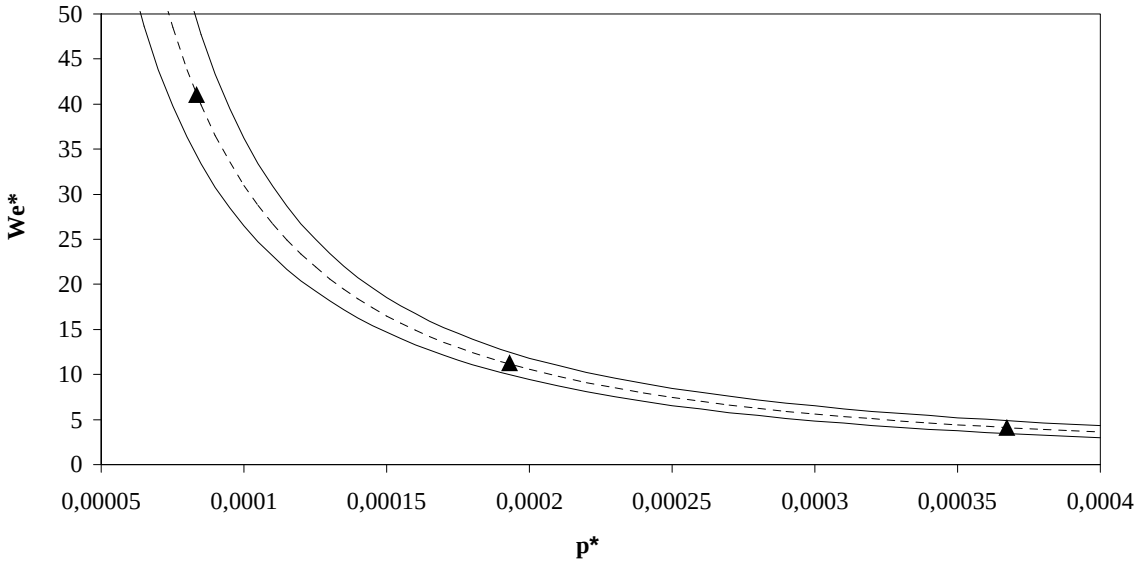


Figure 3.31 – Evolution du nombre de Weber modifié en fonction du rapport de viscosités modifié (Modèle : Serpe « modifié » - Dispositif : microcompounder - Cisaillement : 2747.5 s^{-1})

Comme pour les essais avec le malaxeur, une très bonne concordance entre les valeurs expérimentales et simulées est obtenue. On peut à nouveau noter que l'introduction du terme supplémentaire dans le modèle de Serpe permet de diminuer considérablement l'erreur sur la prédiction des valeurs.

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, des mélanges PA 66 / PEG, présentant un rapport de viscosités extrêmement faible, ont pu être élaborés à l'aide d'un malaxeur, puis d'un microcompounder.

Cette étude a notamment permis de déterminer les paramètres opératoires influant sur la taille de la dispersion : les effets observés sont semblables à ceux déjà répertoriés pour des systèmes avec un rapport de viscosités classique (généralement compris entre 0,01 et 10) et apparaissent beaucoup moins marqués en microcompounder.

Pour chacun des deux dispositifs utilisés, la taille de la phase dispersée a pu être reliée aux principaux paramètres opératoires, grâce au modèle de Serpe, modifié de façon à pouvoir représenter nos résultats avec une meilleure précision. Les coefficients des modèles adaptés au malaxeur et au microcompounder sont proches mais néanmoins suffisamment différents, pour affirmer qu'il n'existe pas de modèle universel. Cela signifie que la relation qui lie les paramètres opératoires à la taille de la dispersion est probablement plus complexe que celle décrite dans notre modèle. Néanmoins, celui-ci peut être appliqué aux deux appareils et utilisé localement, dans la plage de variation des facteurs étudiés.

CHAPITRE 4

Etude des mélanges polyamide 66 / copolymère d'éthylène propylène

1. INTRODUCTION 121

2. LES MELANGES PA / EPM : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 121

2.1 Compatibilisation des mélanges PA / EPM 121

2.2 Propriétés des mélanges 122

2.2.1 Influence de la phase dispersée élastomère 122

2.2.2 Influence du compatibilisant 123

2.2.3 Influence de la matrice polyamide 123

3. STRATEGIE EXPERIMENTALE 123

3.1 Protocole d'élaboration des mélanges 123

3.2 Domaine de variation des paramètres opératoires 124

3.3 Expériences préliminaires : choix du temps de mélange 124

4. ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE 125

4.1 Mélanges non compatibilisés 125

4.1.1 Résultats 125

4.1.2 Influence de la vitesse de rotation des rotors et de la composition des mélanges sur la taille de la phase dispersée 126

4.2 Mélanges compatibilisés 127

4.2.1 Résultats 127

4.2.2 Description de la morphologie 128

4.2.3 Reproductibilité des essais 130

4.2.4 Influence du taux de PP-g-AM dans la phase PP sur la taille de la phase dispersée 131

4.2.5 Influence de la vitesse de rotation des rotors et de la composition des mélanges sur la taille de la phase dispersée 132

5. EVOLUTION DE LA FUSION DU POLYAMIDE DANS LES MELANGES GENERES 134

6. CONCLUSION 136

1. INTRODUCTION

Après avoir abordé au chapitre 3, le cas des mélanges PA 66 / PEG, caractérisés par un rapport de viscosités extrêmement faible, ce chapitre est consacré à l'étude d'un second système pour lequel le rapport de viscosités est proche de 1. Ce système d'intérêt pour la société Rhodia est constitué de polyamide 66 (PA 66) et de copolymère d'éthylène propylène (EPM). La compatibilisation des mélanges sera réalisée à partir d'un agent d'interface, retenu par la société Rhodia : le polypropylène greffé par de l'anhydride maléique (PP-g-AM). L'élaboration de ces mélanges sera effectuée à l'aide du malaxeur Haake.

2. LES MELANGES PA / EPM : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Comme cela a été souligné dans le chapitre 1, l'un des principaux inconvénients des polyamides est leur très mauvaise résistance aux chocs et à l'entaille à basse température, ce qui a fortement limité leur utilisation dans certains domaines d'applications tels que, par exemple, le secteur automobile.

Afin d'améliorer leur tenue aux chocs, il est aujourd'hui d'usage de disperser dans les polyamides, des particules d'élastomères, parmi lesquelles les copolymères d'éthylène propylène (EPM).

2.1 Compatibilisation des mélanges PA / EPM

La dispersion de copolymères d'éthylène propylène seuls n'améliore pas de façon significative la résistance aux chocs des polyamides. En effet, ces élastomères sont complètement apolaires et ne présentent donc aucune compatibilité vis-à-vis des polyamides. Il en résulte donc une taille importante des particules d'élastomères dans la matrice polyamide. Or, les particules d'élastomère ne sont efficaces, du point de vue du renfort aux chocs, que pour une taille inférieure à une certaine valeur (de l'ordre de 1 μm)[87]. Une compatibilisation des mélanges est donc nécessaire afin d'en améliorer les propriétés.

Une technique répandue pour réaliser cette compatibilisation, consiste à introduire des groupements « anhydride maléique » (AM) dans les mélanges PA / EPM. Ceci est le plus souvent effectué par addition à ces mélanges d'un EPM ou d'un polypropylène (PP) greffés par de l'anhydride maléique (EPM-g-AM) ou (PP-g-AM).

Dans ces deux cas, l'agent de compatibilisation est miscible dans la phase EPM et permet la génération *in-situ* d'un copolymère par réaction entre les fonctions « anhydride maléique » et les fonctions amines terminales du polyamide. La réaction mise en jeu au cours de cette compatibilisation est représentée sur la figure 4.1

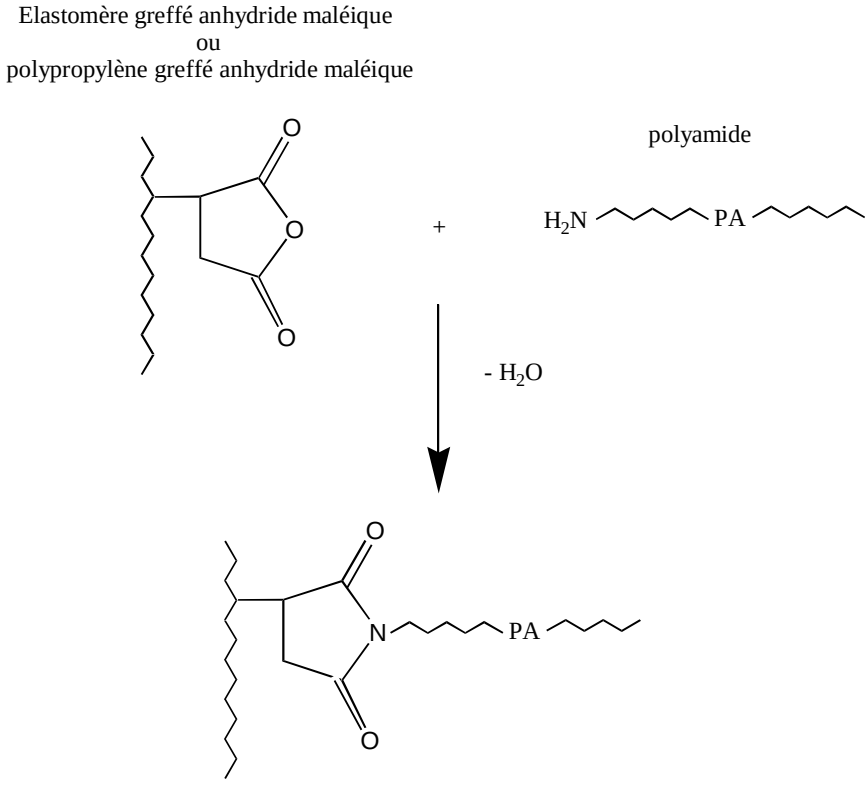


Figure 4.1 – Réaction communément utilisée pour la compatibilisation in situ des mélanges polyamide / EPM

2.2 Propriétés des mélanges

2.2.1 Influence de la phase dispersée élastomère

Caractéristiques de l'élastomère

Les caractéristiques de l'élastomère EPM jouent un rôle important dans l'amélioration des propriétés mécaniques des polyamides. Okada et al.[88] ont ainsi démontré que, pour des mélanges PA 6 / EPM-g-AM, le taux de cristallinité de la phase éthylène, présente dans le copolymère, avait une influence sur les propriétés du mélange. En effet, les mélanges élaborés à partir d'un copolymère dans lequel le taux de cristallinité de la phase éthylène est élevé, présentaient un allongement à la rupture plus important, mais un module d'Young plus faible, que les mélanges élaborés à partir d'un élastomère classique.

D'autres auteurs[89] suggèrent également que la proportion des séquences éthylène, présente dans le copolymère, a une influence sur les propriétés des mélanges et qu'à ce titre, elle doit être optimisée.

Taux d'élastomère

D'une manière générale, pour des mélanges élastomères / polyamides, à taux de fonctionnalisation fixe et pour une technique de mélange donnée, l'augmentation du taux d'élastomère conduit à une amélioration de la résistance à l'impact, avec généralement une valeur « plateau » au-delà d'un certain taux.[90]

Correa et al.[89] ont cependant montré, pour des mélanges PA 6 / EPM / PP-g-AM, que pour une composition fixe en compatibilisant, une augmentation du taux de copolymère de 10 à 30 % n'avait pas beaucoup d'impact sur la résistance aux chocs. Ces observations ont été faites à la fois pour des mélanges élaborés à l'aide une extrudeuse monovis et d'une extrudeuse bivis. A noter que d'une configuration à l'autre, les propriétés mécaniques des mélanges évoluent peu.

2.2.2 Influence du compatibilisant

Le taux d'anhydride maléique dans les mélanges compatibilisés PA / EPM influe fortement sur la résistance aux chocs des polyamides.

Dans le cas des mélanges PA 6 / EPM / EPM-g-AM, plusieurs auteurs[91,92] ont ainsi montré qu'il existait une valeur du taux d'anhydride maléique dans la phase élastomère pour laquelle une résistance aux chocs maximale peut être atteinte. Suivant les caractéristiques des différents composants, les valeurs maximales d'énergie choc de ces mélanges (obtenues sur éprouvette entaillée suivant le test Izod) sont comprises entre 800 et 1200 $J.m^{-1}$. Ces valeurs permettent de qualifier le polyamide de super résistant avec une amélioration de la ténacité considérable par rapport au polyamide non renforcé (l'énergie choc du PA 6 seul étant comprise entre 40 et 65 $J.m^{-1}$).

Pour ces mélanges, Oshinski et al.[92] notent également que, pour obtenir des valeurs d'énergie choc acceptables (> 200 $J.m^{-1}$), les diamètres moyens en volume doivent être compris entre 0.1 et 1 μm. Les propriétés mécaniques sont, en effet, généralement liées à la taille de la dispersion. Cette dernière diminue avec l'augmentation, jusqu'à une valeur seuil, du taux de compatibilisant.[79]

2.2.3 Influence de la matrice polyamide

Pour les mélanges PA 6 / EPM / EPM-g-AM, Oshinski et al.[92] indiquent que la valeur du taux d'anhydride maléique, pour laquelle une résistance aux chocs maximale peut être atteinte, dépend de la masse molaire du polyamide. Les auteurs notent également un accroissement des valeurs maximales d'énergie choc de ces mélanges lorsque la masse molaire augmente.

3. STRATEGIE EXPERIMENTALE

3.1 Protocole d'élaboration des mélanges

L'élaboration des mélanges (PA 66 / EPM / PP-g-AM) à l'aide du malaxeur a été réalisée selon le protocole suivant :

- à t = 0 mn : introduction dans le malaxeur des différents composants (PA 66 + EPM + PP-g-AM)
    - ➢ température de consigne = 275 °C
    - ➢ taux de remplissage de la chambre du malaxeur = 80 %
    - ➢ vitesse de rotation des rotors = 100 à 200 tours/mn

- une fois le temps de mélange écoulé : arrêt de l'essai
- puis, prélèvement du mélange le plus rapidement possible (entre 15 et 20 secondes)
- et trempe dans l'azote liquide

Préalablement à tout mélange, les différents composants sont séchés sous vide à 80 °C pendant 12 heures.

Un pré-mélange des différents constituants est effectué manuellement avant leur introduction dans la chambre de malaxage.

3.2 Domaine de variation des paramètres opératoires

Au cours de l'élaboration des mélanges PA 66 / EPM / PP-g-AM à l'aide du malaxeur, la taille de la phase dispersée a été étudiée en fonction de trois paramètres opératoires :

- la vitesse de rotation des rotors
- la fraction massique de phase dispersée (EPM + PP-g-AM) dans les mélanges
- le pourcentage de PP-g-AM dans la phase PP

Les domaines de variation de ces paramètres opératoires sont donnés dans le tableau 4.1.

Facteurs	Minimum	Maximum
Vitesse de rotation des rotors (N)	100 tours / mn	200 tours / mn
Pourcentage total de phase PP dans les mélanges (EPM + PP-g-AM)	20 %-wt	40 %-wt
Pourcentage de PP-g-AM contenu dans la phase PP	0 %-wt	10 %-wt

Tableau 4.1 – Domaines de variation des différents paramètres du procédé

3.3 Expériences préliminaires : choix du temps de mélange

Des essais préliminaires ont été réalisés suivant le protocole décrit au paragraphe 3.1 pour différents temps de mélange (1.45, 5, 7.5, 10 et 12.5 minutes). La vitesse de rotation des rotors a notamment été fixée à 200 tours/mn et le pourcentage d'EPM dans les mélanges à 40 %-wt. Ces mélanges n'ont pas été compatibilisés.

La figure 4.2 montre l'évolution des diamètres moyens en nombre et en poids de ces mélanges en fonction du temps de mélange.

Il apparaît qu'entre 1.45 et 10 minutes, les diamètres moyens en nombre et en poids diminuent avec l'augmentation du temps de mélange. Après 10 minutes, les résultats laissent apparaître une probable augmentation des diamètres, qui pourrait être attribuée à une possible dégradation des produits et à la coalescence résultant du cisaillement.

Afin d'écarter tout risque de dégradation, le temps de malaxage des mélanges, qui seront élaborés dans le cadre de cette étude, sera fixé à 10 minutes, temps au bout duquel une taille de dispersion minimale a été observée. Cette valeur concorde bien avec les temps de mélanges classiquement utilisés dans la littérature (entre 5 et 10 minutes).

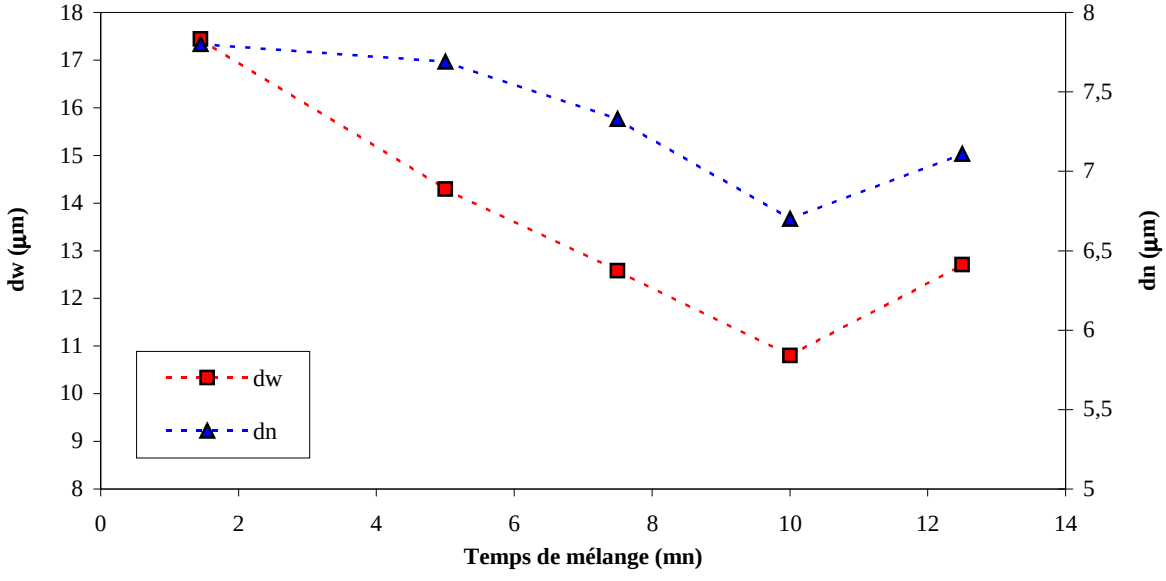


Figure 4.2 – Variation du diamètre moyen en fonction du temps de mélange

4. ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE

Ce paragraphe décrit les principaux effets des paramètres opératoires sur la taille de la phase dispersée des mélanges PA 66 / EPM. L'étude portera d'abord sur les mélanges non compatibilisés, puis sur les mélanges élaborés en présence de PP-g-AM.

4.1 Mélanges non compatibilisés

4.1.1 Résultats

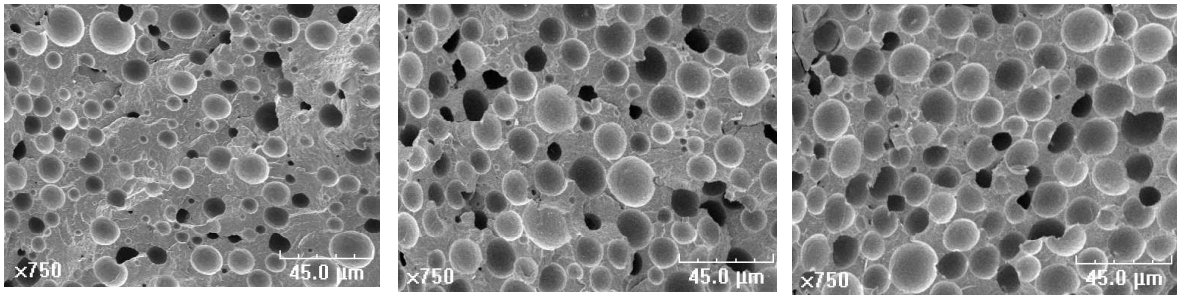
Les diamètres moyens en nombre des particules obtenus pour les mélanges non compatibilisés sont rapportés en fonction des conditions opératoires dans le tableau 4.2.

Numéro de l'essai	Vitesse de rotation des rotors (tours/mn)	Pourcentage de phase PP dans les mélanges (%-wt)	Pourcentage de PP-g-AM dans la phase PP (%-wt)	d_n (µm)
20	100	20	0	4.8
21	100	30	0	7.1
22	100	40	0	7
23	200	20	0	4.2
24	200	30	0	6
25	200	40	0	6.7

Tableau 4.2 – Conditions opératoires et diamètres moyens en nombre des particules correspondants (mélanges non compatibilisés)

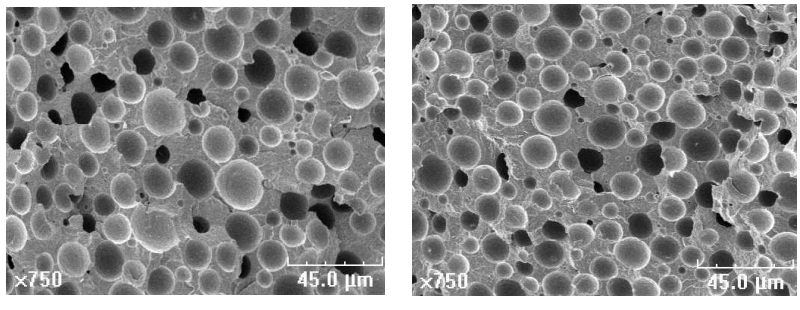
4.1.2 Influence de la vitesse de rotation des rotors et de la composition des mélanges sur la taille de la phase dispersée

Les morphologies, représentées sur les figures 4.3 et 4.4, illustrent respectivement l'effet du taux d'EPM et l'effet de la vitesse de rotation des rotors sur la taille de la phase dispersée.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 4.3 – Morphologie des mélanges PA 66 / EPM élaborés à 100 tours/mn pour différents taux d'EPM dans les mélanges, (a) 20 %-wt ; (b) 30 %-wt ; (c) 40 %-wt



(a) **(b)**

Figure 4.4 – Morphologie des mélanges PA 66 / EPM (70/30) pour deux vitesses de rotation des rotors, (a) 100 tours/mn ; (b) 200 tours/mn

L'analyse quantitative des images permet de déterminer l'influence de ces deux paramètres.

La figure 4.5 représente, pour différentes vitesses de rotation des rotors, l'évolution du diamètre moyen d_n en fonction de la composition des mélanges.

Il apparaît notamment que la taille moyenne des particules augmente avec le taux d'EPM : le diamètre moyen augmente par exemple d'environ 60 % lorsque le pourcentage d'EPM passe de 20 à 40 %-wt pour les mélanges élaborés à 200 tours/mn.

La figure 4.5 montre également que la taille de la dispersion diminue lorsque la vitesse de rotation des rotors est augmentée. L'influence de cette vitesse est cependant moins marquée que celle du taux d'EPM (le diamètre moyen en nombre des particules diminue de 4 à 15 % lorsque la vitesse passe de 100 à 200 tours/mn).

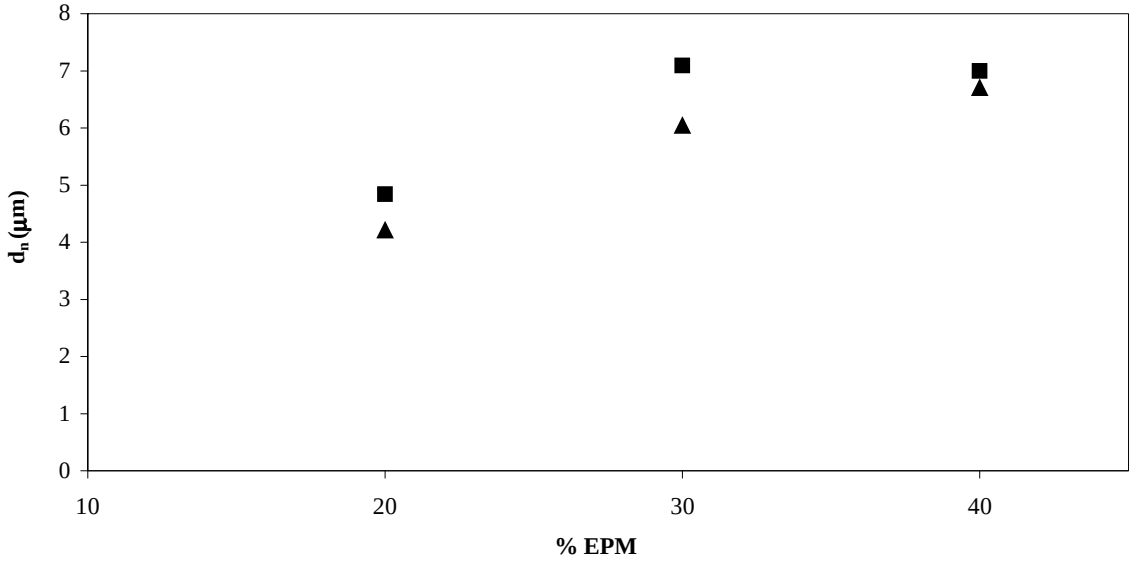


Figure 4.5 – Evolution de la taille de la phase dispersée en fonction du taux d'EPM pour deux vitesses de rotation des rotors
■ = 100 tours/mn ; ▲ = 200 tours/mn

4.2 Mélanges compatibilisés

4.2.1 Résultats

Dans le cas des mélanges compatibilisés, les diamètres moyens en nombre des particules sont présentés dans le tableau 4.3 en fonction des conditions opératoires.

Numéro de l'essai	Vitesse de rotation des rotors (tours/mn)	Pourcentage de phase PP dans les mélanges (%-wt)	Pourcentage de PP-g-AM dans la phase PP (%-wt)	d_n (µm)
26	100	20	5	1.6
27	100	30	5	1.6
28	100	40	5	1.5
29	200	20	5	1.7
30	200	30	5	1.7
31	200	40	5	2.4
32	100	20	10	0.8
33	100	30	10	1.2
34	100	40	10	0.9
35	200	20	10	1.4
36	200	30	10	1.6
37	200	40	10	1.5
38	150	30	5	1.8
39	150	30	5	1.9
40	150	30	5	2.1

Tableau 4.3 – Conditions opératoires et diamètres moyens en nombre des particules correspondants (mélanges compatibilisés avec du PP-g-AM)

4.2.2 Description de la morphologie

Les morphologies des mélanges compatibilisés se présentent sous la forme de particules d'EPM dispersées dans la matrice polyamide.

Sous certaines conditions opératoires, des inclusions de polyamide apparaissent à l'intérieur de plusieurs particules d'EPM, formant ainsi des particules composites. Ces inclusions (encore appelées subinclusions) ont surtout été observées dans les mélanges contenant 40 %-wt de phase PP dont 10 %-wt de PP-g-AM et élaborés avec une vitesse de rotation de rotors de 100 tours/mn (figure 4.6).

Ce phénomène a déjà été observé, par d'autres auteurs, pour des mélanges similaires notamment:

- des mélanges à base de PA 66 et contenant 20 % d'EPM-g-AM[93]
- des mélanges PA 6 / EPM-g-AM pour des compositions proches de l'inversion de phase.[88]
- des mélanges PA 6 / PP / PP-g-AM[94]

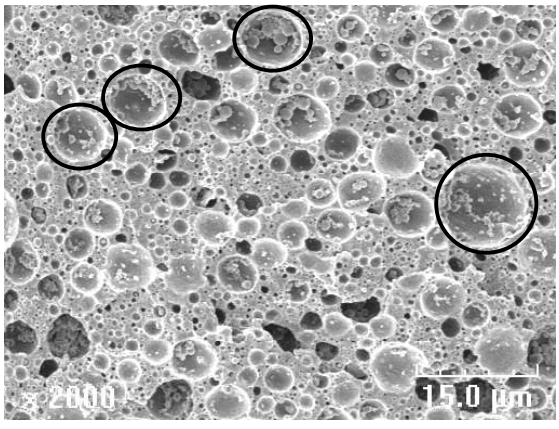


Figure 4.6 – Exemple de morphologie présentant des inclusions de PA à l'intérieur de particules de PP (taux de PP : 40% dont 10% de PP-g-AM ; vitesse de rotation des rotors : 100 tours/mn)

Dans le cas de mélanges de polymères non compatibilisés, les particules composites peuvent se former de manière « spontanée » pour des compositions proches du point d'inversion de phase.[19, 95]

Leur formation peut également être « forcée » en procédant, par exemple, à l'élaboration des mélanges suivant une procédure en deux étapes[95] :

- dans un premier temps, une quantité de phase A est dispersée dans une phase B
- puis, une grande quantité de phase A est ajoutée à la première dispersion, ce qui provoque une inversion de phase pouvant conduire au maintien d'une certaine quantité de phase A, sous la forme d'inclusions dans les particules de phase B

Les auteurs indiquent que l'utilisation de cette seconde voie (méthode « forcée ») nécessite de contrôler le temps de mélange et/ou la viscosité de la phase dispersée. En effet, ils trouvent que la proportion de subinclusions diminue avec le temps de mélange. D'autre part, une augmentation de la viscosité de la phase dispersée entraîne une diminution de la mobilité des subinclusions, ce qui contribue à leur stabilisation.

La présence d'un agent compatibilisant peut également jouer un rôle dans la présence de particules composites. En particulier, la cinétique de la réaction interfaciale constitue un facteur essentiel dans le contrôle de la stabilité des particules composites présentes dans les mélanges compatibilisés.[96-97] Pagnoulle et Jérôme[96] indiquent, qu'au cours d'une compatibilisation in-situ, des subinclusions peuvent être générées spontanément par coalescence de particules non stabilisées de phase dispersée. Ces subinclusions sont ensuite stabilisées par la réaction avec la phase dispersée. Si la cinétique de la réaction interfaciale est trop rapide, la coalescence s'en trouve réduite et par suite, le nombre d'inclusions diminue. Martin et al.[97] indiquent cependant que même dans le cas de réactions de comptabilisation rapides, il peut quand même y avoir génération de particules composites si le processus de coalescence, qui gouverne l'inversion de phase, est assez rapide. Ce cas de figure peut notamment être favorisé en augmentant la composition du mélange et/ou en diminuant la viscosité de la matrice.

Par ailleurs, Pagnoulle et Jérôme[96] indiquent que dans le cas d'un processus de formation « forcée » la cinétique de la réaction interfaciale joue un rôle inverse puisqu'une réaction de compatibilisation rapide favorise alors la formation de particules composites.
Dans le cadre de nos travaux, l'apparition de particules composites dans les mélanges PA 66 / EPM / PP-g-AM, élaborés à l'aide du malaxeur, peut donc être directement reliée aux conditions opératoires. Les subinclusions apparaissent essentiellement pour des concentrations élevées, donc du même ordre de grandeur que celle pour laquelle doit se produire l'inversion de phase. Le phénomène observé ici peut donc être définit comme un début d'inversion de phase locale.

Par ailleurs, la présence de compatibilisant joue un rôle important en stabilisant les inclusions de polyamide dans les particules d'EPM. La présence de ces morphologies complexes, essentiellement pour des taux de compatibilisant de 10 %, sous-entend que la quantité de PP-g-AM doit être suffisante pour permettre la stabilisation.

Enfin, l'effet observé de la vitesse de rotation des rotors sur la proportion de particules composites peut s'expliquer par l'hypothèse, qui sera développée plus en détail dans le paragraphe 4.2.4, à savoir que du compatibilisant est « arraché » en partie de l'interface polyamide / EPM sous l'effet d'un cisaillement plus important à 200 tours/mn et qu'il n'est donc plus présent en quantité assez importante pour stabiliser toutes les subinclusions de polyamide.

4.2.3 Reproductibilité des essais

La reproductibilité de la taille de la phase dispersée a été caractérisée à partir de trois mélanges (essais 38, 39 et 40) élaborés à 150 tours/mn, avec 30 %-wt de phase PP (EPM + PP-g-AM) dont 5 %-wt de PP-g-AM. La figure 4.7 montre que les distributions de tailles des particules de ces mélanges sont quasiment superposables, ce qui se traduit par des diamètres moyens assez proches (tableau 4.3).

L'augmentation ou la diminution, d'un essai à l'autre, d'une faible proportion de particules dans les classes de tailles supérieures à 5 μm suffit à modifier sensiblement les diamètres moyens, ce qui reflète toute la difficulté de l'analyse des morphologies des mélanges où le choix des images MEB par l'expérimentateur peut induire une erreur, bien que minime, sur les diamètres moyens.

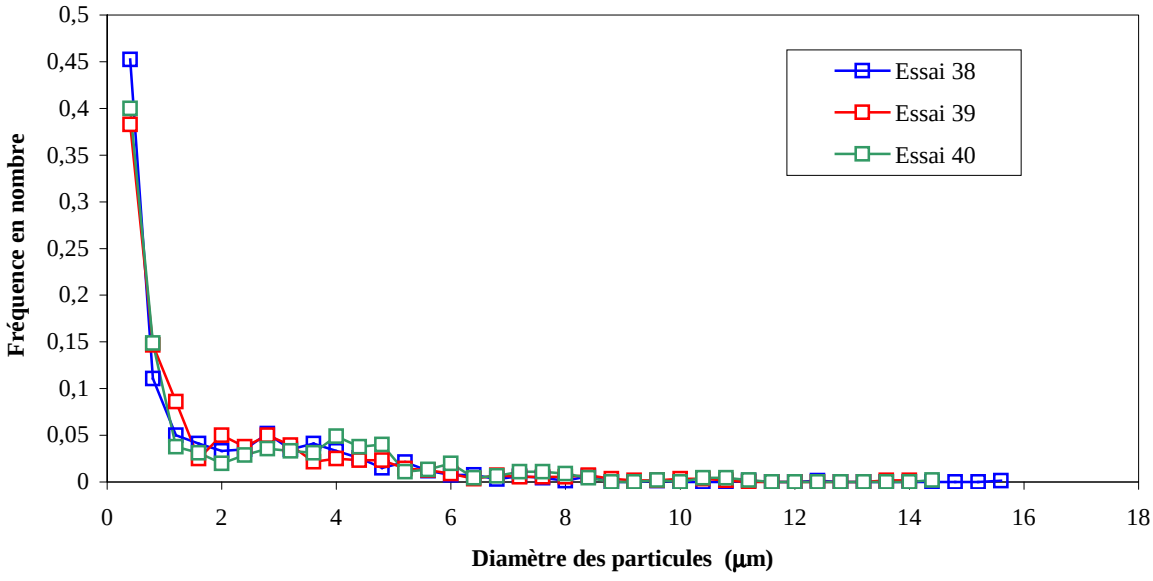
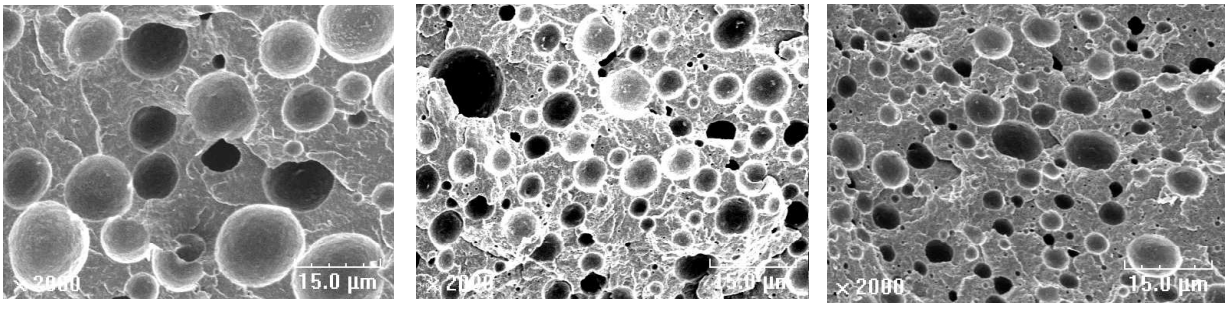


Figure 4.7 – Evolution de la distribution en nombre des tailles des particules pour trois essais réalisés dans des conditions opératoires identiques

4.2.4 Influence du taux de PP-g-AM dans la phase PP sur la taille de la phase dispersée

Les morphologies de la figure 4.8 illustrent l'effet du taux de PP-g-AM sur la taille de la phase dispersée, pour une vitesse de rotation des rotors et un taux de phase dispersée constants.

Lorsque le taux de PP-g-AM dans la phase PP augmente, la taille de la dispersion diminue : le PP-g-AM joue donc bien son rôle de compatibilisant pour les mélanges PA 66 / EPM, en facilitant notamment la dispersion par diminution de la tension interfaciale.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 4.8– Morphologie des mélanges PA 66 / (EPM / PP-g-AM) (80/20), élaborés à 200 tours/mn, pour différents pourcentages de PP-g-AM dans la phase PP,
(a): 0 %-wt ; (b): 5 %-wt ; (c): 10 %-wt

Cet effet est également confirmé dans la figure 4.9, représentant l'évolution du diamètre moyen en nombre des particules en fonction du pourcentage de PP-g-AM pour des mélanges élaborés à 200 tours/mn et contenant différents taux de phase dispersée.

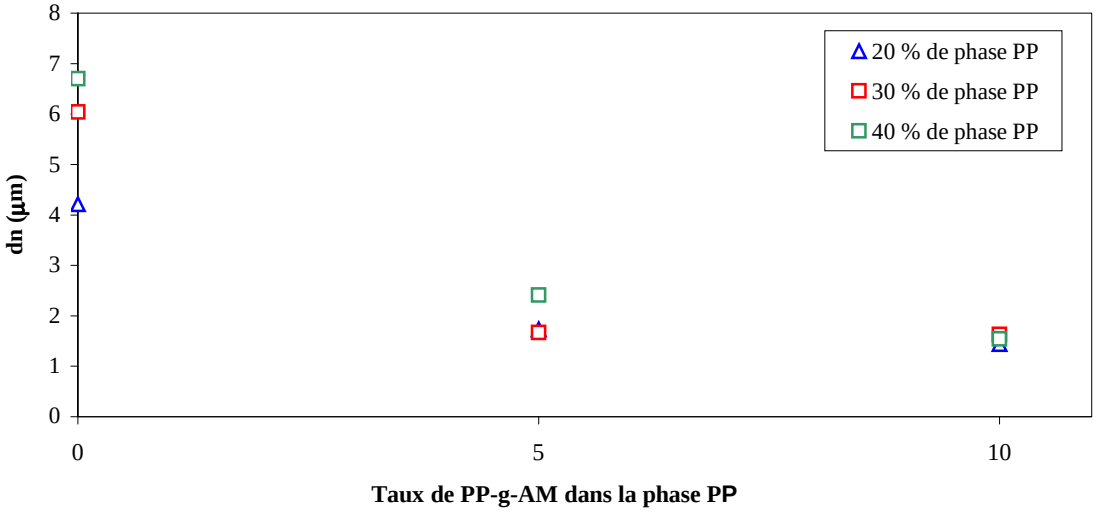
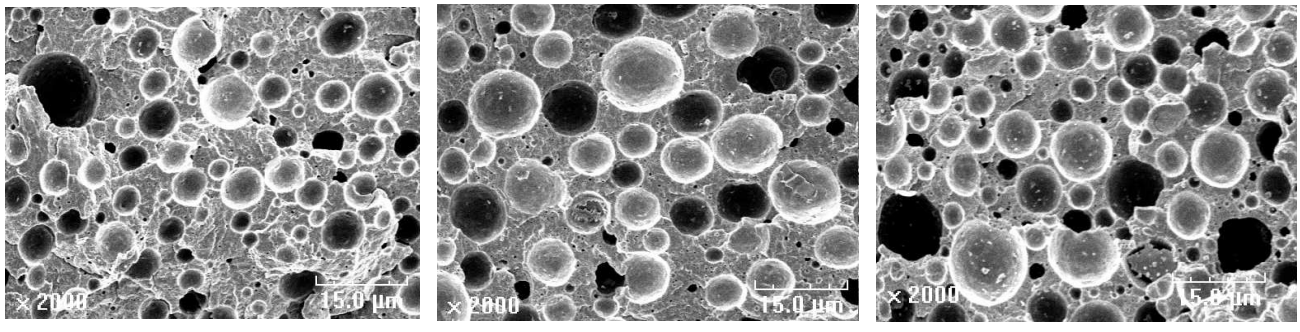


Figure 4.9 – Evolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la concentration en PP-g-AM dans la phase PP pour des mélanges élaborés à 200 tours/mn

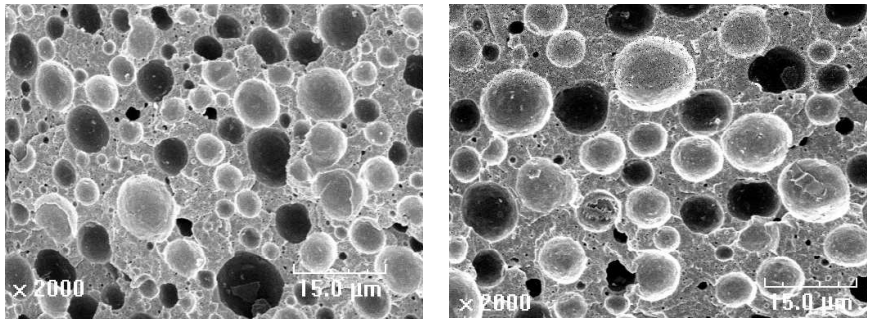
4.2.5 Influence de la vitesse de rotation des rotors et de la composition des mélanges sur la taille de la phase dispersée

Les morphologies, données sur les figures 4.10, et 4.11, illustrent respectivement l'effet du taux de phase PP (EPM + PP-g-AM) et l'effet de la vitesse de rotation des rotors sur la taille de la phase dispersée des mélanges compatibilisés.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 4.10 – Morphologie des mélanges PA 66 / EPM / PP-g-AM élaborés à 200 tours/mn avec 5%-wt de PP-g-AM par rapport à la phase PP, pour différents pourcentages de phase PP (a) 20 %-wt ; (b) 30 %-wt ; (c) 40 %-wt



(a) **(b)**

Figure 4.11 – Morphologie des mélanges PA 66 / (EPM / PP-g-AM) (70/30) avec 5%-wt de PP-g-AM par rapport à la phase PP, et élaborés pour différentes vitesses de rotation des rotors, (a) 100 tours/mn, (b) 200 tours/mn

La figure 4.12 représente la variation du diamètre moyen en nombre des particules en fonction du taux total de phase PP dans le mélange, pour différentes vitesses de rotation des rotors et différents taux de PP-g-AM.

Elle montre que la présence de PP-g-AM diminue nettement l'influence du taux de phase dispersée sur le diamètre moyen. A titre d'exemple, pour les mélanges avec 5%-wt de PP-g-AM et élaborés à 100 tours/mn, le diamètre moyen en nombre est stable lorsque l'on passe de 20 à 30%-wt de phase dispersée contre une augmentation de 48 % dans le cas des mélanges non compatibilisés. La présence de PP-g-AM, outre le fait de faciliter la dispersion (cf. paragraphe précédent), permet donc de diminuer le phénomène de coalescence.

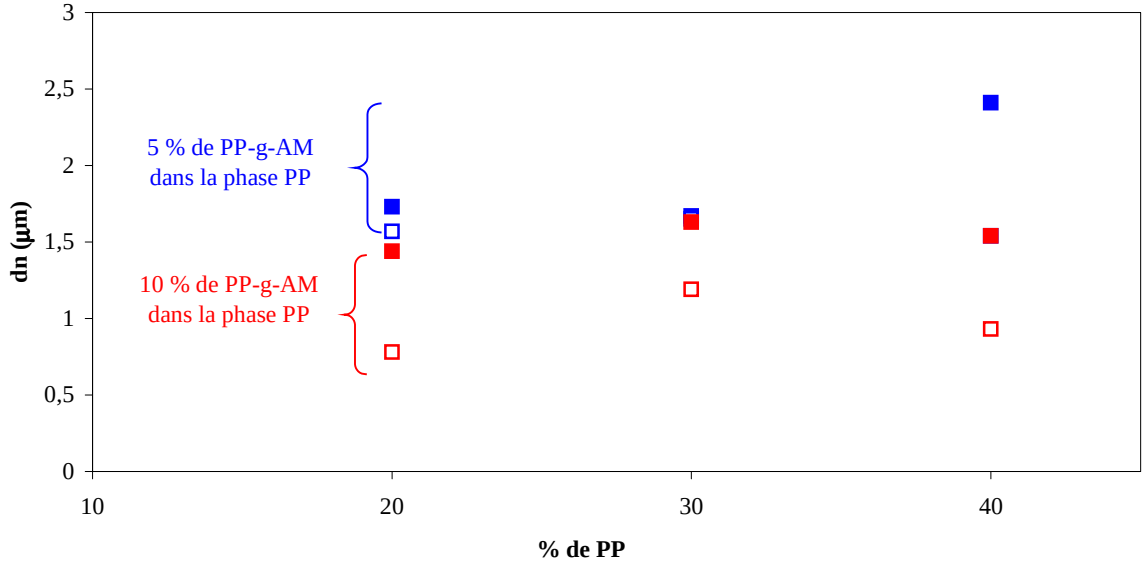


Figure 4.12 – Evolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la concentration en phase PP (EPM+PP-g-AM) pour différentes vitesses de rotation des rotors et différents taux de PP-g-AM
□ = 100 tours/mn ; ■ = 200 tours/mn

La figure 4.12 montre également l'influence de la vitesse de rotation des rotors sur la taille de la dispersion. Le diamètre moyen en nombre augmente quand la vitesse passe de 100 à 200 tours/mn. Par rapport aux mélanges non compatibilisés, on observe donc un effet inversé de la vitesse de rotation des rotors sur la taille de la dispersion.

Un tel effet a déjà été observé par Majumdar et al.[50] pour des mélanges polyamide 6 / stryrène-acrylo-nitrile (PA6 / SAN) compatibilisés avec un polymère acrylique contenant des fonctions imide et élaborés à l'aide d'une extrudeuse. Les auteurs expliquent que le compatibilisant est lié chimiquement au polyamide mais seulement physiquement au SAN, et par conséquent, sous l'effet de contraintes importantes (proportionnelles au cisaillement), une partie du compatibilisant peut être « arrachée » de la phase SAN, réduisant ainsi le rôle du compatibilisant sur la dispersion. On peut donc supposer qu'un phénomène similaire se produit dans les mélanges étudiés ici.

Une autre hypothèse peut également être avancée : en augmentant le cisaillement (par l'intermédiaire de la vitesse de rotation des rotors), le temps de contact entre les fonctions amines du polyamide et anhydrides maléiques du PP-g-AM diminue, réduisant ainsi la probabilité de réaction entre les deux fonctions. Aucun commentaire de ce type n'a cependant été fait dans la littérature.

Malgré la difficulté pour expliquer avec certitude l'effet de la vitesse de rotation des rotors sur la taille de la dispersion, ces résultats montrent que des phénomènes complexes sont à mis en jeu au cours de l'élaboration des mélanges compatiblisés PA 66 / EPM / PP-g-AM.

5. EVOLUTION DE LA FUSION DU POLYAMIDE DANS LES MELANGES GENERES

Afin d'étudier si l'incorporation de l'élastomère et du compatibilisant a un effet sur les caractéristiques de fusion du polyamide, plusieurs mélanges ont été analysés par DSC selon le protocole décrit au chapitre 2.

La figure 4.13 présente un exemple typique de courbe obtenue pour les mélanges PA 66 / EPM et à partir de laquelle la température et l'enthalpie de fusion peuvent être déduites. Les valeurs de ces deux grandeurs, correspondantes à différentes compositions de mélanges, ont été reportées dans le tableau 4.4.

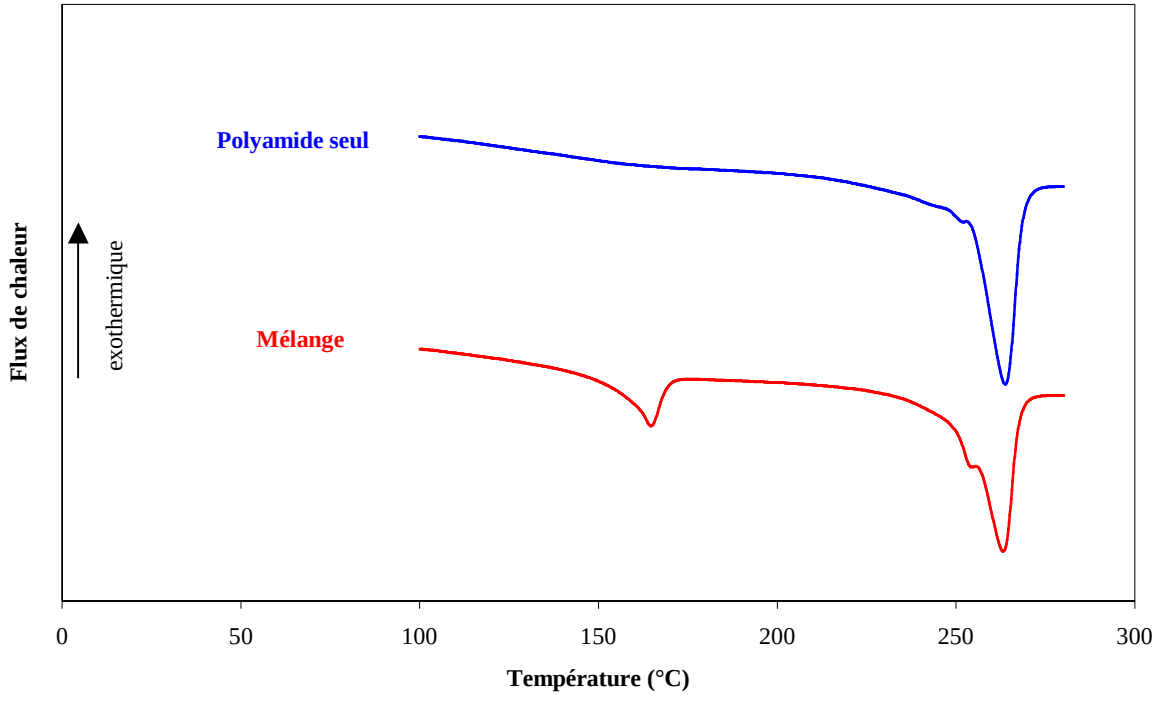


Figure 4.13- Exemple typique de courbe DSC obtenue pour les mélanges PA 66 / EPM

Numéro de l'essai	% de phase PP dans les mélanges	% de PP-g-AM dans la phase PP	T_f (°C)	ΔH_f ($J/g_{\text{de mélange}}$)	ΔH_f ($J/g_{\text{de PA}}$)	X_c
PA 66 pur	-	-	264.3	-	63	33.4
23	20	0	263.1	49.1	61.4	32.6
29	20	5	263.1	49.4	61.8	32.8
35	20	10	264.1	52.4	65.5	34.8
25	40	0	263.1	37.2	62	32.9
31	40	5	262.8	38.5	64.2	34
37	40	10	263.1	36	60	31.9

Tableau 4.4 – Caractéristiques thermiques du polyamide pour différentes compositions de mélanges élaborés à 200 tours/mn

On remarque qu'une variation de la proportion d'élastomère et/ou de compatibilisant dans les mélanges n'a pas d'influence significative sur la température et l'enthalpie de fusion du polyamide. La cristallinité du polyamide, calculée à partir de la formule 2.8 du chapitre 2, est donc peu affectée par la composition du mélange.

Ces observations permettent d'envisager, pour les essais qui seront réalisés sur le dispositif pilote, une méthode de vérification du taux de phase PP incorporée dans les mélanges. En effet, ayant montré que la composition des mélanges a peu d'effet sur le taux de cristallinité du polyamide, celui-ci peut-être calculé directement à partir des données obtenues pour le polymère pur. Les courbes DSC permettant de déterminer l'enthalpie de fusion du polyamide

(en joules par grammes de mélange), il est alors possible d'utiliser la formule 2.8 du chapitre 2 pour déterminer la fraction massique de polyamide dans les mélanges et donc, par différence, le taux de phase PP.

Afin d'en évaluer la précision, cette méthode a été appliquée aux six essais précédemment étudiés. Les compositions estimées ont ainsi pu être comparées aux compositions réelles (tableau 4.5) : il apparaît une erreur absolue de ± 3 % sur les pourcentages de phase PP estimés.

Numéro de l'essai	% de phase PP mesuré dans les mélanges	% de phase PP estimé dans les mélanges
23	20	22
29	20	21
35	20	17
25	40	41
31	40	39
37	40	43

Tableau 4.5 – Comparaison entre la composition des mélanges estimée par DSC et la composition réelle

6. CONCLUSION

Ca chapitre nous a permis d'étudier l'évolution de la morphologie des mélanges PA 66 / EPM / PP-g-AM élaborés à l'aide du malaxeur.

Comme l'on pouvait si attendre d'après les travaux présentés dans la littérature, les observations au MEB ont montré que la présence de compatibilisant (PP-g-AM) permettait de diminuer fortement la taille de la dispersion et de réduire le phénomène de coalescence.

Des effets moins conventionnels ont cependant pu être mis en évidence. Après l'ajout de PP-g-AM, une inversion de l'effet de la vitesse de rotation des rotors sur la taille de la dispersion a pu être observée. D'autre part, pour certains mélanges compatibilisés et présentant des taux de phases dispersés importants (40%-wt), un phénomène d'inversion de phase locale a pu mis en évidence avec la présence, dans des particules d'EPM, d'inclusions de polyamide stabilisées par le compatibilisant.

Contrairement au cas du système PA 66 / PEG, nous ne disposions pas ici de toutes les données nécessaires pour représenter la taille de la phase dispersée au moyen du modèle de Serpe. Plus particulièrement, nous n'avions pas ici accès facilement à la tension interfaciale des mélanges ternaires.

Il a enfin été montré que la fusion du polyamide était peu influencée par la composition des mélanges. Ce constat nous a permis d'établir une méthode permettant d'estimer par DSC la proportion de phase dispersée dans les mélanges et qui pourrait être utilisée dans l'étude des mélanges élaborés par le dispositif pilote.

PARTIE II :

ELABORATION DES MELANGES A L'AIDE DU DISPOSITIF PILOTE

CHAPITRE 5

Conception et mise en place du procédé

1. INTRODUCTION 141

2. RAPPELS THEORIQUES SUR LA POLYCONDENSATION DU PA 66. … 141

2.1 Réactions mises en jeu 141
2.1.1 Réaction principale 141
2.1.2 Réactions secondaires 141

2.2 Procédés de synthèse du polyamide 66 142
2.2.1 Principales étapes de la polymérisation du sel Nylon 142
2.2.2 Procédé discontinu 143
2.2.3 Procédé continu 143

3. CONFIGURATION INITIALE DU PILOTE DE POLYCONDENSATION 143

3.1 Présentation 143

3.2 Description fonctionnelle de l'installation 145
3.2.1 Les réacteurs 145
3.2.2 Chaudière et circuits de fluide caloporteur 146
3.2.3 Ensemble Automate / Ordinateur 147

4. PROCEDE D'ELABORATION DES MELANGES PA 66 / PEG 148

4.1 Objectifs 148

4.2 Description des modifications apportées à l'installation initiale 148

4.3 Schéma fonctionnel du dispositif complet 151

4.4 Conception et dimensionnement 152
4.4.1 Mélangeurs statiques 152
4.4.2 Pompes 155
4.4.3 Acquisition des données, régulation et contrôle 158
4.4.4 Nettoyage de l'installation 160

4.5 Protocole général retenu pour la réalisation des essais 161

4.6 Réalisation 161

5. PROCEDE D'ELABORATION DES MELANGES PA 66 / EPM EN PRESENCE DE PP-g-AM 163

5.1 Objectifs **163**

5.2 Configuration de travail **163**

5.3 Description du dispositif complet **163**

5.3.1 Schéma fonctionnel 163

5.3.2 Mélangeurs statiques 165

5.3.3 Pompe 166

5.3.4 Acquisition des données, régulation et contrôle 167

5.4 Protocole **168**

5.5 Réalisation **169**

6. CONCLUSION **170**

1. INTRODUCTION

L'un des objectifs de notre étude est de concevoir un procédé permettant de réaliser une opération de mélange directement en sortie de polycondensation, de polyamide fondu avec d'autres polymères immiscibles en tant qu'additifs.

Dans un premier temps, ce chapitre sera consacré à un rappel des réactions rencontrées au cours de la polycondensation du polyamide 66 et à la présentation des principaux procédés de synthèse. Puis, nous décrirons la configuration initiale du pilote de polycondensation, résultat de la précédente collaboration entre Rhodia et le LSGC, avant de présenter les modifications qu'il a fallu apporter afin de permettre l'élaboration de mélanges PA 66 / PEG. Une dernière partie décrira enfin, les adaptations qui ont été amenées pour permettre de travailler avec le système PA 66 / EPM / PP-g-AM.

2. RAPPELS THEORIQUES SUR LA POLYCONDENSATION DU PA 66

2.1 Réactions mises en jeu

2.1.1 Réaction principale

La synthèse d'un polyamide 66 repose sur la réaction de polycondensation entre l'acide adipique et l'hexaméthylènediamine :

$$\begin{aligned} &n\ HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH + n\ H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2 \rightleftharpoons \\ &HO\text{-}\left[\text{-}OC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COHN\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}\right]_n\text{-}H + (2n\text{-}1)\ H_2O \end{aligned} \qquad \textbf{(5.1)}$$

S'agissant d'une réaction équilibrée, l'eau formée en cours de synthèse devra être éliminée du milieu afin de déplacer l'équilibre de la réaction et favoriser ainsi la formation des groupements amides.

2.1.2 Réactions secondaires

<u>Décarboxylation</u>

Sous l'effet d'une température élevée (290°C), les groupements terminaux acides carboxyliques peuvent être dégradés, donnant lieu à la formation de groupements terminaux amines (réaction 5.2). Cette décarboxylation modifie alors la stoechiométrie du milieu.

$$\text{-}NH\text{-}CO\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH \rightleftharpoons \text{-}NH_2 + CO_2 + \text{cyclopentanone} \qquad \textbf{(5.2)}$$

<u>Formation de branchements</u>

Sous l'effet d'une température élevée, des branchements peuvent également se former par réaction entre deux groupements terminaux amines conduisant à la formation d'une amine secondaire (réaction 5.3).

Cette dernière peut alors réagir avec un groupement acide carboxylique pour former un branchement (réaction 5.4).

Une multiplication de ces réactions peut entraîner la formation d'un gel.

$$R - NH_2 + R' - NH_2 \rightleftharpoons R - NH - R' \qquad \textbf{(5.3)}$$

$$R - NH - R' + R'' - COOH \rightleftharpoons R - \underset{\displaystyle R'' - CO}{\overset{\displaystyle |}{N}}H - R' + H_2O \qquad \textbf{(5.4)}$$

2.2 Procédés de synthèse du polyamide 66

2.2.1 Principales étapes de la polymérisation du sel Nylon

Actuellement, le polyamide 66 est essentiellement synthétisé à partir d'une solution aqueuse de sel nylon (adipate d'hexaméthylènediamine) concentré à 52 %. Ce sel Nylon (sel N) est obtenu par addition d'acide adipique pur et pulvérulent dans une solution aqueuse d'hexaméthylènediamine. La stoechiométrie du mélange de ces produits est contrôlée avec précision par la mesure du pH.

La polycondensation du sel N peut être réalisée suivant un procédé discontinu ou continu. Dans les deux cas, la polymérisation du PA 66 se déroule en quatre étapes[98-99] :

- **Concentration de la solution de sel N** : la première étape du procédé consiste à concentrer la solution de sel N en évaporant une partie de l'eau du milieu réactionnel. Cette étape s'effectue à basse pression (entre 1 et 4 bars), de façon à limiter les pertes en hexaméthylènediamine.
- **Prépolymérisation sous pression** : à la fin de l'étape de concentration, la température et la pression sont rapidement augmentées (à 210-220°C et 17-19 bars respectivement) et l'évaporation de l'eau se poursuit. La polymérisation démarre lorsque la température est supérieure à 200°C. La prépolymérisation se termine vers 250°C quand la teneur en eau est suffisamment faible (5%-wt).
- **Décompression** : la détente s'effectue jusqu'à la pression atmosphérique sous une température comprise entre 250 et 270-280°C. En fin de décompression, la teneur en eau dans le milieu est de l'ordre de 0.2 %-wt. Au cours de cette étape, la vitesse d'évaporation, la température et la pression doivent être étroitement contrôlées afin d'éviter la solidification partielle du polymère.
- **Finition** : la polymérisation est enfin conduite, à l'état fondu, à basse pression et à une température comprise entre 270 et 280°C. Au cours de cette étape, la température doit être supérieure à la température de fusion du PA 66 (T_f = 260-265°C) afin d'éviter une solidification du polymère et inférieure à 290°C afin d'éliminer tout risque de dégradation (voir paragraphe précédent).

2.2.2 Procédé discontinu

La polymérisation discontinue du sel Nylon est généralement réalisée grâce à deux appareils en série :

- **Un évaporateur** dans lequel est réalisée la première étape de concentration de la solution
- **Un autoclave** dans lequel sont réalisées les trois autres étapes de la polymérisation

A la fin de l'étape de finition, le polymère est extrudé, sous une pression d'azote, à 275°C à travers une filière placée en sortie d'autoclave, puis il est granulé.

2.2.3 Procédé continu

Pour la polymérisation continue du sel Nylon, chaque étape de la polymérisation est réalisée dans des appareils différents, placés en série. Ces procédés sont généralement constitués de :

- **Un évaporateur** dans lequel est réalisée la première étape de concentration de la solution.
- **Un préchauffeur** qui permet d'augmenter la température de la solution de sel Nylon jusqu'à 210°C. Il est alimenté à partir du contenu de l'évaporateur grâce à des pompes doseuses qui assurent une pression de 18.5 bars.
- **Un réacteur** alimenté par la solution sel N en provenance du préchauffeur et qui permet de réaliser l'étape de prépolymérisation
- **Un flasher** qui permet de réaliser l'étape de décompression tout en augmentant la température au-delà de la température de fusion du polyamide 66 afin de poursuivre la polymérisation
- **Un finisseur** qui permet d'augmenter la masse molaire moyenne en nombre du polyamide. Un malaxage par une vis de transfert facilite la séparation de la phase vapeur et du polymère.

Le polyamide ainsi synthétisé peut être soit directement extrudé soit envoyé vers un métier de filature pour la production de produits textiles.

3. CONFIGURATION INITIALE DU PILOTE DE POLYCONDENSATION

3.1 Présentation

L'élaboration de mélanges, directement en sortie d'un réacteur de synthèse, a été réalisée en modifiant le pilote de polycondensation conçu au cours de la thèse de Virginie Thieblemont.[68]

L'installation initiale (figure 5.1) est composée de deux réacteurs (R1 et R2). La puissance thermique nécessaire à chaque réacteur est fournie par une chaudière à laquelle est associée des circuits de fluide caloporteur. L'ensemble de l'installation est contrôlé par un automate, relié à un ordinateur.

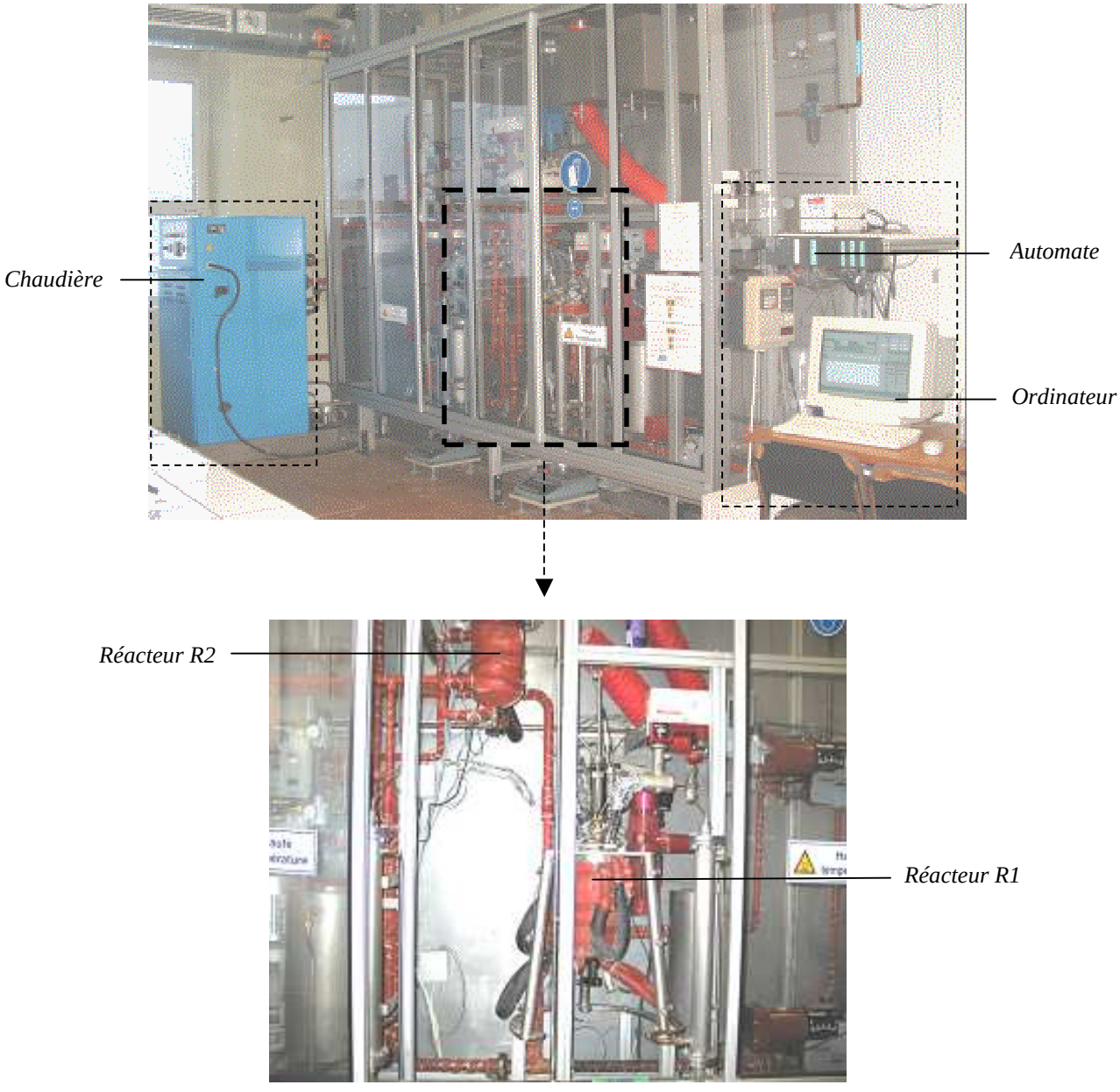


Figure 5.1 – Installation pilote initiale

Ce procédé de synthèse discontinu offre une grande flexibilité pour l'élaboration du polyamide 66 :

- les deux réacteurs peuvent être utilisés en cascade afin de réaliser la phase de concentration du sel N dans le réacteur R2 et les autres phases de la polycondensation dans le réacteur R1.
- chaque réacteur peut également être utilisé individuellement pour réaliser l'ensemble des étapes de la polycondensation
- l'installation autorise enfin l'utilisation des deux réacteurs en parallèle afin de réaliser quasi-simultanément deux synthèses de polyamide 66.

Ce procédé a également permis de procéder à des synthèses de polyamide 6, ainsi qu'à des polycondensations en milieu dispersé, ce qui a conduit à obtenir le polyamide directement sous forme de poudres.

3.2 Description fonctionnelle de l'installation

3.2.1 Les réacteurs

3.2.1.1 Réacteur R1

Le réacteur R1 a été fabriqué par la société suisse Büchiglasuster (modèle BEP 280). Il présente un volume utile de 3 litres et peut être utilisé jusqu'à 300°C et 30 bars. Le fond du réacteur est semi-elliptique de type GRC.

La vanne de fond et la cuve du réacteur sont chauffées au moyen d'un fluide caloporteur, circulant dans un système de doubles enveloppes. Le couvercle et les piquages sont, quant à eux, chauffés électriquement au moyen de cartouches chauffantes.

Le réacteur a été équipé d'un double ruban hélicoïdal afin de permettre l'agitation du milieu à l'état fondu. Le dispositif d'entraînement du mobile d'agitation est composé :

- d'un moteur électrique Siemens triphasé 230/400 V ; 0.42 kW ; 50 Hz
- d'un variateur mécanique à billes avec réducteur Planetroll
- d'un servomoteur et convertisseur pour mesurer la vitesse de rotation
- d'un système de mesure du couple de torsion

La vitesse d'agitation est transmise au mobile par une tête d'agitation magnétique (bmd 800), développant un couple de 8 N.m et dont la partie inférieure est munie d'une double enveloppe de refroidissement.

Une sonde mesure également l'effet Hall produit au cours de l'agitation, ce qui permet d'en déduire la valeur de la vitesse de rotation du mobile et de la réguler au moyen d'un boîtier de régulation (Bds sc 94).

Un dispositif permet enfin de récupérer, par distillation, l'eau introduite dans le réacteur par la solution de sel N et celle produite au cours de la réaction de polycondensation (réaction 5.1). Il est principalement composé :

- d'une vanne électropneumatique permettant de réguler la pression dans le réacteur
- d'un condenseur vertical à tubes permettant de condenser les vapeurs d'eau en sortie de réacteur
- d'un erlen, posé sur une balance, qui permet un suivi continu de la masse d'eau distillée.

3.2.1.2 Réacteur R2

Il a été fabriqué par la société FIME. Comme pour le réacteur R1, il présente un volume utile de 3 litres et autorise une température et une pression maximale de service respectivement de 300°C et 30 bars. Le fond du réacteur est également semi-elliptique de type GRC.

Comme pour le réacteur R1, la vanne de fond et la cuve du réacteur R2 sont chauffées par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur circulant dans des doubles enveloppes. Le couvercle et les piquages sont chauffés électriquement au moyen de cartouches chauffantes.

Le réacteur R2 ayant été initialement prévu pour des opérations de dissolution, il a été équipé d'une turbine à 4 pâles inclinées. Toutefois, ce mobile d'agitation peut être remplacé par un double ruban hélicoïdal. Le mobile d'agitation est entraîné par un moteur Ika Eurostar Power control-visc capable de fournir une puissance de 130 W et un couple maximal de 0.6 N.m. Comme pour le réacteur R1, la vitesse d'agitation est transmise au mobile par une tête d'agitation magnétique (bmd 075), capable de développer un couple de 0.75 N.m. La partie inférieure de l'agitateur magnétique est munie d'une double enveloppe de refroidissement.

Un dispositif similaire à celui installé sur le réacteur R1 a été utilisé pour effectuer les opérations de distillation dans le réacteur R2.

3.2.2 Chaudière et circuits de fluide caloporteur

La chaudière correspond à un poste de stabilisateur d'huile (XH 20 r 14 M3) de la société Sise (anciennement Parmilleux). Elle a été initialement équipée de 6 thermorégulateurs capables de fournir une puissance totale de 21.6 kW.

Le fluide caloporteur utilisé est une huile synthétique vendue par la société Zundel-Kholer sous la référence « Therminol 66 ».

Les circuits de fluide caloporteur se présentent sous la forme d'une boucle principale, connectée directement sur l'entrée et la sortie de la chaudière. Elle permet d'alimenter les boucles secondaires ou de faire circuler le fluide en circuit fermé pendant la montée en température de la chaudière. Elle est notamment composée :

- d'une pompe dite « primaire »
- d'une vanne de perte de charge
- de deux vannes permettant de réguler l'alimentation des boucles secondaires.

Les boucles secondaires alimentent les doubles enveloppes de chacun des deux réacteurs et fonctionnent de manière indépendante. Chacune d'elles est composée :

- d'une pompe dite « secondaire »
- d'une vanne de régulation d'entrée de boucle
- d'un clapet anti-retour
- d'un échangeur de chaleur
- de deux vannes électropneumatiques permettant de by-passer manuellement tout ou une partie du fluide caloporteur vers l'échangeur de chaleur. Le passage

du fluide caloporteur dans l'échangeur permet notamment un refroidissement rapide des doubles enveloppes des réacteurs.

- de sondes de températures

3.2.3 Ensemble Automate / Ordinateur

Un ensemble automate / ordinateur permet d'effectuer les opérations de commande, régulation et acquisition.

Les opérations de commande et de régulation sont réalisées principalement par l'automate Siemens (S7 314C-2PtP), qui permet notamment :

- la gestion des données du procédé comme les températures, les pressions, la vitesse d'agitation du mobile du réacteur R1, etc…
- la régulation des ouvertures des vannes électropneumatiques
- le chauffage électrique.

L'automate fonctionne grâce à un programme informatique (Step 7) élaboré grâce au logiciel Stimatic V5.1. développé par Siemens. Ce programme s'articule principalement autour de deux blocs opérationnels :

- le bloc OB1 qui constitue le programme principal et qui recueille les paramètres d'entrée fournis par l'utilisateur, récupère les signaux envoyés par les capteurs pour les convertir et les renvoyer à l'ordinateur.
- le bloc opérationnel OB35 qui gère toutes les opérations de régulation.

Les opérations d'acquisitions des données sont essentiellement réalisées par l'ordinateur au travers d'un exécutable développé avec le logiciel Testpoint. Cet exécutable sert d'interface avec l'automate et permet un suivi en temps réel des valeurs des données du procédé. Au niveau de l'exécutable, deux modes de travail sont disponibles:

- le mode automatique pour lequel l'automate commande l'ouverture des vannes pneumatiques en fonction des consignes de températures et de pression qu'il reçoit. Ces consignes sont soit rentrées manuellement par l'utilisateur, soit gérées automatiquement par l'exécutable au moyen de fichiers contenant des rampes.
- le mode manuel qui offre la possibilité à l'utilisateur de contrôler lui-même l'ouverture des vannes pneumatiques. Cependant, l'activation de ce mode empêche la régulation des températures et des pressions par l'automate.

4. PROCEDE D'ELABORATION DES MELANGES PA 66 / PEG

4.1 Objectifs

L'objectif est de développer un dispositif permettant de mélanger le polyamide 66, synthétisé à l'aide du pilote de polycondensation, à du PEG fondu présentant une viscosité beaucoup plus faible (rapport des viscosités, $\eta_{PEG} / \eta_{PA\ 66}$, de l'ordre de 2.10^{-5}).

La conception de ce dispositif, placé en sortie de réacteur de synthèse, devait prendre en compte :

- d'une part, les contraintes liées à l'écoulement d'un polymère dans une conduite (mélangeur statique) :
    - perte de charge engendrée
    - transfert thermique contrôlé notamment afin d'éviter une prise en masse ou une dégradation
- d'autre part, les contraintes liées à l'installation déjà existante : le dispositif de mélange devait pouvoir être contenu dans l'espace disponible entre les deux réacteurs tout en préservant la maniabilité de l'installation (accès aux différentes vannes, possibilité de mettre en place un bac de refroidissement pour récupérer le mélange, etc.….)

Le procédé devait également conserver une flexibilité suffisante afin de pouvoir être utilisé pour d'autres systèmes ou d'autres études. Les deux réacteurs ainsi que le dispositif de mélange devaient donc pouvoir être nettoyés après chaque essai. Cet aspect a fait partie intégrante de la phase de conception.

4.2 Description des modifications apportées à l'installation initiale

Les modifications apportées au pilote sont représentées sur la figure 5.2. Le matériel figurant sur ce schéma est listé dans le tableau 5.1.

Un mélangeur statique ***(1)*** doit permettre de mélanger directement en sortie des deux réacteurs, le polyamide 66, synthétisé dans R1, au polyéthylène glycol, fondu dans R2.

Les deux polymères doivent pouvoir être « poussés » à travers le mélangeur statique. Pour cela, deux pompes à engrenages sont utilisées :

- la première ***(2)***, dimensionnée pour les fluides de hautes viscosités, doit permettre de doser le polyamide
- la seconde ***(3)***, dimensionnée pour les fluides de faibles viscosités, doit permettre d'injecter le PEG dans le mélangeur statique

Un tube capillaire, de diamètre interne égal à 1.2 mm, sera utilisé afin d'injecter le PEG directement à entrée du mélangeur statique au centre de la masse de polyamide. Pour cela, une partie du capillaire est introduite dans la conduite alimentant le mélangeur statique en PA suivant l'axe principal. La partie pénétrante du capillaire est raccordée à la partie externe par un raccord Swagelok, qui permet le démontage du capillaire au cours de l'opération de

nettoyage. Afin d'éviter que la partie pénétrante ne se plie sous l'action du flux de polyamide, celle-ci a été fixée avec un centreur au niveau de la conduite principale. Ce système est représenté sur la figure 5.2.

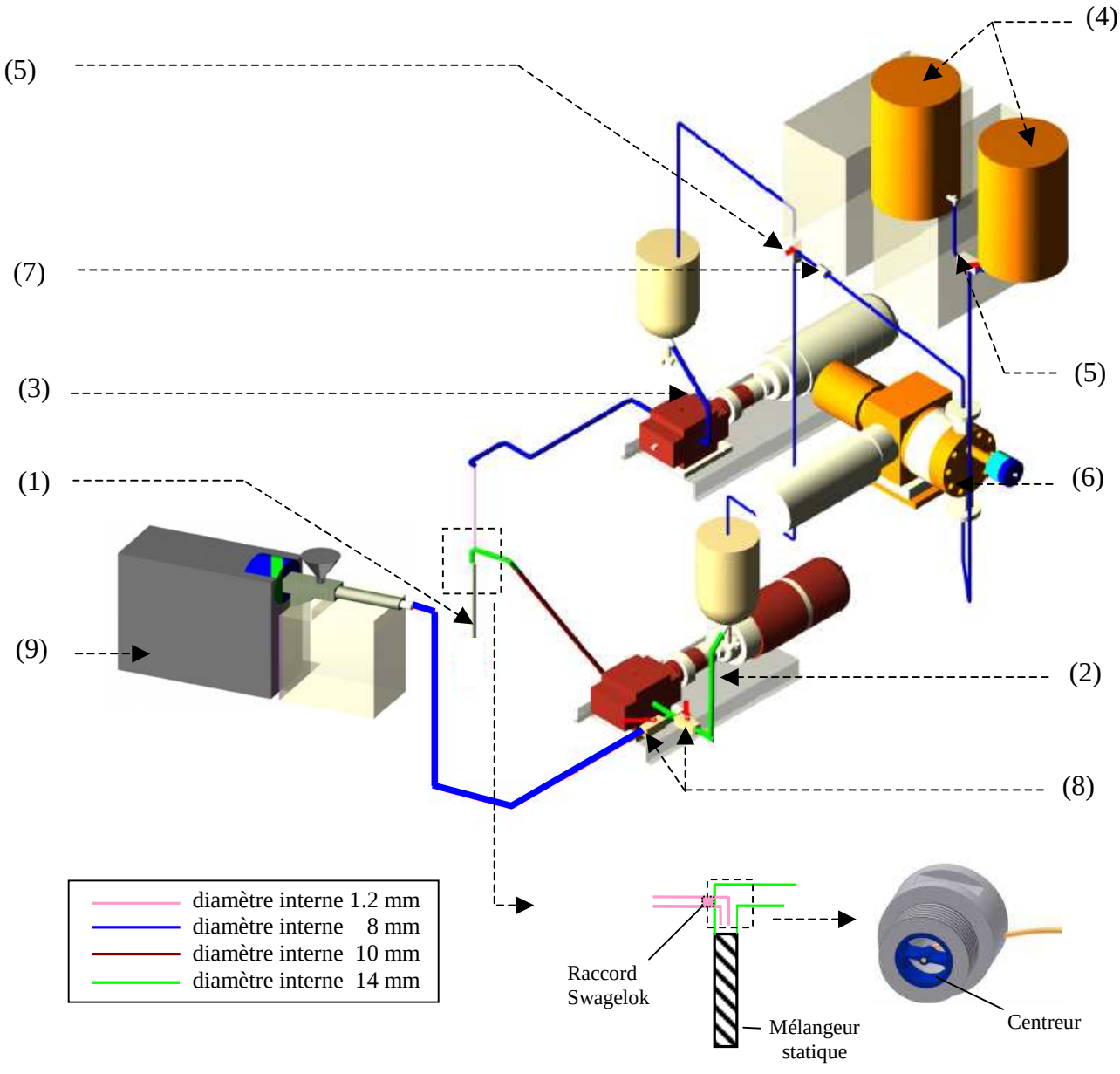


Figure 5.2 – Modifications apportées à l'installation pilote

N°	Matériel	Fournisseur / modèle	Caractéristiques
1	Mélangeur statique	Sulzer	• Mélangeur SMX DN 12 *diamètre externe du tube : 17.2 mm* *diamètre interne : 12.6 mm* • Possibilité de travailler avec 10 ou 20 éléments • Longueur : 260 mm (avec raccords et pour 20 éléments)
2	Groupe Moto Pompe à engrenages	Coreau (Corextrude® HP5)	• Pompe à engrenages, entraînée par un moteur électrique, couplée à un variateur réducteur de vitesse manuel et à un planétaire • Pression aval = 100 bars maximum • Gamme de débit = 0 à 72 mL/mn
3	Groupe Moto Pompe à engrenages	Coreau Corane ® HP20	• Pompe à engrenages entraînée par un moteur électrique, couplée à un variateur de vitesse manuel et à un planétaire • Pression aval = 100 bars maximum • Pression amont maximale = 20-25 bars maximum • Gamme de débit = 0 à 72 mL/mn
4	Bonbonnes	Fisher Bioblock Scientific	• Bonbonnes en LDPE avec un robinet • Volume = 10 L • Graduation de litre en litre
5	Vannes 3 voies	Rotarex	• Vannes 3 voies en inox • Pression d'utilisation inférieure à 50 bar • Température d'utilisation maximale = 150°C
6	Pompe doseuse	Lewa	• Tête de pompe : membrane • Débit max = 57 $L.h^{-1}$ • Pression maximale en amont = 24 bars
7	Clapet anti retour	Lewa	• Pression = 1.6 bars
8	Vannes à boisseau sphérique	Swagelok	• Vanne à boisseau sphérique • Pression d'utilisation maximale = 68.9 bars • Température d'utilisation maximale = 454°C
9	Extrudeuse	Haake	• Extrudeuse bivis conique contrarotative

Tableau 5.1 – Matériel utilisé pour la modification de l'installation pilote

4.3 Schéma fonctionnel du dispositif complet

La figure 5.3 présente le schéma fonctionnel complet du dispositif pilote.

C	Chaudière	R1	Réacteur 1
PM	Pompe à membrane	R2	Réacteur 2
PE1	Pompe à engrenages 1	Pp	Pompe primaire
PE2	Pompe à engrenages 2	Ps	Pompe secondaire
E	Echangeur		Clapet anti-retour

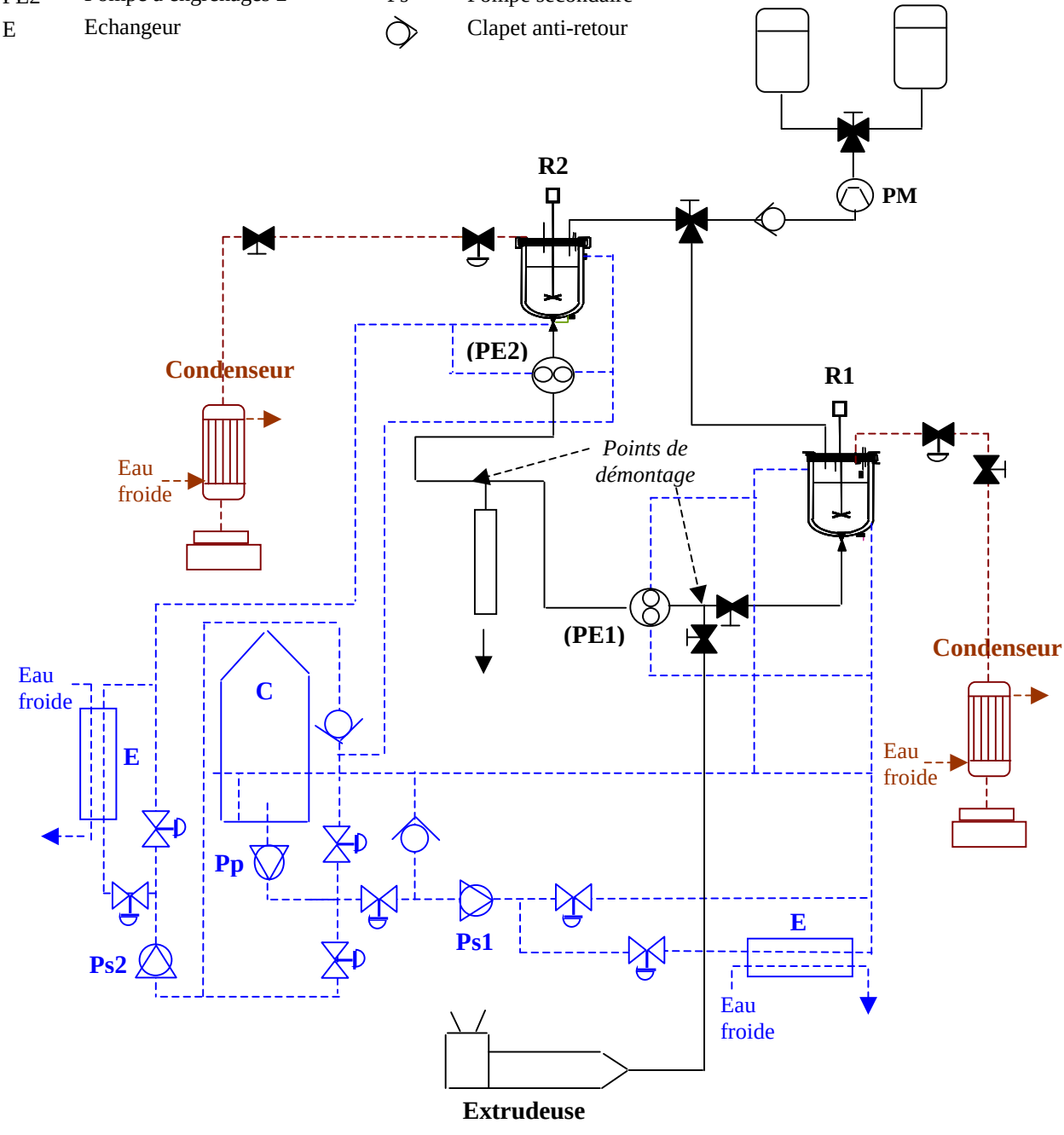


Figure 5.3 – Schéma fonctionnel de l'installation

4.4 Conception et dimensionnement

4.4.1 Mélangeurs statiques

Eléments de dimensionnement

Afin de concevoir l'installation, un predesign des mélangeurs statiques est nécessaire. Pour ce type de technologie, la perte de charge engendrée par l'écoulement constitue généralement le principal critère limitant.

Pour un fluide newtonien, la perte de charge dans un mélangeur statique (ΔP) est généralement calculée à partir de la relation suivante:

$$\Delta P = Ne \rho u^2 \frac{L}{D} \quad \textbf{(5.5)}$$

où Ne est le nombre de Newton, L la longueur du mélangeur (proportionnelle au nombre d'éléments de mélange), D le diamètre interne du mélangeur, ρ la masse volumique du fluide et u la vitesse superficielle

Le nombre de Newton est fonction du nombre de Reynolds :

$$Ne = \frac{K_L}{Re_D} + K_T \quad \textbf{(5.6)}$$

où K_L et K_T sont des constantes caractéristiques de la géométrie du mélangeur et Re_D le nombre de Reynolds rapporté au diamètre interne du mélangeur

En régime turbulent, $Ne = K_T$.

En régime laminaire (ce qui le cas lorsque l'on travaille avec des fluides visqueux tels que les polymères), le produit $NeRe_D$ est constant: $NeRe_D = K_L$. Dans ce cas, l'équation 5.5 peut donc se réécrire sous la forme :

$$\Delta P = \frac{K_L u \eta L}{D^2} \quad \textbf{(5.7)}$$

où η est la viscosité du fluide.

L'équation 5.7 peut également être utilisée pour calculer la perte de charge engendrée par le passage d'un fluide non newtonien dans le mélangeur statique, en remplaçant la viscosité η par une viscosité apparente, obtenue à partir du comportement rhéologique du produit pour un cisaillement apparent.[100]

Ce dernier est notamment calculé suivant la formule:

$$\dot{\gamma}_{app} = K_G \frac{u}{D} \quad \textbf{(5.8)}$$

où K_G est une constante caractéristique de la géométrie du mélangeur

Comme cela a pu être constaté dans l'état de l'art (chapitre 1), le mélangeur statique Sulzer SMX apparaît comme le mélangeur commercial le mieux adapté aux applications de dispersion, plus particulièrement lorsque la différence de viscosités entre les produits est importante.

Pour ce mélangeur, les valeurs des constantes K_L et K_G sont respectivement égales à 1200 et 64.[100]

Dans la suite de notre exposé, nous allons étudier l'influence du nombre d'éléments et du diamètre des mélangeurs SMX sur la perte de charge attendue au cours de l'élaboration des mélanges PA 66 / PEG. Ces données nous permettront ainsi de déterminer les caractéristiques du mélangeur les plus appropriées à notre application. En particulier, il faudra disposer d'un cisaillement apparent suffisant pour permettre une bonne dispersion du PEG dans la matrice polyamide, tout en ayant une perte de charge acceptable dans le circuit.

Choix des débits

Le calcul de la perte de charge dans le mélangeur statique nécessite de connaître les débits de travail.

Au cours de la conception du pilote[68], le cahier des charges avait été établi de façon à pouvoir élaborer un kilogramme de polyamide 66 dans le réacteur R1. Cependant, quand le contenu du réacteur est coulé, une partie du polyamide reste au niveau des parois. On considérera donc dans la suite que la masse de PA 66 disponible en sortie du réacteur R1 est de 800 à 900 g.

D'autre part, une fois la synthèse du polyamide terminée (à la fin de l'étape de finition), il est d'usage de vider le réacteur assez rapidement pour éviter toute dégradation du produit. Généralement le temps de coulée est compris entre 6 et 20 minutes.

Compte tenu de ces remarques, si la totalité de la masse disponible de polyamide est utilisée pour élaborer le mélange, les débits de fonctionnement en PA pourront être théoriquement, compris entre 40 mL/mn et 135 mL/mn pour 800 g de PA disponible et entre 45.5 et 152 mL/mn pour 900 g de PA.

Les pompes utilisées dans cette étude sont garanties pour un débit maximal de l'ordre de 70 mL/mn, ce qui correspond à un temps de coulée minimum de 11 minutes 30 pour 800 g de PA et de 13 minutes pour 900 g. En conséquence, **les débits de polyamide qui pourront être balayés dans cette étude seront globalement compris entre 40 et 70 mL/mn.**

Comme les masses volumiques des deux produits sont du même ordre de grandeur à température ambiante, on peut supposer, en première approximation, qu'à la température de mélange, elles le sont également et donc que les fractions massiques et volumiques du PEG sont identiques.

Au regard de cette hypothèse et connaissant la gamme des concentrations de PEG qui sera étudiée (entre 0 et 30 %-wt dans le mélange final), la gamme de débits de PEG peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$Q_{PEG} = \frac{x_{PEG}}{1-x_{PEG}} \times Q_{PA\,66} \qquad \textbf{(5.9)}$$

où Q_{PEG} et $Q_{PA\,66}$ sont respectivement les débits volumiques du PEG et du PA 66 et x_{PEG} la fraction massique de PEG

Le débit du PEG sera donc compris entre 0 et 30 mL/mn.

En raison de l'hypothèse sur les masses volumiques, **le débit total dans le mélangeur** peut être considéré comme la somme des débits des deux polymères : il **pourra ainsi varier entre 40 mL/mn et 100 mL/mn.**

Dimensionnement des mélangeurs statiques Sulzer SMX

Le débit de travail conditionne le diamètre du mélangeur. En effet, pour de faibles débits – ce qui est notre cas – il faut travailler avec de faibles diamètres, si l'on veut que le cisaillement atteigne des valeurs raisonnables. La société Sulzer propose des mélangeurs SMX de faibles diamètres : 3.2 mm, 4.9 mm, 6.1 mm, 8.1 mm, 10.75 mm et 12.6 mm.

Nous ne présenterons ici que les résultats obtenus pour les mélangeurs DN 10 (de diamètre 10.75 mm) et DN 12 (de diamètre 12.6 mm). Pour des diamètres plus faibles, les pertes de charge engendrées deviennent trop importantes (voir annexe D).

Le tableau 5.2 regroupent la gamme de cisaillement balayée dans chaque mélangeur pour la gamme de débits de travail établie précédemment. Le cisaillement apparent a été calculé à partir de la formule 5.8.

Mélangeur	Débit (mL/mn)	Cisaillement (s^{-1})
DN 10	**40**	44.2
	100	109.8
DN 12	**40**	27.5
	100	68.2

Tableau 5.2 – Gamme des cisaillements balayés pour chaque diamètre

Pour les deux diamètres considérés, la perte de charge maximale a été évaluée pour différentes longueurs de mélangeurs (nombre différent d'éléments de mélange) à partir de la formule 5.7. La détermination de la perte de charge maximale avec des fluides de viscosités très différentes étant souvent difficile, le calcul est effectué en ne prenant en compte que les caractéristiques (débit, viscosité) du fluide le plus visqueux.[100] Les calculs ont donc été menés pour un débit de polyamide de 70 mL/mn pour lequel le maximum de perte de charge sera obtenu.

Compte tenu de la gamme de cisaillements couverte, la valeur de la viscosité intervenant dans les calculs a été estimée pour un cisaillement de 10 s^{-1} (pour un polyamide 66 classique, cela correspond à 232.4 Pa.s à 275°C). Une marge de sécurité de 20% est généralement appliquée au résultat.

Les pertes de charges ainsi calculées sont présentées dans le tableau 5.3 pour différents diamètres et différentes longueurs de mélangeurs.

Mélangeur	Nombre d'éléments	Perte de charge maximale (bar)	Perte de charge maximale avec marge de 20 % de sécurité (bar)
DN 10	**10**	33.5	40.2
	20	67	80.4
DN 12	**10**	20.6	24.8
	20	41.3	49.5

Tableau 5.3 – Pertes de charge dans les mélangeurs SMX à 275°C

Pour les deux diamètres considérés, il n'y a pas de grande différence au niveau du cisaillement apparent: la gamme balayée est acceptable.

De façon à travailler avec des pressions acceptables, nous nous sommes fixé une pression maximale de 100 bars dans le circuit. La perte de charge maximale entre la sortie de la pompe PE 1 et l'entrée du mélangeur statique étant de l'ordre de 10 bars, la perte de charge dans le mélangeur statique ne doit donc pas excéder 90 bars. Compte tenu des résultats présentés dans le tableau 5.3, un mélangeur DN 10 pourrait donc convenir à notre étude. En réalité, les pertes de charge calculées à partir des valeurs de K_L trouvées dans la littérature sont beaucoup plus faibles que celles qui nous ont été fournies par la société Sulzer (de 25 à 40 %). Pour plus de sécurité, il était plus prudent de travailler avec un mélangeur DN 12.

4.4.2 Pompes

Choix du type de pompes

Du fait des pertes de charges mises en jeu, l'alimentation du mélangeur statique nécessite le recours à des pompes, qui doivent être adaptées aux viscosités des divers composants à mélanger.

Généralement, les pompes qui permettent de véhiculer des liquides se divisent en deux grandes familles :

- les pompes centrifuges
- les pompes volumétriques

Les pompes centrifuges ne sont pas adaptées pour des applications nécessitant des dosages précis ou mettant en œuvre des liquides visqueux (tels que les polymères). Pour ces raisons, il est donc nécessaire de recourir à des pompes volumétriques.

Les pompes volumétriques se divisent à leur tour en deux catégories :

- les pompes rotatives qui fournissent un débit uniforme
- les pompes alternatives qui délivrent un débit pulsé

Dans cette étude, de façon à pouvoir relier les principaux paramètres (cisaillement, fraction volumique de la phase dispersée, etc …) à la qualité du mélange observé, il est impératif de maintenir constantes les conditions opératoires (tel que les débits) durant chaque essai. Les pompes alternatives fournissant un écoulement non uniforme, ne semblent donc pas adaptées. De plus, un débit pulsé génèrerait, dans les conduites, des « coups de bélier » importants du fait des pressions mises en jeu. Ceci entraînerait une détérioration plus rapide du circuit de mélange. Pour toutes ces raisons, il nous est donc apparu nécessaire de recourir à des pompes volumétriques rotatives.

Pour le polyamide 66, le choix d'une pompe à engrenages s'impose du fait des fortes viscosités mises en jeu.

Le cahier des charges de la pompe utilisée pour le PEG a été établi de façon à pouvoir manipuler dans les mêmes conditions maximales de température et de pression que la première pompe, si cela s'avèrerait nécessaire. Ceci implique que la pompe utilisée pour le PEG doit pouvoir véhiculer un fluide très peu visqueux, à une température de 300°C et être capable de fournir une pression au refoulement de 100 bars. Au cours de l'étude prospective, aucune pompe commercialisée et répondant à ces conditions de température, pression et viscosité, n'a pu être trouvée. En conséquence, il a fallu concevoir entièrement une nouvelle pompe à engrenages répondant à ces critères.

Le groupe moto pompe à engrenages 1 (PE 1)

Le groupe moto pompe PE 1 (figure 5.4) est un groupe moto pompe Coreau®, de type COREXTRUDE® HP5. Il sera utilisé pour véhiculer le polyamide 66 au travers du mélangeur statique. Il se compose :

- d'une pompe à engrenages standard, constituée d'un corps à double enveloppe de réchauffage en acier au chrome, traité, et de roues dentées et de paliers en acier au chrome, molybdène, traités. L'étanchéité est réalisée au moyen de tresses en téflon. Le maintien en température du corps de pompe est assuré au moyen de la chaudière et du fluide caloporteur de l'installation.
- d'un système d'accouplement et de sa protection
- d'un variateur réducteur de vitesse à commande manuelle
- d'un planétaire qui permet de travailler sur une large gamme de débits et protège le moteur en autorisant des couples importants à basse vitesse (faible débit avec pression au refoulement importante).
- d'un moteur électrique asynchrone triphasé, 230/400 V, 50 Hz, IP 55, 1500 min^{-1}, 0.75 kW

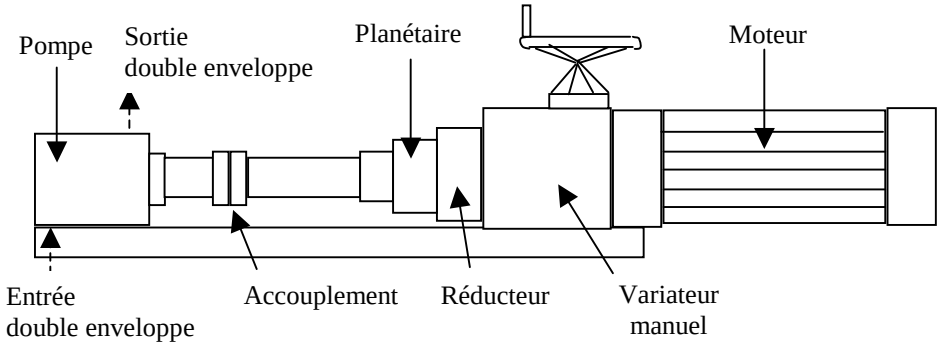


Figure 5.4 – Schéma du groupe motopompe à engrenages PE 1

Le groupe moto pompe à engrenages 2 (PE 2)

Le groupe moto pompe PE 2 (figure 5.5) est un groupe moto pompe Coreau®, référencé sous l'appellation CORANE® HP 20 R. Il a été conçu pour véhiculer le PEG au travers du mélangeur statique. Il est composé :

- d'une pompe à engrenages spécifique aux fluides très peu visqueux utilisés à des hautes températures et hautes pressions. Elle est constituée d'un corps à double enveloppe de réchauffage en acier inoxydable, de roues dentées et de paliers en acier au chrome, molybdène, traité rectifié et de paliers lisses en carbone. Le maintien en température du corps de pompe est assuré au moyen de la chaudière et du fluide caloporteur déjà existant sur l'installation.
- d'un système d'accouplement et de sa protection
- d'un variateur de vitesse à commande manuelle
- d'un planétaire qui permet de travailler sur une large gamme de débits
- d'un moteur électrique asynchrone triphasé, 230/400 V, 50 Hz, IP 55, 1500 min^{-1}, 1.5 kW

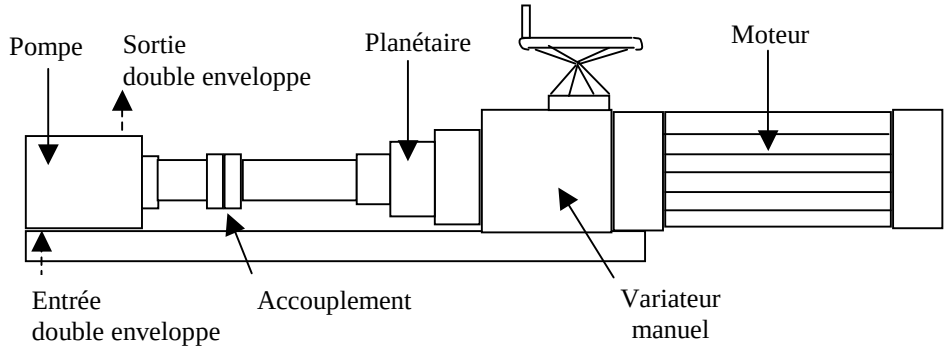


Figure 5.5 – Schéma du groupe motopompe à engrenages PE 2

La principale difficulté dans la conception de cette pompe a résidé dans l'association faible viscosité / hautes pressions / hautes températures. En effet, la pompe doit présenter un rendement volumétrique élevé de façon à éviter une dégradation du produit qui résulterait d'un temps de séjour trop important. Ceci implique que les jeux internes dans la pompe soient les plus faibles possibles du fait de la faible viscosité du PEG. Cependant, les hautes pressions et hautes températures nécessitent la prise en compte des phénomènes de dilatations et de

contraintes dans l'établissement des jeux internes de façon à éviter tous risques d'endommagements par frottements. Ceci implique des coefficients de sécurité plus importants que pour une pompe standard et une attention toute particulière dans le choix des matériaux de conception.

4.4.3 Acquisition des données, régulation et contrôle

Schéma de contrôle

La figure 5.6 présente le schéma fonctionnel du dispositif de mélange sur lequel figurent les capteurs de température et de pression.

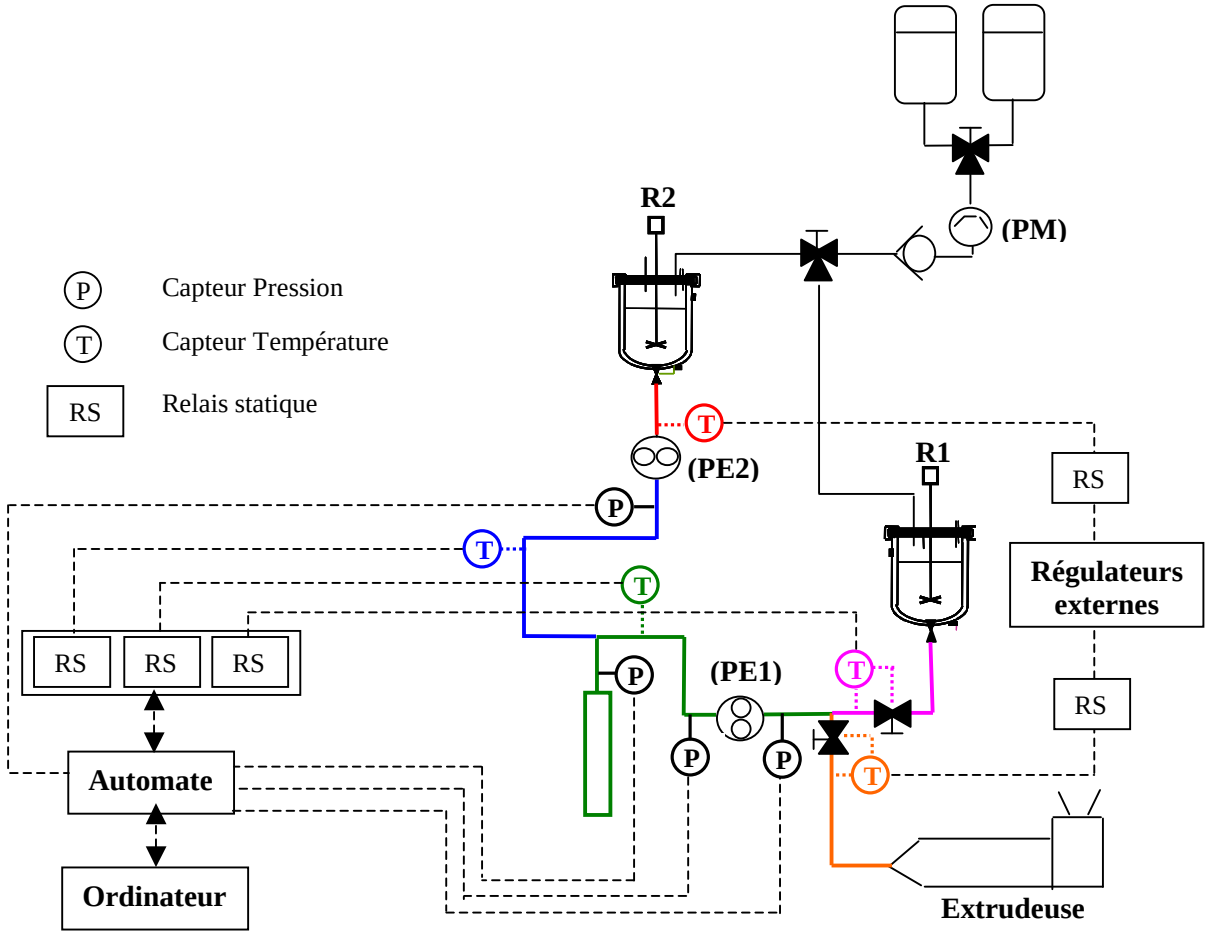


Figure 5.6 - Schéma de contrôle de la température et de la pression du dispositif de mélange

Contrôle de la température

La chauffe des tuyaux du dispositif de mélange est assurée au moyen de 5 cordons chauffants alimentés par des relais statiques :

- pour trois d'entre eux, la température est mesurée au moyen de sondes Pt 100. Celles-ci sont placées entre le cordon et la conduite, sauf dans le cas du cordon utilisé pour le mélangeur statique, pour lequel la sonde est placée directement dans la masse de la conduite. Le pilotage est assuré au moyen de l'automate

qui permet de réguler la puissance à fournir aux différents relais statiques suivant la température désirée.

- pour les deux autres cordons, faute d'entrées analogiques disponibles, une régulation par l'automate aurait nécessité l'ajout d'un module supplémentaire. Ceci aurait conduit à une diminution de la fréquence d'échantillonnage de l'acquisition des données par l'automate et à un coût supplémentaire. Pour ces deux cordons, la température a donc été mesurée à l'aide de deux thermocouples de type K, placés entre le cordon et la conduite, et le pilotage des deux relais statiques a été effectué au moyen de régulateurs externes.

Les cordons chauffants ont été fournis par Fischer Bioblock Scientific. Il s'agit de rubans chauffants haute protection utilisable jusqu'à 450°C, dont la puissance de chauffe dépend de leur longueur (environ 250 $W.m^{-1}$). Ces cordons sont représentés sur la figure 5.6 par une couleur différente.

De façon à compenser la différence d'inertie thermique entre les deux vannes à boisseau sphérique du circuit de mélange et les tuyaux (due à la différence de masses respectives), des cordons de puissances supérieures ont été utilisés pour le chauffage des vannes. Il s'agit de résistances formables à froid, fournies par la société Acim Jouanin et présentant une puissance linéaire de l'ordre de 800 $W.m^{-1}$. Ces résistances sont régulées à partir des thermocouples placés sur les tuyaux (voir figure 5.6).

Les têtes des deux pompes à engrenages sont chauffées par l'intermédiaire de leurs doubles enveloppes, alimentées par le fluide caloporteur de la chaudière. La pompe PE 1 est reliée à la boucle secondaire qui alimente le réacteur R1 et la pompe PE 2 est reliée à la celle qui alimente le réacteur R2.

Initialement, la chaudière était équipée d'une puissance de chauffe de 21,6 kW, suffisante pour réaliser la synthèse du polyamide 66 dans le réacteur R1 mais limitante pour l'élaboration de deux polycondensations en simultané sur les deux réacteurs de l'installation.[68]

En prévision de l'utilisation simultanée des deux réacteurs, dans le cadre de l'élaboration des mélanges PA 66 / PEG, et de la chauffe des têtes de pompes PE 1 et PE 2 par le fluide caloporteur, la chaudière a été équipée de trois nouveaux thermorégulateurs, ce qui permettra d'atteindre la puissance maximale de 32.4 kW.

Contrôle de la pression

Afin de permettre un contrôle de la pression, différents points du dispositif de mélange ont été équipés de transmetteurs de pression piezzo résistifs (modèle PA 25 HTC - Serv' Instrument). Ces capteurs envoient un signal de 4 à 20 mA à l'automate, qui le convertit en nombre réel. La plage de mesures de ces transmetteurs est de 0 à 100 bars relatifs avec une précision de ± 0.5 bars.

Ces capteurs doivent notamment permettre de protéger les deux pompes à engrenages en coupant leur alimentation en cas de surpression au refoulement (P > 100 bars). Elles doivent également permettre de recueillir des données afin de mieux appréhender le fonctionnement du pilote.

Du fait de leur sensibilité, ces capteurs présentent un diamètre de membrane important par rapport au diamètre des conduites, ce qui empêche de les placer affleurants au tube. Il a donc été nécessaire de réaliser un raccord de réduction entre chaque transmetteur et les conduites. Au cours des premiers tests de fonctionnement du dispositif, il est apparu que les capteurs n'enregistraient aucune variation de pression. Ceci peut s'expliquer par une solidification des polymères au niveau des raccords de réduction calorifugés, mais non tracés. Des colliers chauffants ont donc été adaptés sur les réductions afin de solutionner ce problème. Ceux-ci ont été fournis par la société Acim Jouanin et présentent un diamètre de 30 mm avec une puissance de chauffe de 185 W.

Nouveaux aménagements

Le programme (Step 7) a été modifié de façon à permettre de gérer l'ensemble de ces nouvelles données.

Du fait du surplus de matériel nécessaire au pilotage de l'installation, il a fallu regrouper les organes de pilotage de l'ancienne installation avec ceux du nouveau dispositif. Ceci a consisté en la mise en place d'une nouvelle armoire électrique contenant la totalité des organes de commandes et de protection de l'installation : disjoncteurs magnétothermiques des 5 pompes du pilote, portes fusibles pour chaque cordon chauffant, disjoncteur de protection de tête afin de couper l'alimentation électrique de l'ensemble de l'installation sauf celle de la chaudière.

4.4.4 Nettoyage de l'installation

Le nettoyage du dispositif pilote, après l'élaboration des mélanges (PA / PEG), consiste en :

- un nettoyage mécanique du circuit de mélange (pompe PE 1 et mélangeur statique)

A la fin de l'opération de mélange, le réacteur R1 est isolé du reste du circuit par l'intermédiaire de la vanne à boisseau sphérique placée en sortie. Le circuit de mélange peut alors être nettoyé à l'aide de l'extrudeuse, alimentée en EPM. Au cours de cette étape, les températures du circuit de mélange et de l'extrudeuse sont diminuées progressivement de 280-275°C à 220°C. La température de la pompe PE 1 est alors imposée par le réacteur R1 (double enveloppe de la pompe raccordée à la double enveloppe du réacteur).

A la fin de l'opération de nettoyage, le circuit de mélange contient donc de l'EPM. Pour chaque nouvel essai, il sera donc nécessaire d'évacuer ce polymère. Les principales étapes de cette opération, qui seront effectuées au cours de la synthèse du PA 66, sont résumées ci dessous :

- de l'EPM est envoyé dans le circuit de mélange à 220°C et la température est montée progressivement à 240°C
- du polyamide 6 est alors envoyé dans le circuit de mélange
- la température du circuit est progressivement augmentée jusqu'à 275-280°C
- du polyamide 66 est alors envoyé dans le circuit de mélange à 275-280°C

- un nettoyage chimique du réacteur R1

Parallèlement au nettoyage du circuit de mélange, le réacteur R1 peut être nettoyé par deux lavages à l'éthylène glycol (vers 275-250°C) suivis de deux rinçages à l'eau (vers 200°C). Le

lavage à l'éthylène glycol permet de dégrader à haute température les groupements amide du polyamide, entraînant ainsi une coupure des chaînes. Les rinçages à l'eau permettent d'éliminer les dernières traces de polyamide dégradé et d'éthylène glycol.

L'introduction de l'éthylène glycol et de l'eau dans les réacteurs sera réalisée à l'aide d'une pompe à membrane (débit fourni : 57L.h^{-1}), alimentée en fluides par deux récipients gradués. Une vanne trois voies permet de choisir le fluide qui alimentera la pompe et une autre vanne trois voies, placée en sortie de pompe, permettra de choisir vers quel réacteur est envoyé celui-ci.

Une fois, le nettoyage du circuit de mélange terminé, la sortie du réacteur R1 est désolidarisée du reste du circuit, au niveau du point de démontage (cf. figure 5.3). Au cours des différents lavages, la vanne de fond du réacteur est maintenue ouverte de façon à permettre son nettoyage. Un bouchon pourra être également placé sur la vanne à boisseau sphérique en sortie de réacteur afin de permettre son nettoyage. Les glycolyses et les hydrolyses du réacteur R1 seront coulées, au moyen d'une canne placée sur la vanne de sortie vers un bac de récupération en inox, un flexible permettant d'orienter la conduite en sortie de réacteur vers le bac de récupération.

- un nettoyage à l'eau du réacteur R2

Une fois, le nettoyage du circuit de mélange terminé, la sortie du réacteur R2 est désolidarisée du reste du circuit, au niveau du point de démontage (cf. figure 5.3) et le réacteur est nettoyé avec de l'eau vers 100°C.

Un autre protocole avait également été initialement envisagé : il consistait à nettoyer chimiquement l'ensemble de l'installation. Cette procédure a été écartée du fait des possibles endommagements des pompes liés aux risques de vaporisation de l'éthylène glycol et de l'eau dans les conditions du nettoyage.

4.5 Protocole général retenu pour la réalisation des essais

La conduite d'un essai pour disperser du PEG dans du PA 66 comporte trois étapes :

- la synthèse du polyamide avec en parallèle la fusion du PEG et le nettoyage du circuit de mélange
- l'élaboration des mélanges au moyen du mélangeur statique
- le nettoyage de l'installation.

Chacune des ces étapes nécessite un certain nombre d'opérations dont l'enchaînement est détaillé en annexe E.

4.6 Réalisation

Les modifications apportées à l'installation pilote ont été réalisées en collaboration avec Pascal Beaurain et Patrick Louis, membres de l'atelier de mécanique du LSGC et Richard Lainé, membre du service d'électronique et de micro-informatique. La figure 5.7 donne un aperçu de l'installation complète, équipée avec le dispositif de mélange, pour élaborer des mélanges PA 66 / PEG.

Pascal Beaurain et Patrick Louis se sont chargés de toutes les modifications mécaniques de l'installation : réalisation de toute la tuyauterie, intégration des nouveaux composants au sein de l'installation existante, fabrication de supports pour les pompes, etc...

Richard Lainé s'est occupé de la partie régulation / commande du procédé : connexion électrique de tous les nouveaux capteurs à l'automate, modification des programmes existants afin d'y intégrer les nouvelles données du procédé, mise en place d'une armoire électrique principale.

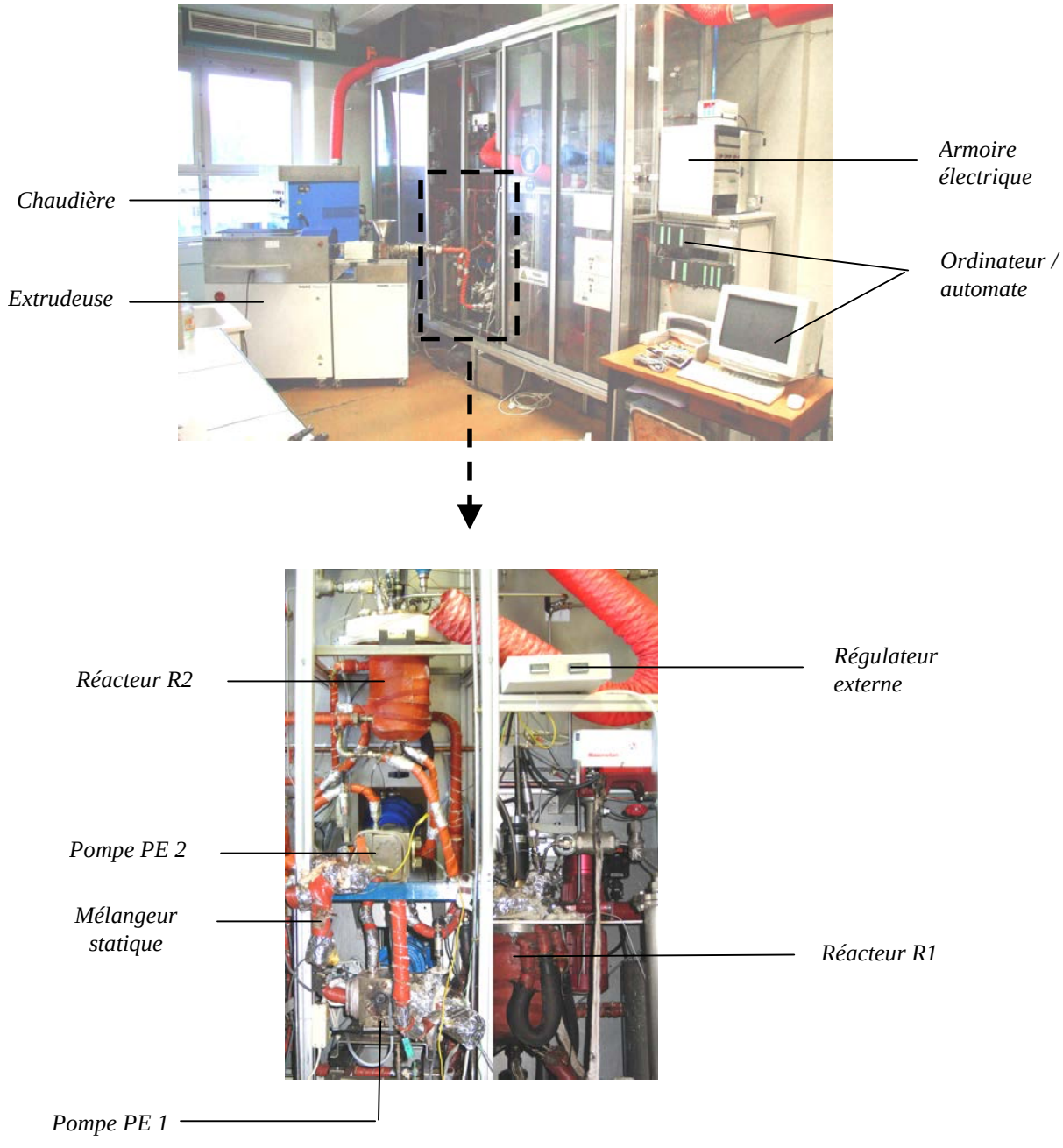


Figure 5.7 – Photo du dispositif pour l'élaboration des mélanges PA 66 / PEG

5. PROCEDE D'ELABORATION DES MELANGES PA 66 / EPM EN PRESENCE DE PP-g-AM

5.1 Objectifs

Dans cette partie de l'étude, l'objectif est de transposer le procédé développé pour le système PA 66 / PEG au système PA 66 / EPM / PP-g-AM. La principale différence entre ces deux systèmes est liée aux viscosités des polymères incorporés au PA 66 : la viscosité du PEG est beaucoup plus faible que celle du polyamide alors que dans le second cas, les viscosités des composants du mélange sont du même ordre de grandeur. Il s'agit donc d'adapter l'installation pilote au nouveau système en tenant compte de cette différence.

5.2 Configuration de travail

Le réacteur R1 est utilisé pour synthétiser le polyamide 66 tandis que l'EPM, additivé selon les cas avec du PP-g-AM, est fondu au moyen de l'extrudeuse contrarotative.

La pompe PE1 permet d'alimenter le mélangeur statique à partir du réacteur R1.

En principe, l'extrudeuse est capable de fournir un débit de 10 kg/h avec une pression de 700 bars: elle est donc théoriquement capable d'alimenter le mélangeur statique en EPM fondu avec une pression suffisante. Cependant, des fluctuations de débits sont souvent observées avec ce type d'appareils et la pression maximale fournie varie souvent d'un produit à l'autre. Pour plus de prudence, il convient donc d'insérer une nouvelle pompe COEXTRUDE entre l'extrudeuse et le mélangeur statique.

Dans cette configuration, l'opération de nettoyage reste aisée dans sa mise en œuvre : le nettoyage de R1 se fait par glycolyses et hydrolyses successives tandis que le nettoyage du circuit de mélange se fait de manière indépendante comme dans le cas du système PA / PEG.

Initialement, il avait été envisagé d'utiliser les deux réacteurs pour alimenter le mélangeur statique en EPM et en PA 66. Cette option a été écartée car elle posait des problèmes dans sa mise en œuvre (modifications importantes notamment du système d'agitation du réacteur R2) et des difficultés liées au nettoyage.

5.3 Description du dispositif complet

5.3.1 Schéma fonctionnel

La figure 5.8 présente le schéma du dispositif complet utilisé pour élaborer les mélanges PA 66 / EPM / PA-g-AM. Les modifications, apportées par rapport au dispositif utilisé pour le système PA 66 / PEG, sont portées en rouge.

Les trois nouvelles vannes sont des vannes à boisseau sphérique Swagelok dont les caractéristiques ont déjà été présentées dans le tableau 5.1.

La pompe PE3 est une pompe à engrenages dont les caractéristiques seront rappelées plus loin.

C	Chaudière	R1	Réacteur 1
PM	Pompe à membrane	R2	Réacteur 2
PE1	Pompe à engrenages 1	Pp	Pompe primaire
PE3	Pompe à engrenages 3	Ps	Pompe secondaire
E	Echangeur		Clapet anti-retour

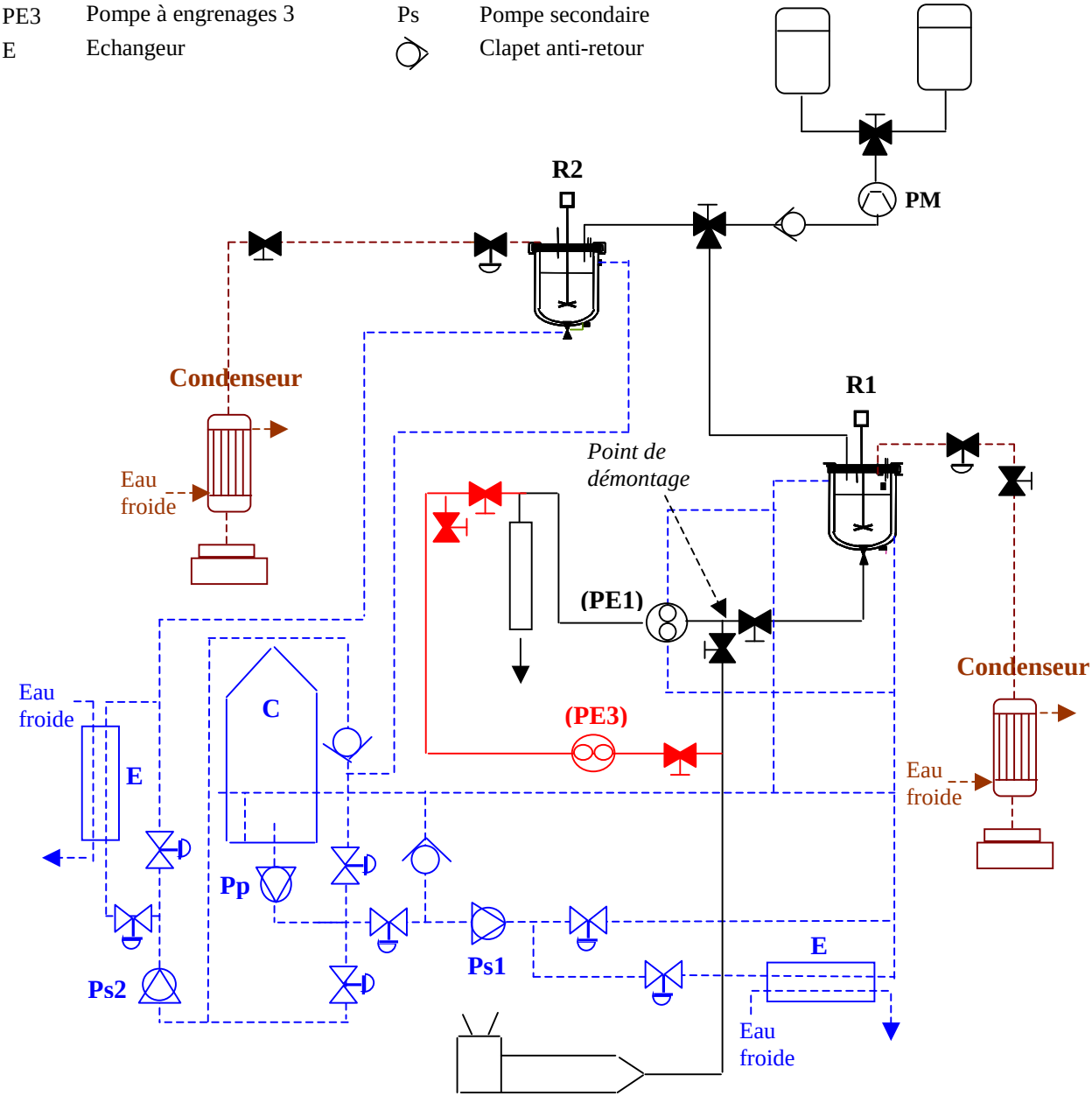


Figure 5.8 – Schéma fonctionnel de l'installation conçue pour le système PA 66 / EPM

5.3.2 Mélangeurs statiques

Le passage du système PA 66 / PEG au système PA 66 / EPM / PP-g-AM nous amène à nous intéresser aux nouvelles conditions opératoires (débits, perte de charges, etc. …) que nous serons susceptibles de rencontrer dans le mélangeur statique SMX DN 12.

Choix des débits

Comme pour le précédent système, le débit volumique de polyamide a été considéré entre 40 à 70 mL/mn (soit compte tenu de la masse volumique du polyamide à 275°C, un débit massique globalement compris entre 40 et 70 g/mn).

La proportion de phase PP (EPM + PP-g-AM) dans les mélanges a été fixée entre 0 à 40 %-wt. Le débit massique de phase PP sera donc compris entre 0 et 46.7 g/mn. Le débit massique total sera donc globalement compris entre 40 et 117 g/mn.

En supposant, en première approximation, que la loi de mélange est idéale, le volume massique du mélange, $v_{mélange}$, est égal à la somme de chacun des volumes massiques pondérés par la fraction massique :

$$v_{mélange} = x_{PA} v_{PA} + x_{PP} v_{PP} \qquad \textbf{(5.10)}$$

où x_{PA}, x_{PP} sont respectivement les fractions massiques du PA 66 et de la phase PP et v_{PA}, v_{PP} les volumes massiques respectifs du PA 66 et de la phase PP

Le volume massique de la phase PP peut être, en première approximation, considéré égal à celui de l'EPM. Le débit volumique peut être alors calculé par le produit du débit massique total par le volume massique du mélange. En conséquence, le débit volumique total sera globalement compris entre 40 et 133 mL/mn, ce qui correspond à une gamme de cisaillement comprise entre 28 s^{-1} et 90 s^{-1}.

Calcul des pertes de charges

Les calculs de la perte de charge sont menés de façon identique à ceux déjà réalisés pour le système PA / PEG, sauf que cette fois, le débit total des deux produits (PA 66 + EPM) doit être considéré dans le calcul du fait des viscosités similaires des deux flux. De plus, c'est la viscosité du mélange qui sera maintenant utilisé dans le calcul. Celle-ci a été calculée pour un cisaillement de 10 s^{-1} à partir de la formule suivante:

$$\eta_b = \phi_{PA66} \eta_{PA66} + \phi_{PP} \eta_{PP} \qquad \textbf{(5.11)}$$

La phase PP étant constituée essentiellement de copolymère (taux de PP-g-AM dans cette phase inférieure à 10 %-wt), la viscosité de celle ci a été confondue avec celle du copolymère.

Le tableau 5.4 présente les valeurs des pertes de charges obtenues dans le mélangeur SMX DN12 pour un débit volumique total de 133 mL/mn, conditions pour lesquelles le maximum de perte de charge sera obtenu. Une marge de sécurité de 20% a été appliquée sur les pertes de charges calculées.

Débit PA (mL/mn)	40 %-wt (EPM + PP-g-AM)	Nombre d'éléments	Perte de charge avec une marge de sécurité de 20 % (bar)
70	0.4	10	42.5
		20	85

Tableau 5.4 – Pertes de charges pour différentes configurations

La nouvelle vanne placée à l'entrée du mélangeur (figure 5.8) limite la pression à 68.9 bars en tête de mélangeur. Au vu de ces considérations et compte tenu des résultats obtenus dans le tableau 5.4, il apparaît que le mélangeur Sulzer SMX DN 12 - 10 éléments - permettra de travailler avec le système PA / EPM pour les conditions de débits souhaités. Pour le mélangeur Sulzer SMX DN 12 – 20 éléments -, les pertes de charges calculées par la société Sulzer étant généralement 25 à 40 % plus importante que celle obtenue à partir des corrélations de la littérature, il n'est pas certain que toutes les conditions opératoires puissent être étudiés avec ce nombre d'éléments.

5.3.3 Pompe

Choix du type de pompes

Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, nous avons choisi d'utiliser une pompe à engrenages (noté PE 3 dans la suite) pour alimenter le mélangeur statique en EPM additivé de PP-g-AM. Le cahier des charges de cette nouvelle pompe a été fixé à l'identique de ceux des pompes PE 1et PE 2 à savoir :

- température maximale d'utilisation = 300°C
- pression maximale au refoulement = 100 bars

La principale différence réside dans le mode de chauffage. En effet, au cours de la phase de conception, il avait été décidé de ne pas déplacer la pompe PE 2 utilisée au cours de la précédente étude. Faute de place au niveau du pilote, la nouvelle pompe à engrenages devait donc être placée en dehors du châssis. En conséquence et pour des raisons de sécurité, une double enveloppe alimentée par le circuit d'huile de l'installation ne pouvait être alors envisagée : il avait donc été décidé que la pompe PE 3 serait chauffée électriquement.

Finalement, au cours du montage, la pompe PE 3 a été intégrée à l'intérieur du châssis en lieu et place de la pompe PE 2.

Le groupe moto pompe à engrenages 3 (PE 3)

Le groupe moto pompe PE 3 (figure 5.9) est un groupe moto pompe Coreau®, de type COREXTRUDE® HP20 R. Il est utilisé pour véhiculer l'EPM additivé de PP-g-AM au travers du mélangeur statique. Il se compose :

- d'une pompe à engrenages standard, constituée d'un corps en acier au chrome, traité, de roues dentées et de paliers en acier au chrome, molybdène, traités. L'étanchéité est réalisée au moyen de tresses en téflon. Le maintien en température est assuré au moyen de quatre cartouches chauffantes, d'une puissance de 500 W chacune et régulées au moyen d'un capteur de température placé dans le corps de pompe.

- d'un système d'accouplement et de sa protection
- d'un variateur réducteur de vitesse à commande manuelle
- d'un planétaire qui permet de travailler sur une large gamme de débits et protège le moteur en autorisant des couples importants à basse vitesse (i.e faible débit avec pression au refoulement importante).
- d'un moteur électrique asynchrone triphasé, 230/400 V, 50 Hz, IP 55, 1500 min^{-1}, 1.5 kW

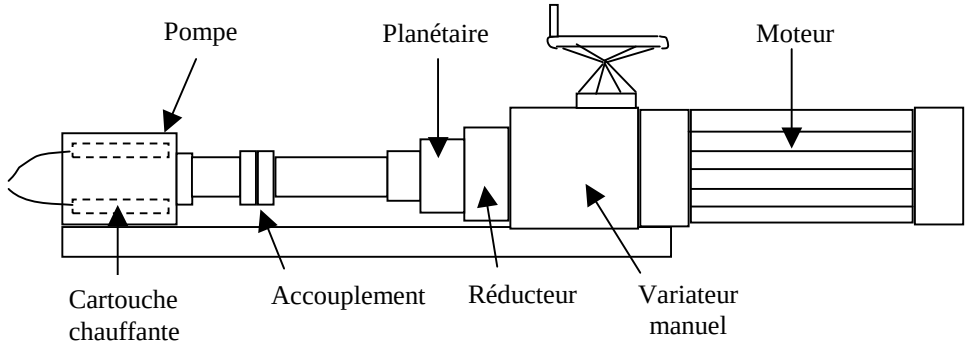


Figure 5.9 – Schéma du groupe motopompe à engrenages PE 3

5.3.4 Acquisition des données, régulation et contrôle

La figure 5.10 présente le schéma fonctionnel du dispositif de mélange sur lequel figurent les capteurs de température et de pression.

Les conduites du dispositif de mélange sont chauffées de la même manière que dans le précédent montage (système PA 66 / PEG), à l'aide de 4 rubans chauffants haute protection de chez Fischer Bioblock Scientific, alimentés par des relais statiques. Pour trois d'entre eux, la température est mesurée au moyen de sondes Pt 100 et la régulation est commandée par l'automate. Pour le dernier, la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K et le pilotage des deux relais statiques est effectué au moyen d'un régulateur externe.

Les vannes du circuit de mélange sont chauffées comme dans le montage précédent, à l'aide de résistances formables à froid, fournies par la société Acim Jouanin. Trois d'entre elles sont régulées à partir des thermocouples placés sur les tuyaux, les deux autres (vannes en tête du mélangeur statique), l'étant simultanément par un thermocouple de type K, placé entre la résistance et l'une des deux vannes.

La tête de la pompe à engrenages PE 1 est chauffée par l'intermédiaire de sa double enveloppe, reliée à la boucle secondaire qui alimente le réacteur R1. La tête de la pompe à engrenages PE 3 est chauffée par l'intermédiaire de ses cartouches chauffantes. La température est mesurée à l'aide du thermocouple de type K, placé dans la masse de la pompe et le pilotage du relais statique, alimentant les cartouches, est effectué au moyen d'un régulateur externe.

Le contrôle des pressions, en différents points du circuit, est mené de façon identique au montage précédent.

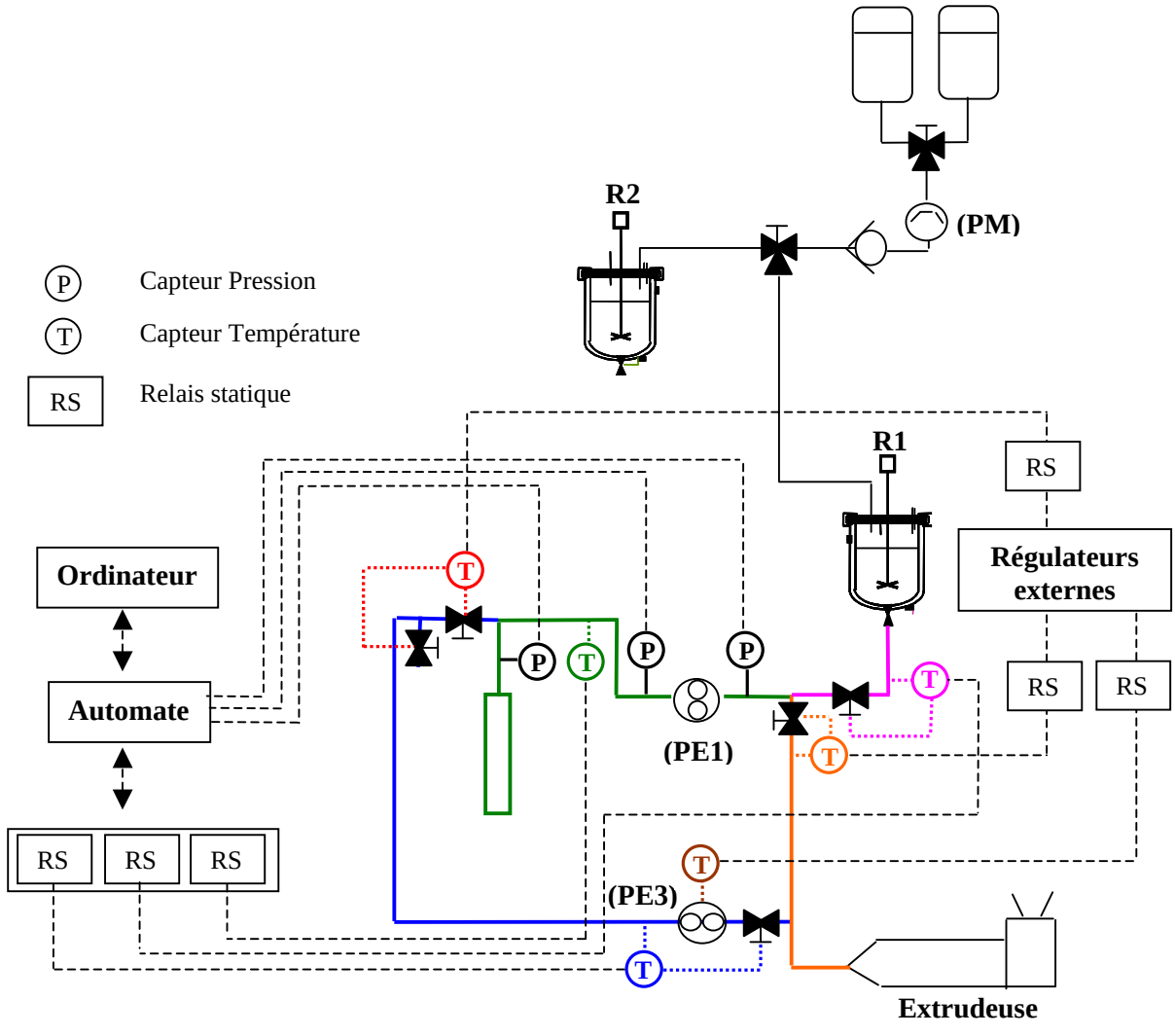


Figure 5.10 - Schéma de contrôle de la température et de la pression du dispositif de mélange

5.4 Protocole

Comme pour le système PA 66 / PEG, la conduite d'un essai comporte trois grandes étapes :

- la synthèse du polyamide avec en parallèle le nettoyage du circuit de mélange et du circuit EPM
- l'élaboration des mélanges au moyen du mélangeur statique
- le nettoyage de l'installation.

Le protocole complet est décrit en détail dans l'annexe F.

5.5 Réalisation

La figure 5.11 donne un aperçu de l'installation complète utilisée au cours de l'élaboration des mélanges PA 66 / EPM / PP-g-AM.

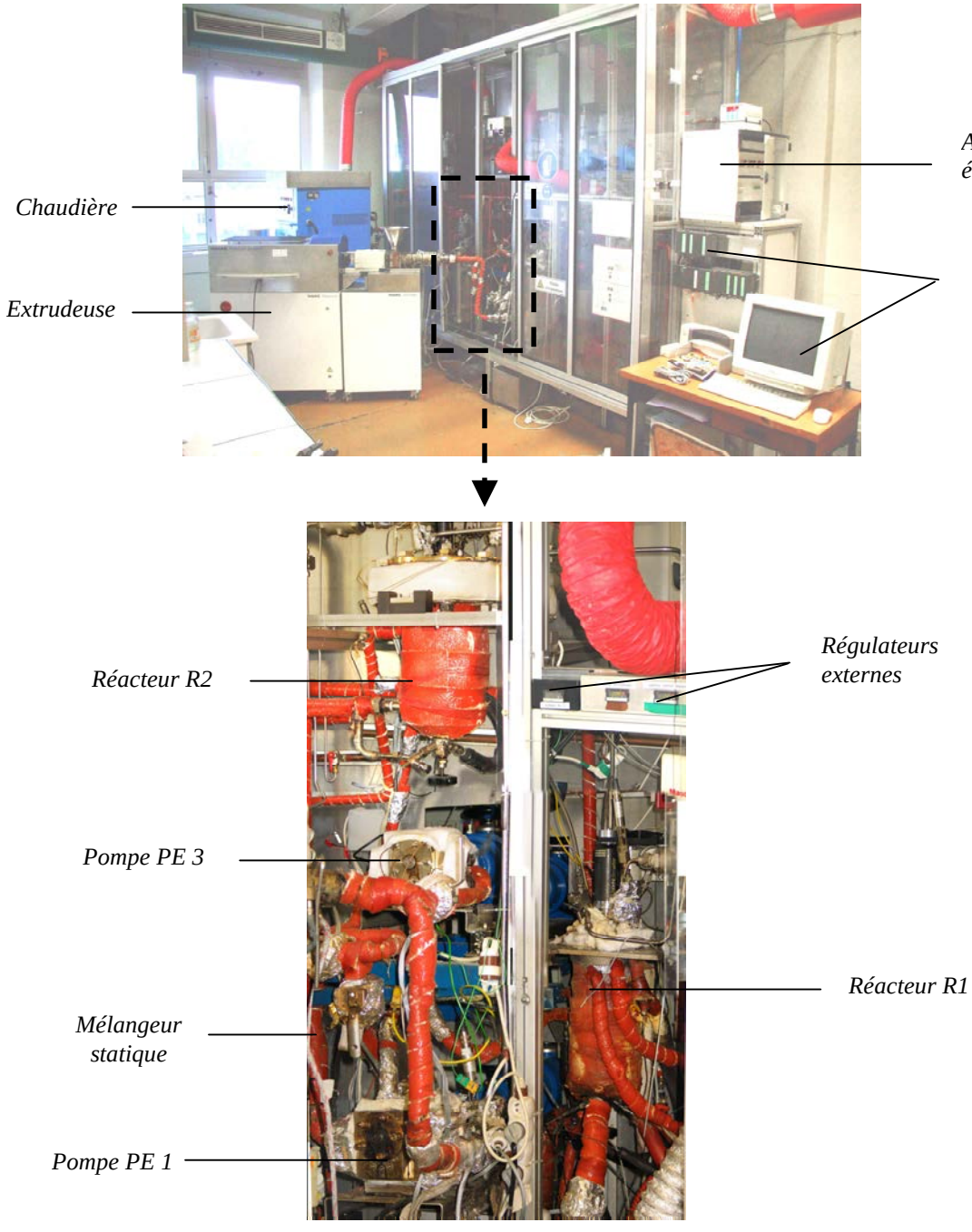


Figure 5.11 – Photo du dispositif pour l'élaboration des mélanges PA 66 / EPM

6. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter la démarche que nous avons adopté pour concevoir un dispositif de mélange, reposant sur la technologie des mélangeurs statiques, et incorporer ce dernier au sein d'un pilote de polycondensation déjà existant.

Cette étude, qui a constitué une partie importante de ces trois années de thèse, nous a permis de sélectionner une configuration de travail susceptible de permettre l'élaboration de mélanges PA 66 / PEG, et sous réserve de quelques infimes modifications, celle de mélanges PA 66 / EPM / PP-g-AM. Ce chapitre a également permis la mise en place d'une procédure expérimentale allant de la synthèse du polyamide 66 au nettoyage complet de l'installation.

Il convient maintenant d'éprouver le fonctionnement de l'installation complète, ce qui sera réalisé dans la première partie du chapitre 6.

CHAPITRE 6

Etude du procédé

1. INTRODUCTION 173

2. ANALYSE DU FONCTIONNEMENT DU PROCEDE 173

2.1 Synthèse du polyamide 66 173
2.1.1 Mise en place de nouveaux réglages PID 173
2.1.2 Reproductibilité des synthèses 175

2.2 Etalonnages des pompes 175
2.2.1 Pompe à engrenages PE 1 175
2.2.2 Pompe à engrenages PE 2 176
2.2.3 Pompe à engrenages PE 3 178

2.3 Conclusions 178

3. ETUDE DU PROCEDE D' ELABORATION DES MELANGES PA 66 / EPM 179

3.1 Stratégie expérimentale 179
3.1.1 Conditions opératoires 179
3.1.2 Analyse de la composition 179

3.2 Etude de la morphologie des mélanges générés 181
3.2.1 Mélanges sans compatibilisant 181
3.2.2 Mélanges compatibilisés 183

3.3 Comparaison avec les mélanges élaborés à l'aide du malaxeur Haake 190
3.3.1 Mélanges sans compatibilisant 190
3.3.2 Mélanges compatibilisés 190

4. CONCLUSION 193

1. INTRODUCTION

Après la conception et la réalisation du dispositif pilote (cf. chapitre 5), il a fallu procéder à son étude expérimentale. Dans ce cadre, nous aborderons d'abord dans ce chapitre les points essentiels, relatifs au fonctionnement du dispositif expérimental, en particulier :

- la vérification du bon déroulement des synthèses de polyamide 66, rendue nécessaire par les modifications apportées à l'installation pilote
- l'analyse du comportement des trois pompes à engrenages

L'étude sera ensuite orientée vers l'analyse et l'évolution de la morphologie des mélanges PA 66 / EPM en fonction des différentes conditions opératoires choisies. Elle visera, *in fine, à* comparer l'ensemble des résultats obtenus à ceux précédemment issus de l'utilisation du malaxeur Haake (chapitre 4).

2. ANALYSE DU FONCTIONNEMENT DU PROCEDE

2.1 Synthèse du polyamide 66

2.1.1 Mise en place de nouveaux réglages PID

Par rapport à la précédente étude[68], la chaudière a été équipée de trois nouveaux thermorégulateurs, conduisant à une puissance maximale de chauffe de 32.4 kW.

Ce changement a engendré une régulation de la température masse beaucoup moins précise pendant la phase de finition (figure 6.1), avec des oscillations importantes autour de la consigne de température établie à 271°C. Afin d'écarter tout risque de décarboxylation (dans le cas d'une température trop élevée) et d'éviter une solidification partielle du contenu du réacteur (en cas de température trop faible) nous avons été contraints :

- d'une part, d'ajuster les paramètres PID de la régulation masse de la double enveloppe (tableau 6.1)
- d'autre part, de limiter au cours de l'expérimentation, la température de la chaudière à 300°C

	Anciens Paramètres	**Nouveaux Paramètres**
P	0.55	1.025
I	280 s	300 s
D	70 s	110.72 s

Tableau 6.1 – Anciens et nouveaux paramètres PID pour la régulation masse de la double enveloppe

La figure 6.2 représente l'évolution de la température masse au cours d'une synthèse de polyamide 66 réalisée avec ces changements.

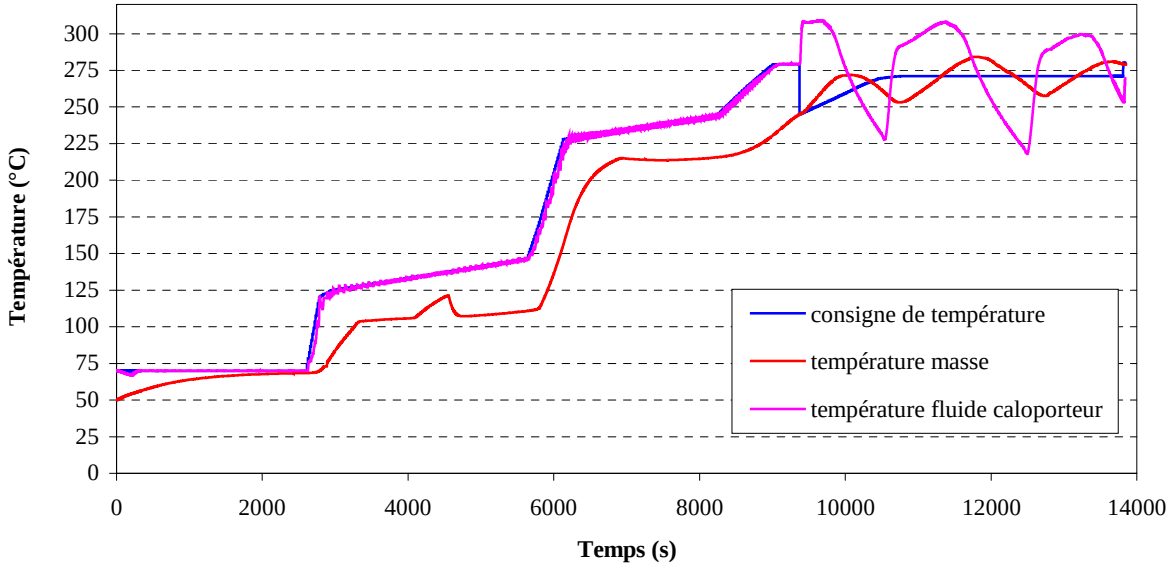


Figure 6.1– Exemple de la régulation de la température avec une puissance de chauffe de 32.8 kW et les anciens réglages PID

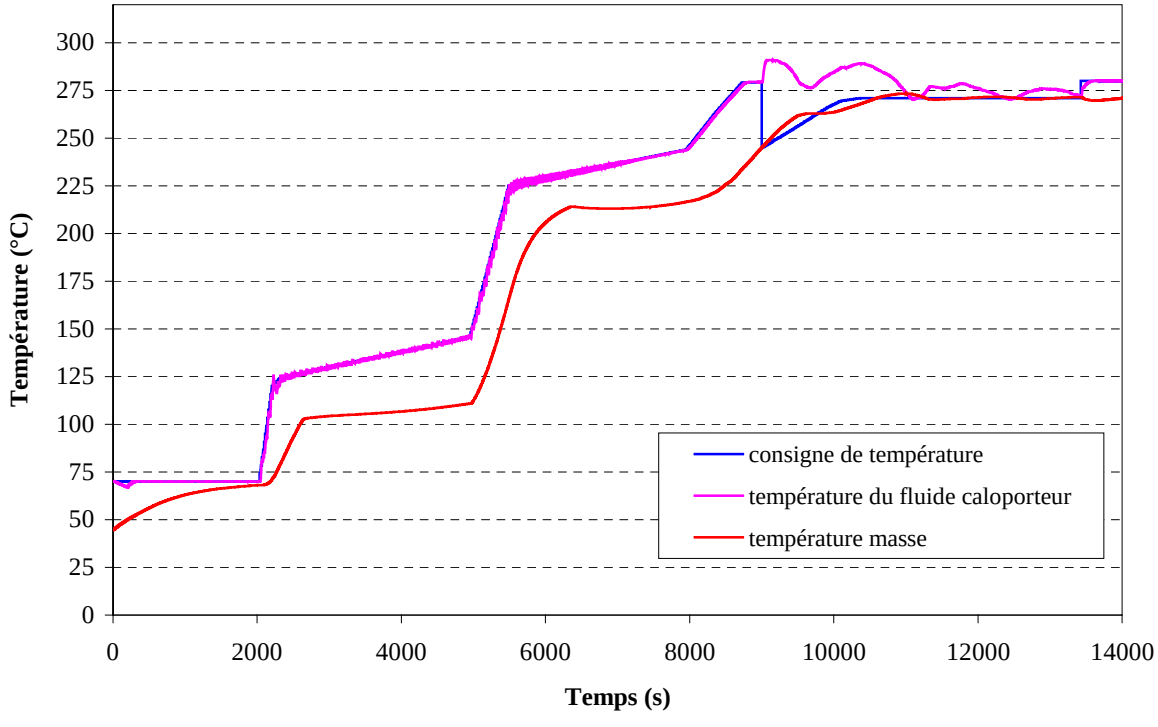


Figure 6.2 – Exemple de la régulation de la température avec une puissance de chauffe de 32.8 kW et les nouveaux réglages PID

2.1.2 Reproductibilité des synthèses

Afin de vérifier la constance de la fabrication du polyamide d'une synthèse à l'autre, des prélèvements ont été effectués en sortie du mélangeur statique, au cours des essais d'élaboration des mélanges PA / EPM, juste avant la phase d'incorporation de l'EPM.

Chaque échantillon de polyamide prélevé a ainsi été caractérisé par :

- son taux de cristallinité, Xc, en considérant $x_{PA} = 1$ dans la formule 2.8 du chapitre 2
- son indice de viscosité, IV

Les résultats de ces analyses (tableau 6.2) sont caractéristiques de la qualité du polyamide synthétisé.

Essais	**Xc**	**IV (mL/g)**
5082	Pas de prise d'échantillons	
5083	33.4	128.5
5084	31.3	130.7
5085	30.6	126.3
5086	33.6	130.3
5087	34.7	130
5088	32.3	124.6
5089	36.1	127.6
Moyenne	*33.1*	*128.3*

Tableau 6.2 – Caractéristiques des polyamides issus des différentes synthèses et utilisés dans l'élaboration des mélanges PA 66 / EPM

Il apparaît que les taux de cristallinité et les indices de viscosités varient peu d'une synthèse à l'autre : il y a donc reproductibilité de la qualité du polyamide synthétisé.

2.2 Etalonnages des pompes

2.2.1 Pompe à engrenages PE 1

La pompe PE 1 est utilisée pour convoyer le polyamide 66 vers le mélangeur statique. Selon le constructeur, son débit dépend essentiellement de la vitesse de rotation des engrenages, mais est peu influencé par la pression en aval.

Son étalonnage a été réalisé en utilisant le polyamide synthétisé dans le réacteur R1. La pression dans le réacteur et la température dans l'ensemble du circuit ont été respectivement fixées à 10 bars et 280°C. Les débits ont été mesurés, en sortie de mélangeur statique, par

empotage sur un intervalle de temps de 30 secondes. Pour chaque série d'essais (figure 6.3), des mesures ont été réalisées toutes les minutes.

Bien que la méthode d'empotage induise une erreur de mesure, les résultats montrent des fluctuations de débits importantes, pour une pression amont et une vitesse de rotation des engrenages fixées *(dans la troisième série par exemple, le débit est compris entre 52.6 et 75.4 g.mn^{-1} pour une valeur moyenne de 65.2 g.mn^{-1})*. L'origine de ce phénomène ne peut être établie avec certitude mais plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- la pompe présente un défaut de conception
- la pompe fonctionne dans des conditions limites. Habituellement, ce type d'appareil est plutôt utilisé dans des gammes de débits plus importantes, où par conséquent les fluctuations sont plus atténuées
- l'environnement de la pompe n'est pas parfaitement maîtrisé : il n'est pas à exclure que de petites différences de températures puissent exister entre certains points du circuit, modifiant alors le comportement rhéologique du polyamide

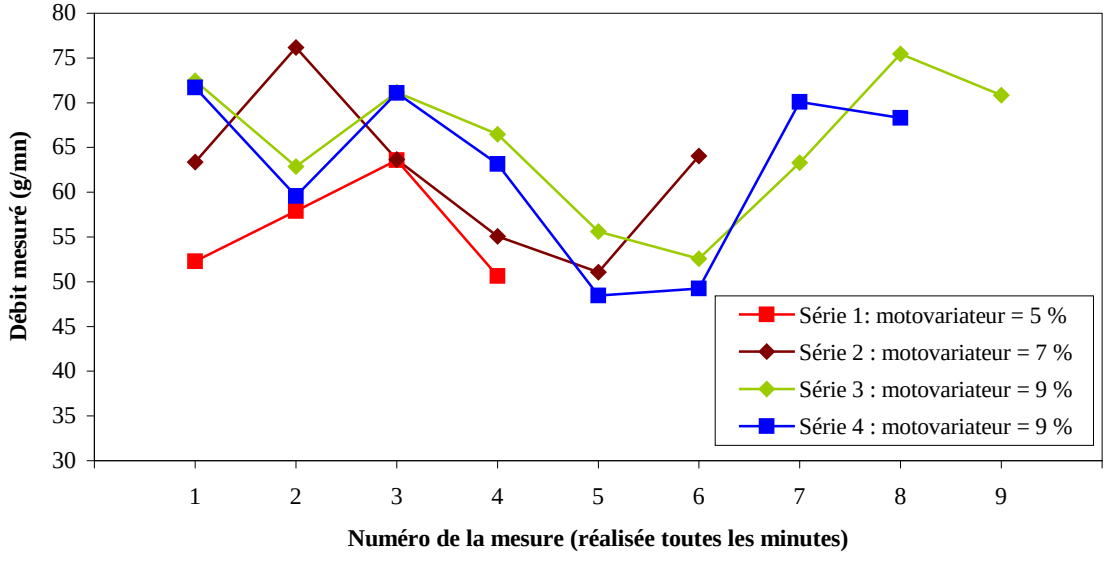


Figure 6.3 – Variabilité du débit délivré par la pompe PE 1, mesuré pour différentes vitesses de moteur

2.2.2 Pompe à engrenages PE 2

La pompe PE 2 est utilisée pour convoyer le PEG vers le mélangeur statique. Il s'agit d'une pompe fabriquée spécialement, dans le cadre de cette étude, pour les fluides très peu visqueux. D'après le constructeur, son débit dépend à la fois de la vitesse de rotation des engrenages et de la pression en aval.

Dans un premier temps, son fonctionnement a été appréhendé avec de l'eau à température ambiante, chargée dans le réacteur R2 où une pression d'azote est établie. Les débits ont été mesurés par empotage toutes les 30 secondes, en sortie de pompe où une vanne à pointeau permettait de réguler manuellement la pression en aval.

Pour permettre un meilleur amorçage de la pompe et éviter un mélange eau / air en sortie, le vide est réalisé dans les conduites en aval du réacteur et dans la pompe. La phase de mise en route consiste ensuite :

- à ouvrir la vanne de fond du réacteur R2
- à mettre en route la pompe PE 2
- à ouvrir enfin la vanne en sortie de la pompe

La figure 6.4 représente un exemple caractéristique de mesure du débit obtenu dans ces conditions.

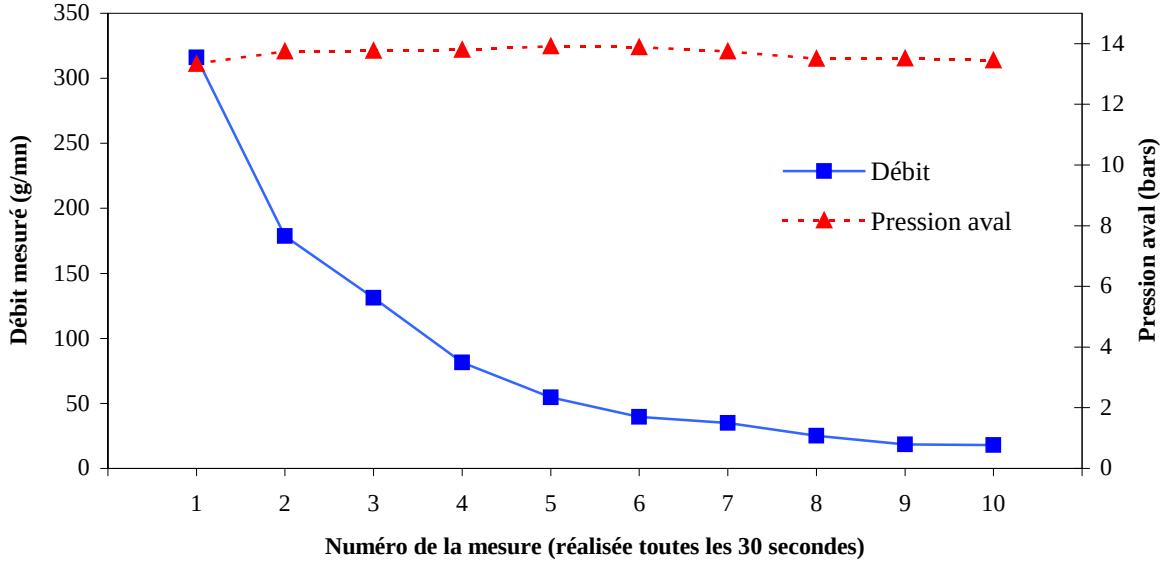


Figure 6.4 – Variation du débit délivré par la pompe PE 2, mesuré avec de l'eau, à température ambiante et pour un pourcentage de moto variateur de 50 %

Il apparaît que le débit décroît continuellement allant pratiquement à devenir nul. Au cours de l'essai, nous avons pu noter un échauffement du corps de pompe : une partie du fluide doit donc être recyclée dans le corps de pompe, ce qui crée cet échauffement, d'où une diminution de la viscosité. Cette réduction de viscosité entraîne alors un moins bon rendement ce qui peut être un début d'explication de la chute du débit.

Des essais similaires ont été réalisés avec du PEG pour des températures de 100 et 130°C. Au cours de la montée en température, plusieurs purges à l'azote ont été effectuées. Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, un vide a été réalisé dans le circuit en aval du réacteur R2. La pompe PE 2 a été calorifugée.

Le PEG présentant une viscosité plus importante que l'eau, on pouvait s'attendre à ce que la variation de la viscosité avec l'échauffement local présente une influence moins importante sur le rendement de la pompe. Malheureusement, il est apparu que le débit de PEG chutait beaucoup plus rapidement que dans le cas de l'eau, de manière si rapide qu'une mesure de débit n'était pas envisageable.

Des modifications (comme par exemple la géométrie des engrenages) ont été, et sont encore, à l'étude chez le constructeur afin de trouver une solution à ce problème.

La gamme de débits envisagée dans cette étude est probablement trop proche du débit de fuite interne de la pompe, ce qui expliquerait dans certains cas, l'obtention du débit nul. Il faut bien comprendre que cette pompe constituait un développement de technologie, alliant une faible viscosité à des températures et pressions élevées, ce qui nécessitait des jeux internes plus ou moins importants, en partie responsables de ces fuites internes.

2.2.3 Pompe à engrenages PE 3

La pompe PE 3 est utilisée pour convoyer l'EPM, additivé selon les cas de PP-g-AM, vers le mélangeur statique. Comme pour la pompe PE 1, le débit délivré dépend essentiellement de la vitesse de rotation des engrenages.

L'étalonnage de cette pompe a été réalisé à partir d'EPM fondu dans l'extrudeuse. La température du circuit a été portée à 280°C. Les débits ont été mesurés toutes les 90 secondes, en sortie de la pompe PE 3, par empotage sur un intervalle de temps de 60 secondes.

Les premiers essais ont montré que la gamme des vitesses de rotation des engrenages correspondante aux débits souhaités (entre 0 et 47 $g.mn^{-1}$) est très faible, ce qui ne permet pas d'établir un étalonnage précis. Néanmoins, le fonctionnement de la pompe a montré, que pour une vitesse de rotation des engrenages fixe, le débit fluctuait peu (figure 6.5).

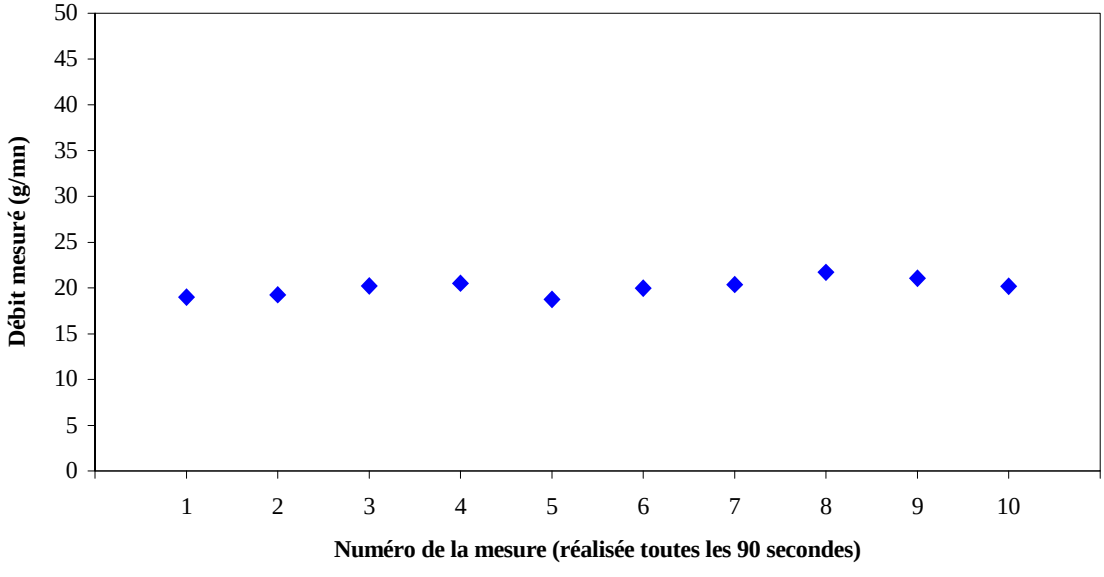


Figure 6.5 – Stabilité du débit délivré par la pompe PE 3, mesuré avec de l'EPM et pour une vitesse de rotation des engrenages fixée

2.3 Conclusions

Les premiers essais de fonctionnement de la pompe faible viscosité (pompe PE 2), ont montré que le débit chutait continuellement jusqu'à parfois s'annuler. Le procédé envisagé n'est donc pas adapté pour élaborer des mélanges PA 66 / PEG directement en sortie de polycondensation. Il a donc été décidé, en accord avec la société Rhodia, d'abandonner l'étude de ce système. En l'état actuel, le malaxeur et le microcompounder restent les dispositifs les mieux adoptés pour élaborer ce type de mélanges.

Les essais de fonctionnement des deux autres pompes ont montré que leur précision et leur réglage ne permettaient pas leur étalonnage.

3. ETUDE DU PROCEDE D' ELABORATION DES MELANGES PA 66 / EPM

Dans ce qui suit, nous présenterons tout d'abord la stratégie expérimentale mise en place pour l'étude des mélanges élaborés à l'aide du dispositif pilote.

Puis, nous analyserons les morphologies des mélanges obtenus :

- en l'absence,
- puis, en présence de compatibilisant

en les reliant, *lorsque cela sera possible*, aux conditions opératoires utilisées pour les élaborer.

Enfin, ces différents mélanges seront comparés à ceux obtenus précédemment à l'aide du malaxeur.

3.1 Stratégie expérimentale

3.1.1 Conditions opératoires

Notons d'abord que le fonctionnement difficilement contrôlable des pompes PE1 et PE3 n'a pas permis de définir un plan d'expériences permettant d'étudier séparément l'influence des différents paramètres opératoires sur la morphologie des mélanges.

Les débits du polyamide et de la phase PP (EPM + PP-g-AM) ne pouvant être ciblés préalablement, les mélanges ont donc été réalisés pour différentes vitesses de rotation des pompes et les conditions précises de leur élaboration ont été déterminées à posteriori.

Par ailleurs, d'autres facteurs varieront au cours des expériences :

- le nombre d'éléments du mélangeur statique: 10 ou 20 éléments SMX
- la proportion de PP-g-AM dans la phase PP : entre 0 et 15 %-wt

3.1.2 Analyse de la composition

Pour chaque essai, un jonc est prélevé à la sortie du mélangeur statique pendant 30 secondes, puis pesé afin d'en déduire le débit massique total. Trois méthodes ont alors été envisagées afin d'en estimer la composition :

- la première repose sur la connaissance du débit massique total, $\dot{M}_{total}$, en sortie de mélangeur statique et du débit massique de la phase PP, $\dot{M}_{PP}$. Le pourcentage massique de phase PP dans les mélanges, $\%_{PP}$, est alors être obtenu à l'aide de la relation :

$$\%_{PP} = 100 \times \frac{\dot{M}_{PP}}{\dot{M}_{total}} \qquad \textbf{(6.1)}$$

Un système de vannes permet notamment d'isoler, en cours d'essai, l'entrée du mélangeur statique de la sortie de la pompe PE 3, et de diriger le flux de la phase PP vers une dérivation d'où est effectuée la mesure du débit massique en phase PP.

- la deuxième repose sur la mesure par DSC de l'enthalpie de fusion du PA 66 dans les mélanges et sur l'estimation du taux de cristallinité du polyamide pur. Son principe a été énoncé et vérifié pour des mélanges élaborés à l'aide du malaxeur (cf. chapitre 4).
- la troisième consiste à peser un échantillon avant et après extraction de la matrice polyamide par de l'acide formique. Le pourcentage de phase PP dans les mélanges est alors estimé à l'aide de la relation :

$$\%_{PP} = 100 \times \frac{m_{éch,f}}{m_{éch,0}} \qquad \textbf{(6.2)}$$

où $m_{éch,0}$ et $m_{éch,f}$ sont les masses de l'échantillon respectivement avant et après extraction par de l'acide formique

Ces trois méthodes ont été comparées sur un essai réalisé sans compatibilisant et avec 10 éléments SMX (tableau 6.3).

Référence	$\dot{M}_{EPM}$	$\dot{M}_{total}$	**% PP**		
			Estimation par les débits	**Estimation par l'enthalpie de fusion du PA**	**Estimation par extraction du PA**
	(g/min)	(g/min)			
5082-1	22.8	62.6	36.4	26.9	26
5082-2	22.8	60.6	37.6	29	25.5
5082-3	22.8	69.2	32.9	21.5	22.3

Tableau 6.3 – Comparaison des trois méthodes d'estimation de la composition des mélanges

Remarques :

- pour la seconde méthode, la valeur du taux de cristallinité retenue (pour le polyamide pur) correspond à la moyenne des valeurs obtenues au cours des différentes synthèses qui figurent dans le tableau 6.2
- l'analyse complémentaire par DSC des trois échantillons extraits par l'acide formique à permis de conclure que la totalité du polyamide avait bien été dissoute

Les résultats montrent une très bonne concordance entre l'estimation réalisée à partir de l'enthalpie de fusion du polyamide et celle obtenue par extraction. En revanche, les pourcentages obtenus par la mesure des débits conduisent à des valeurs plus importantes.

Rappelons que la mesure du débit de PP a été réalisée grâce à une dérivation, sans passage dans le mélangeur statique. Or, au cours de l'élaboration des mélanges, le PP traverse le mélangeur statique ce qui induit une augmentation de la pression à la sortie de la pompe. Bien qu'il ait été spécifié précédemment que le débit dépendait essentiellement de la vitesse de rotation de la pompe, une augmentation importante de la pression en aval, peut conduire à une légère diminution de la puissance du moteur et donc à une diminution du débit correspondant. De plus, l'augmentation de la pression en sortie de pompe lamine de manière plus importante le fluide dans les jeux internes: la viscosité du fluide diminue donc, entraînant une augmentation des fuites internes.

Au regard de ces remarques, il n'est donc pas étonnant que la méthode des débits surestime la composition des mélanges, car on surestime vraisemblablement le débit en EPM. Cette méthode a donc été écartée.

Dans la suite des travaux, la méthode reposant sur la mesure de l'enthalpie a été préférée à la méthode d'extraction. En effet, il n'est pas certain que seul le polyamide ou sa totalité soit extrait des mélanges compatibilisés, notamment du fait des liaisons chimiques susceptibles de s'établir entre le polyamide et le compatibilisant. De plus, la manipulation de l'échantillon après extraction peut conduire à des pertes de produits, conduisant à en sous estimer légèrement la composition.
Il faut cependant bien garder à l'esprit que la mesure de l'enthalpie ne permet qu'une estimation de la composition. En effet, la précision de cette méthode a été évaluée à ± 3% (chapitre 4). De plus, elle suppose que les fluctuations du débit de polyamide ont peu d'influence sur la composition du jonc, autrement dit que celle-ci est uniforme. La réalisation de prélèvements sur de courtes durées (30 secondes) nous a amené à considérer que c'est bien le cas.

3.2 Etude de la morphologie des mélanges générés

3.2.1 Mélanges sans compatibilisant

Comme le montre le tableau 6.4, pour les conditions opératoires utilisées, les diamètres moyens en nombre des particules des mélanges non compatibilisés sont globalement compris entre 7 et 10 µm. Par ailleurs, ceux des essais 5082-1 et 5082-2, réalisés dans des conditions opératoires quasi-identiques, sont suffisamment proches et montrent clairement la reproductivité des expériences.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, le tableau 6.4 donne, pour chaque mélange, le cisaillement apparent (*calculé à partir de la formule 5.8 du chapitre 5*) et le temps de passage moyen, $t_{passage}$ *(estimé à partir de la formule 6.3)*

$$t_{passage} = \frac{\varepsilon V}{Q_{total}} \qquad \textbf{(6.3)}$$

où :

- ε est la fraction de vide du mélangeur (égale à 0.68 pour les mélangeurs utilisés dans ce travail). Elle représente la fraction de volume du tube qui n'est pas occupé par les éléments de mélange

- V est le volume du tube du mélangeur sans éléments de mélange
- Q_{total} est le débit volumique total, obtenu par le produit du débit massique total (mesuré en cours d'expérience) et du volume massique du mélange (obtenu à partir de la formule 5.10 du chapitre 5).

Etant donné notamment que l'écoulement dans un mélangeur SMX ne peut être assimilé à un simple écoulement piston[101], le temps de passage calculé ici ne représente qu'une estimation du temps de séjour moyen du fluide dans le mélangeur. Une partie de ce fluide séjourne probablement plus longtemps dans le mélangeur.

La figure 6.6 montre, d'autre part, que le nombre d'éléments du mélangeur statique a peu d'influence sur le diamètre moyen des particules des mélanges non compatibilisés. Par ailleurs, en l'absence de compatibilisant, la taille des particules augmente avec le taux de phase EPM, ce qui correspond au phénomène de coalescence.

Il faut cependant noter que, dans le cadre de ces travaux, l'effet de ces deux paramètres n'a pas pu être étudié indépendamment des autres facteurs.

Référence de l'essai	**Nombre d'éléments SMX**	$\dot{M}_{EPM}$	$\dot{M}_{total}$	**% EPM + PP-g-AM (a)**	$\dot{\gamma}$	$t_{passage}$	d_n
		($g.mn^{-1}$)	($g.mn^{-1}$)		(s^{-1})	(s)	(µm)
5082-1	10	22.8	62.6	26.9	46.8	9	9.8
5082-2	10	22.8	60.6	29	46.6	9	9.7
5082-3	10	22.8	69.2	21.5	50.8	8	7.1
5087-1	20	28.5	73.6	35.2	56.3	15	9.9
5087-2	20	28.5	102.6	20.8	75.2	11	7.9

Tableau 6.4 – Conditions opératoires et diamètres moyens en nombre des particules correspondants (mélanges non compatibilisés)

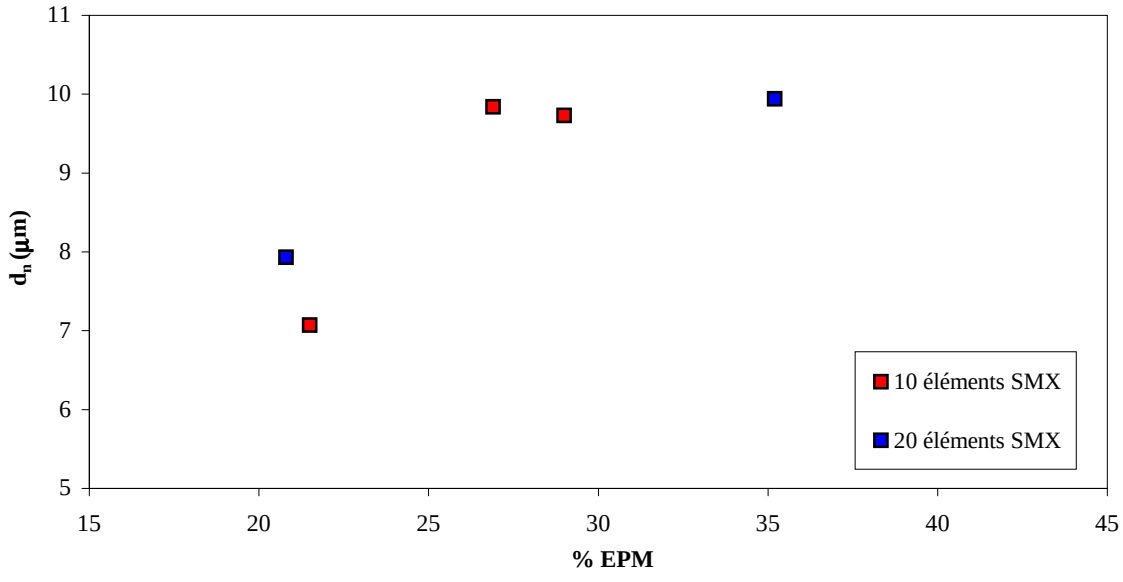


Figure 6.6 – Evolution du diamètre moyen en nombre des particules en fonction du pourcentage d'EPM (mélanges non compatibilisés élaborés à l'aide du dispositif pilote)

3.2.2 Mélanges compatibilisés

Dans le cas des mélanges compatibilisés avec le PP-g-AM, (tableau 6.5) les valeurs des diamètres moyens en nombre des particules sont nettement plus faibles que ceux obtenus au paragraphe précédent ce qui démontre bien le rôle du compatibilisant.

Référence de l'essai	**Nombre d'éléments SMX**	**$\%_{PP\text{-}g\text{-}AM}$**	**$\dot{M}_{EPM}$**	**$\dot{M}_{total}$**	**$\%_{EPM + PP\text{-}g\text{-}AM}$ (a)**	**$\dot{\gamma}$**	**$t_{passage}$**	**d_n**
			($g.mn^{-1}$)	($g.mn^{-1}$)		(s^{-1})	(s)	(µm)
5083-1	10	10	21	59.2	23.7	43.8	10	1.7
5084-1	10	5	29.1	86.4	27.3	65	7	-
5084-2	10	5	29.1	122.9	17.5	90	5	-
5085-1	10	10	29.4	131	18.6	95	5	-
5086-1	20	10	30.9	69.5	47.6	55	16	-
5086-2	20	10	30.9	91.2	30	68.7	13	1.2
5086-3	20	10	30.9	116.7	25.3	86.7	10	1.0
5086-4	20	10	30.9	144.7	18.4	105.3	8	0.8
5088-1	20	5	26.2	57.4	28.8	43	20	2.3
5088-2	20	5	26.2	88.3	24.1	65	13	1.6
5089-1	20	15	28.1	97.7	29	73.4	12	1.0
5089-2	20	15	28.1	118.3	25.2	87.8	10	0.8

Tableau 6.5 – Conditions opératoires et diamètres moyens en nombre des particules correspondants (mélanges compatibilisés avec du PP-g-AM)

L'absence de valeurs numériques pour les diamètres moyens des mélanges 5084-1, 5084-2, 5085-1 et 5086-1 sera explicitée dans la suite de l'étude.

3.2.2.1 Développement de la morphologie

Mise en place d'une structure nodulaire

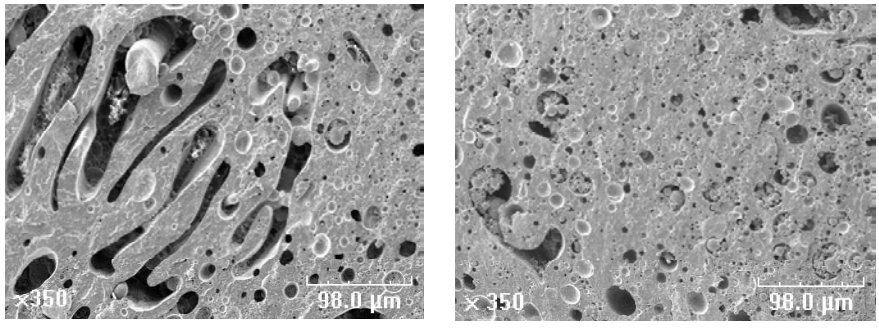
Les premiers essais ont été effectués avec 10 éléments SMX (essais 5083 à 5085). Deux d'entre eux (5083-1 et 5085-1) ont été réalisés pour des compositions quasi-identiques (environ 20 % de phase PP contenant 10 % de compatibilisant) mais avec deux débits différents. L'augmentation du débit se traduit à la fois par une diminution du temps de passage dans le mélangeur et une augmentation du cisaillement apparent.

Les figures 6.7 et 6.8 illustrent la complexité de la morphologie du mélange correspondant à l'essai 5085-1, dans lequel on trouve:

- des particules sphériques de phase PP dispersées dans la matrice PA
- des structures allongées de phase PP, contenant du PA notamment sous forme de fibres

On notera qu'une diminution du débit (essai 5083-1) permet d'éliminer les structures allongées de phase PP et les structures fibreuses de polyamide.

Malgré la différence de cisaillement entre les deux essais, les résultats montrent l'importance du **temps de passage**, qui **doit donc être suffisant long pour permettre à une morphologie nodulaire de s'établir**.



(a) **(b)**

Figure 6.7 – Morphologie des mélanges 5085-1 (a) et 5083-1 (b)

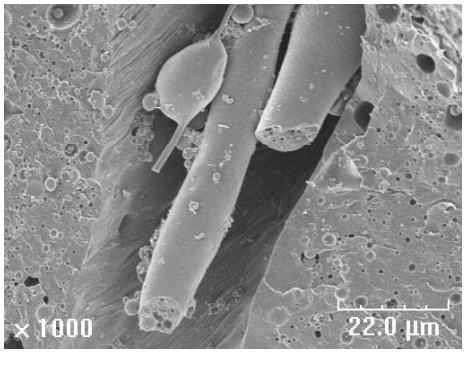


Figure 6.8 – Illustration de la présence de fibres dans le mélange 5085-1

La présence de structures allongées en présence de fibres de PA a également été observée pour les mélanges élaborés avec 10 éléments SMX et 5 % de compatibilisant dans la phase PP (essais 5084-1 et 5084-2). Comme dans le cas précédent, les temps de passage dans le mélangeur sont courts et les structures observées correspondent donc à une morphologie pas encore totalement établie.

Ce phénomène n'a pas été observé pour les mélanges non compatibilisés.

Pour ces mélanges, présentant une structure complexe, nous nous sommes attachés exclusivement à une description qualitative, sans calculer les diamètres moyens.

Présence de particules composites

Comme dans l'étude réalisée à l'aide du malaxeur (cf. chapitre 4), des mélanges élaborés sous certaines conditions opératoires, présentent une morphologie de type nodulaire comportant des inclusions de polyamide à l'intérieur des particules de PP.

Ces inclusions sont cependant beaucoup plus nombreuses dans les mélanges élaborés à l'aide des mélangeurs statiques. Elles sont également présentes dans les mélanges élaborés sur une gamme de concentrations en phase PP beaucoup plus étendue : en effet, pour les mélanges élaborés à l'aide du malaxeur, des inclusions de polyamide étaient essentiellement visibles pour des compositions de 40 %-wt en PP alors que dans le cas présent, elles le sont pour des concentrations inférieures. Rappelons que les deux procédés d'élaboration (malaxeur et dispositif pilote) présentent des différences au niveau :

- de l'écoulement
- du mode d'introduction des produits *(sous forme solide dans le malaxeur et sous forme fondue dans le mélangeur statique)*

Ceci peut expliquer les différences observées.

Les essais 5086-2, 5086-3 et 5086-4, réalisés avec 10 % de PP-g-AM dans la phase PP, en utilisant 20 éléments SMX et différents débits de polyamide, montrent qu'il est possible de réduire l'importance du phénomène que constitue la présence de particules composites dans les mélanges (figure 6.9).

Plus précisément, une augmentation du débit de polyamide (et donc du débit global) entraîne une diminution progressive de la proportion de polyamide présent sous forme d'inclusions dans des particules d'EPM. Ce phénomène est probablement en relation avec l'augmentation du cisaillement et à la diminution du taux de phase PP, qui accompagnent l'augmentation de ce débit. D'ailleurs, la variation de ces deux paramètres conduit à des tailles de particules plus petites, avec une diminution du nombre des grosses particules dans lesquelles ont été observées les inclusions de polyamide.

Notons également, le passage d'une morphologie de type « dispersion de particules d'EPM dans la matrice polyamide » (essai 5086-2) à une morphologie de type « dispersion de particules de polyamide dans de l'EPM » (essai 5086-1) à partir d'une certaine valeur du débit. Ce phénomène correspond à une inversion de phase dont l'origine repose notamment sur l'augmentation du taux de phase PP dans les mélanges. La morphologie ainsi obtenue ne présente plus de particules composites.

Dans le calcul du diamètre moyen, les particules composites ont été considérées comme des particules de phase dispersée classiques.

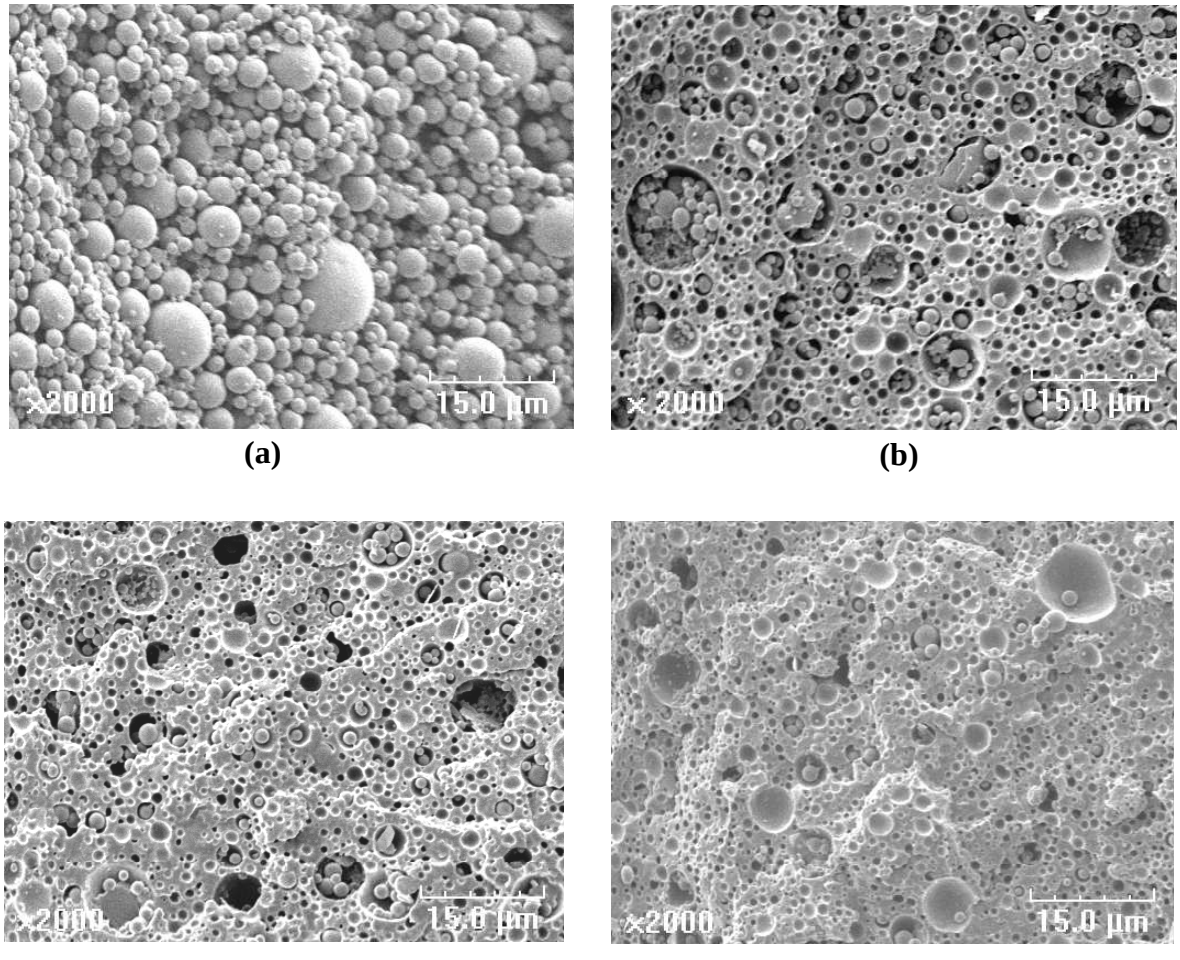


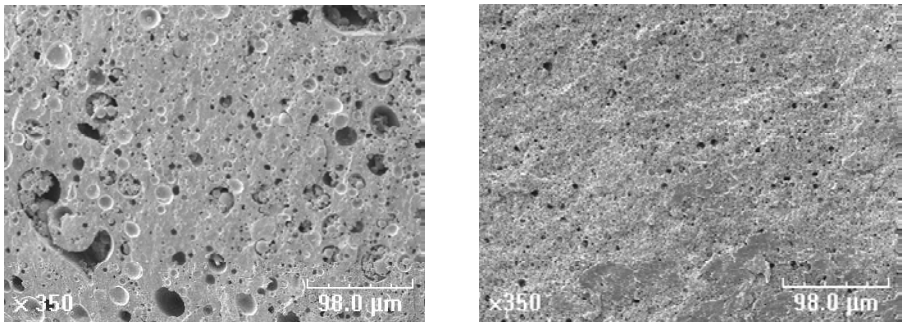
Figure 6.9 – Evolution de la morphologie dans des mélanges élaborés avec 10 % de PP-g-AM dans la phase PP et 20 éléments SMX mais pour différents débits en polyamide
(a) essai 5086-1 (38.6 g.mn^{-1}) ; (b) essai 5086-2 (60.3 g.mn^{-1}) ;
(c) essai 5086-3 (85.8 g.mn^{-1}) ; (d) essai 5086-4 (113.8 g.mn^{-1})

3.2.2.2 Influence du nombre d'éléments de mélange SMX

Deux essais (5083-1 et 5086-3) ont été réalisés dans des conditions opératoires similaires (temps de passage moyen dans le mélangeur et composition des mélanges quasi-identiques) mais respectivement, avec 10 et 20 éléments de mélange.

Lorsque l'on passe de 10 à 20 éléments, le temps de passage est maintenu constant grâce à l'augmentation du débit total qui traverse le mélangeur. Ceci se traduit par une différence de cisaillement entre les deux configurations.

Un exemple des morphologies correspondantes à ces deux essais est représenté sur la figure 6.10.



(a) **(b)**

Figure 6.10 – Morphologie de mélanges réalisés dans des conditions opératoires identiques mais avec un nombre d'éléments de mélange différent

(a) = 10 éléments SMX ; (b) = 20 éléments SMX

La comparaison des distributions de tailles de particules correspondant à ces deux essais (figure 6.11) montre que la distribution est plus étroite avec 20 éléments. Ceci se traduit par une diminution du diamètre moyen avec l'augmentation du nombre d'éléments de mélange.

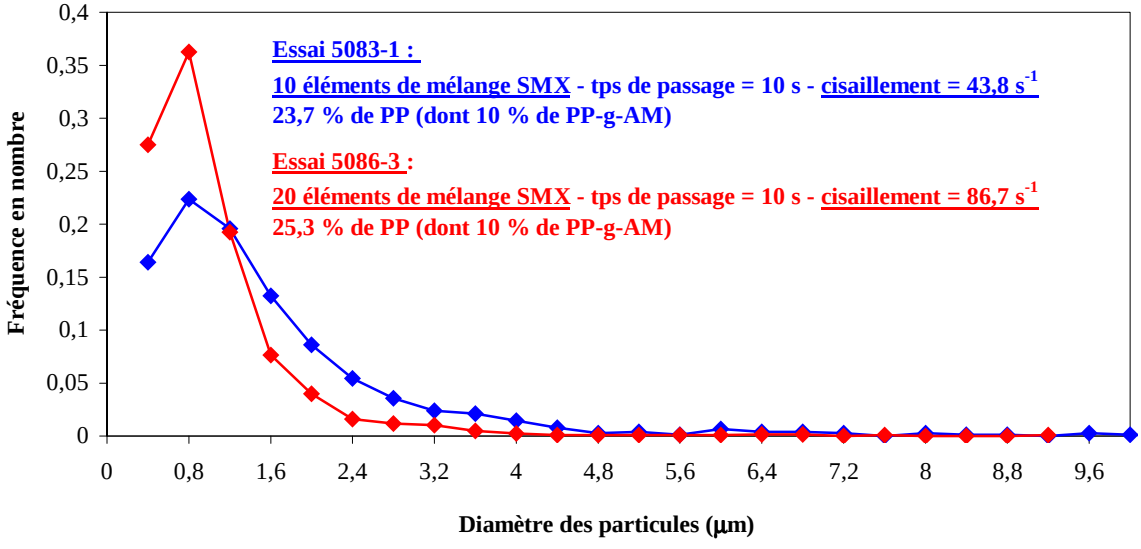


Figure 6.11 – Comparaison des distributions en nombre des tailles de particules pour deux mélanges réalisés dans des conditions opératoires identiques mais avec des nombres d'éléments de mélange différent

Ces observations peuvent être interprétées à la lumière des quelques rares études réalisées pour des écoulements laminaires dans des mélangeurs statiques SMX. Liu et al.[102] ont en effet montré que les points d'intersection des barres des mélangeurs statiques SMX constituaient la localisation la plus efficace pour la rupture des gouttes. Une augmentation du nombre d'éléments de mélange permet donc d'augmenter la probabilité de collision avec les points d'intersection, ce qui favorise la rupture des gouttes. Cependant, la probabilité de collision diminue avec la taille des gouttes, si bien qu'à partir d'un certain seuil, ces gouttes n'entrent plus en collision avec les points d'intersection quelque soit le nombre d'éléments. Ce comportement a notamment été modélisé par Fradette et al.[27] à travers une relation de la forme :

$$\frac{d}{d_{N,max}} = C_1 + C_2\, e^{-N_{éléments} \times C_3} \qquad \textbf{(6.4)}$$

où $d_{N,max}$ est le diamètre obtenu pour le nombre d'éléments maximum utilisés dans l'étude, $N_{éléments}$ est le nombre d'éléments considérés et C_1, C_2, C_3, sont des constantes.
La principale différence entre ces études et la nôtre est le comportement rhéologique des fluides considérés (généralement il s'agit de fluides newtoniens avec des viscosités inférieures à celles des polymères de notre étude).

Par ailleurs, le temps de passage dans le mélangeur a été maintenu constant entre les essais 5083-1 et 5086-3, ce qui implique une augmentation du débit dont l'effet singulier est plus difficile à interpréter. En effet, une augmentation de ce dernier engendre :

- d'une part des cisaillements plus importants (en faveur, à priori d'une rupture des particules)
- et, d'autre part, une diminution de la probabilité de collision des gouttes avec les points d'intersection du mélangeur[101], ce qui constitue un facteur discriminant.

On peut cependant penser que l'augmentation conjointe du nombre d'éléments et du débit engendre des pertes de charges plus importantes dans le mélangeur et, par conséquent, une énergie de mélange accrue. Fradette et al.[27] ont ainsi montré que l'augmentation d'énergie, définie par le produit de la perte de charge et du volume du mélangeur statique, conduisait à une diminution du diamètre moyen de la dispersion.

3.2.2.3 Influence du taux de compatibilisant dans la phase PP

Pour les besoins de l'étude et bien que de petits écarts existent entre les valeurs du cisaillement, du temps de passage et du taux de phase PP, nous avons considéré que la principale différence entre les essais 5086-3, 5088-2, 5089-2 (tableau 6.5) et 5087-2 (tableau 6.4), était le taux de PP-g-AM dans la phase PP.

Au regard de ces considérations, il est alors possible de représenter l'évolution du diamètre moyen en nombre en fonction du taux de PP-g-AM dans la phase PP (figure 6.12).

L'examen de cette figure révèle qu'une addition de 5 % de compatibilisant dans la phase PP permet une nette diminution de la taille de la phase dispersée. Une addition supplémentaire de compatibilisant (10 et 15 % de PP-g-AM par rapport à la phase PP) a ensuite un effet limité sur le diamètre moyen en nombre des particules, qui continue de diminuer avec le taux de PP-g-AM mais de façon beaucoup moins soutenue.

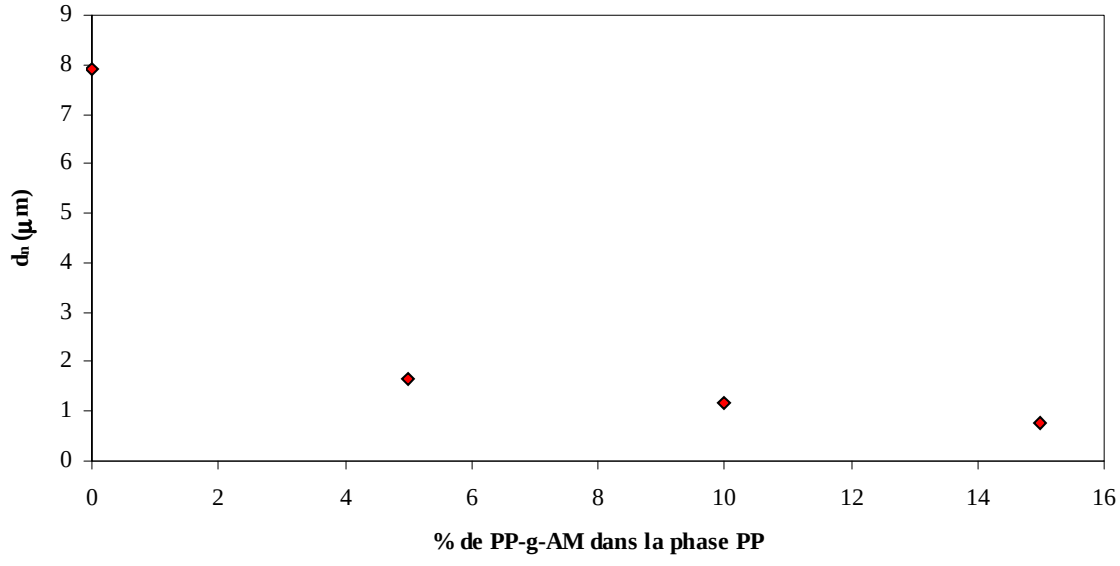


Figure 6.12 – Influence du taux de compatibilisant sur les diamètres moyens en nombre des particules (mélanges élaborés avec 20 éléments SMX pour un cisaillement, un temps de passage et un taux de phase PP proches)

Au cours de l'étude des images MEB, l'échelle des diamètres utilisée pour répartir les particules en groupes de tailles, est exactement deux fois plus petite dans le cas des mélanges compatibilisés que celle utilisée dans le cas des mélanges non compatibilisés. De ce fait, une comparaison entre les mélanges avec et sans compatibilisant devient alors possible à condition de sommer deux par deux les fréquences des distributions de tailles de particules des mélanges compatibilisés. Celles-ci sont représentées au format des distributions de tailles de tailles des particules des mélanges non compatibilisés mais sous une forme plus grossière.
L'examen des distributions de tailles de particules correspondantes aux essais 5086-3, 5087-2, 5088-2 et 5089-2 (figure 6.13) montre ainsi que la proportion de particules de très petites tailles a tendance à augmenter avec le taux de compatibilisant, ce qui est le signe d'une diminution de la coalescence. Cependant, pour les mélanges compatibilisés, un nombre très restreint de particules, de diamètre supérieur à 4 µm, sont encore présentes quelque soit le taux de PP-g-AM dans la phase PP.

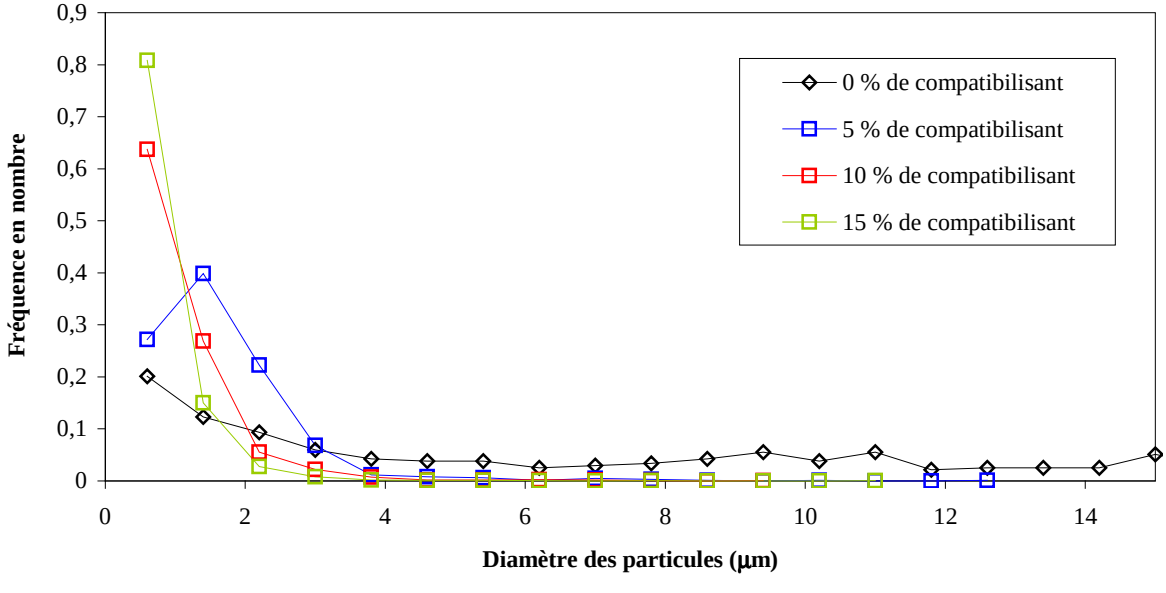


Figure 6.13 – Influence du taux de compatibilisant sur la distribution de taille des particules (mélanges élaborés avec 20 éléments SMX pour un cisaillement, un temps de passage et un taux de phase PP proches)

3.3 Comparaison avec les mélanges élaborés à l'aide du malaxeur Haake

3.3.1 Mélanges sans compatibilisant

La figure 6.14 permet de comparer l'évolution des diamètres moyens en nombre des particules en fonction du pourcentage d'EPM dans les mélanges non compatibilisés élaborés à l'aide du malaxeur (cf. chapitre 4) et du dispositif pilote.

Les résultats montrent que, quelque soit le nombre d'éléments du mélangeur statique, **les diamètres des particules de phase dispersée des mélanges élaborés à l'aide du malaxeur sont plus petits que ceux des mélanges obtenus avec les mélangeurs statiques**.

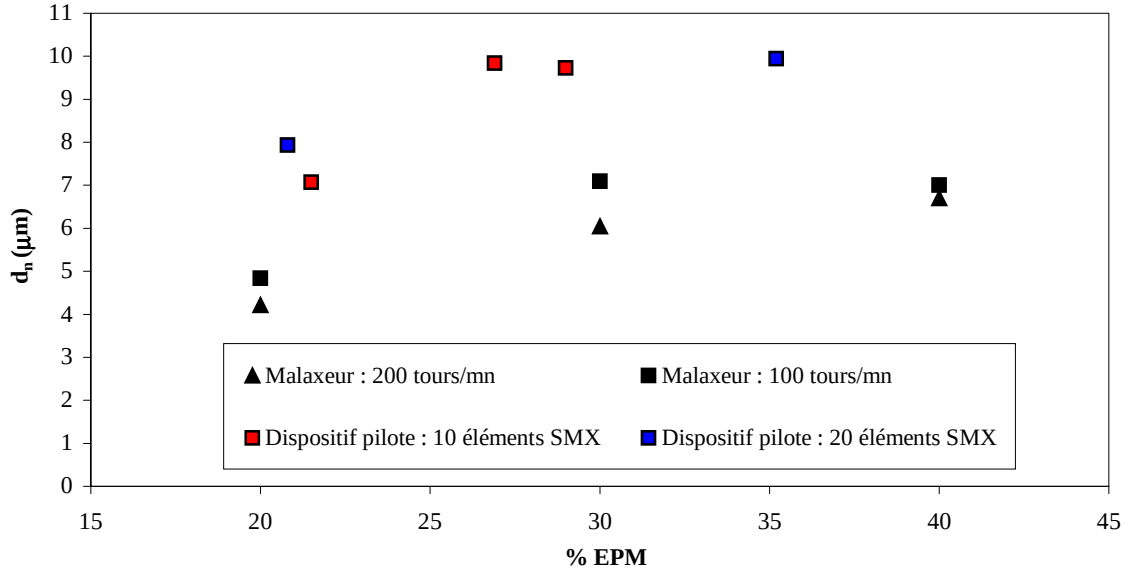


Figure 6.14 – Evolution du diamètre moyen en nombre des particules d'EPM en fonction du pourcentage d'EPM dans les mélanges non compatibilisés élaborés à l'aide du malaxeur Haake et du dispositif pilote

3.3.2 Mélanges compatibilisés

Les figures 6.15 et 6.16 représentent l'évolution des diamètres moyens en nombre des particules en fonction du pourcentage de phase PP pour les mélanges élaborés à l'aide du malaxeur et du dispositif pilote respectivement pour 5 et 10 % de PP-g-AM dans la phase PP.

Il apparaît que **les mélanges élaborés au moyen du dispositif pilote présentent des diamètres moyens du même ordre de grandeur *(à la précision des mesures près)* que ceux obtenus en malaxeur**.

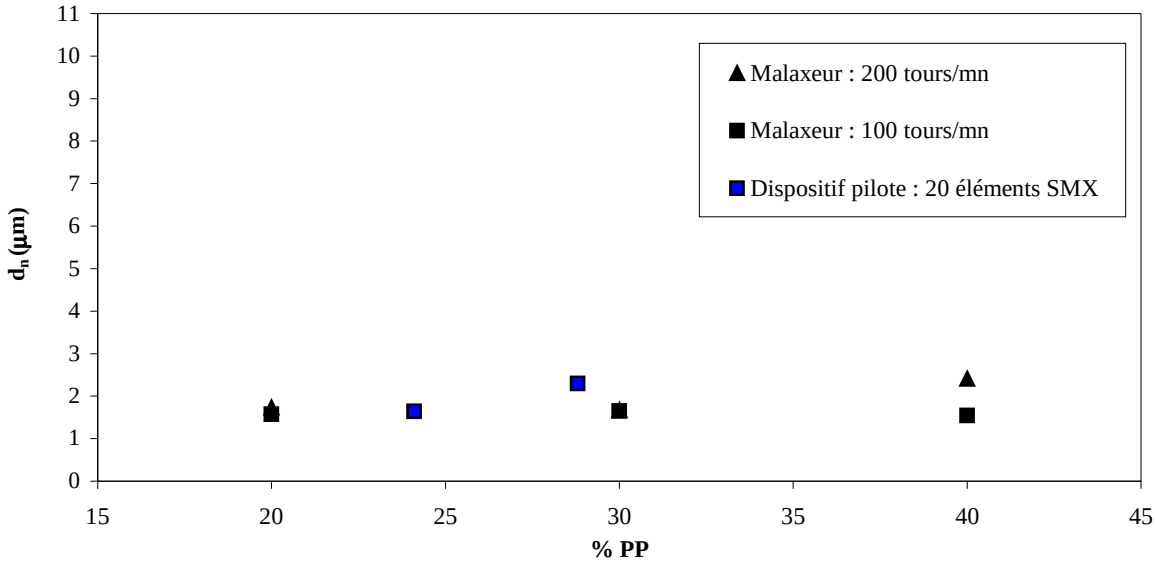


Figure 6.15 – Evolution du diamètre moyen en nombre en fonction du pourcentage de phase PP, pour les mélanges compatibilisés avec 5 % de PP-g-AM, élaborés à l'aide du malaxeur Haake et du dispositif pilote

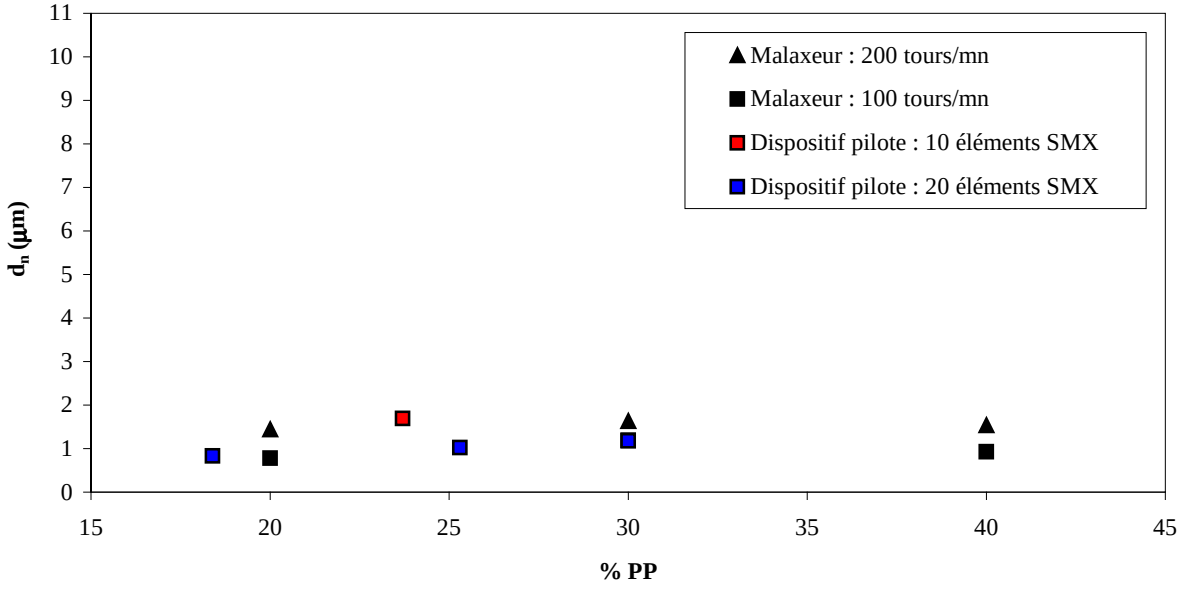


Figure 6.16 – Evolution du diamètre moyen en nombre en fonction du pourcentage de phase PP, pour les mélanges compatibilisés avec 10 % de PP-g-AM, élaborés à l'aide du malaxeur Haake et du dispositif pilote

Parmi les conditions opératoires utilisées en malaxeur, les tailles de particules les plus petites ont été obtenues pour des mélanges compatibilisés avec 10 % de PP-g-AM (dans la phase PP) et élaborés à 100 tours/mn. Les morphologies correspondantes présentent des indices de polydispersité (définis par le rapport d_w/d_n) compris entre 1.6 et 2.4, suivant le taux de phase PP dans les mélanges (tableau 6.6).

Une comparaison avec les mélanges élaborés à l'aide du dispositif pilote équipé avec 20 éléments SMX et présentant un taux de compatibilisant identique (10 % de PP-g-AM), montre que dans ce cas les indices de polydispersité sont légèrement plus élevés pour les mélanges élaborés en malaxeur (figure 6.17).

Essai	% de phase PP	d_n	d_w	I
Malaxeur (100 tours/mn)				
32	20	0.8	1.25	1.6
33	30	1.2	2.25	1.9
34	40	0.9	2.2	2.4
Dispositif pilote (20 éléments SMX)				
5086-2	30	1.2	2.0	1.7
5086-3	25.3	1.0	1.6	1.6
5086-4	18.4	0.8	1.2	1.5

Tableau 6.6 – Valeurs des indices de polydispersité pour les mélanges élaborés avec 10 % de PP-g-AM à l'aide du malaxeur (à 100 tours/mn) et du dispositif pilote (avec 20 éléments SMX)

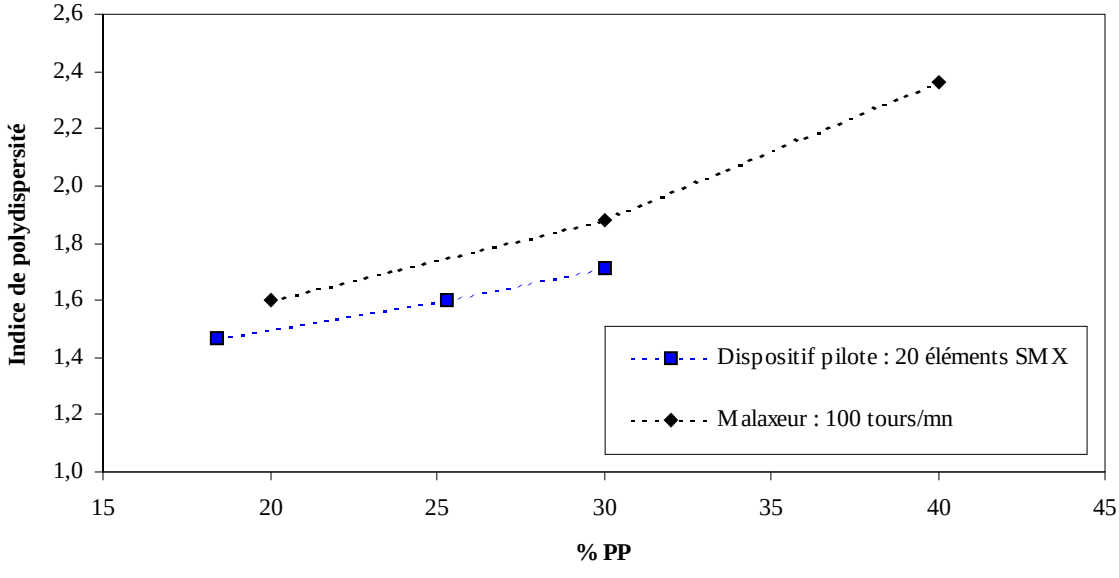


Figure 6.17 – Evolution des indices de polydispersité en fonction de la composition dans les mélanges contenant 10 % de PP-g-AM dans la phase PP

Afin de mieux comprendre cette différence, nous avons comparé les distributions de tailles de particules de deux mélanges de compositions identiques (30 % de phase PP dont 10 % de PP-g-AM) et élaborés respectivement :

- à l'aide du malaxeur (à 100 tours/mn)
- à l'aide du dispositif pilote (équipé avec 20 éléments SMX)

Les courbes correspondantes (figure 6.18) montrent que les proportions de particules de diamètre égale à 0.4 µm et supérieur à 1.6 µm sont légèrement plus importantes dans les mélanges obtenus à l'aide du malaxeur. Dans les classes de diamètres intermédiaires, une tendance inverse est observée.

La différence entre les deux distributions de tailles de particules trouve vraisemblablement son origine dans les différences de champs de cisaillement entre les deux appareils.

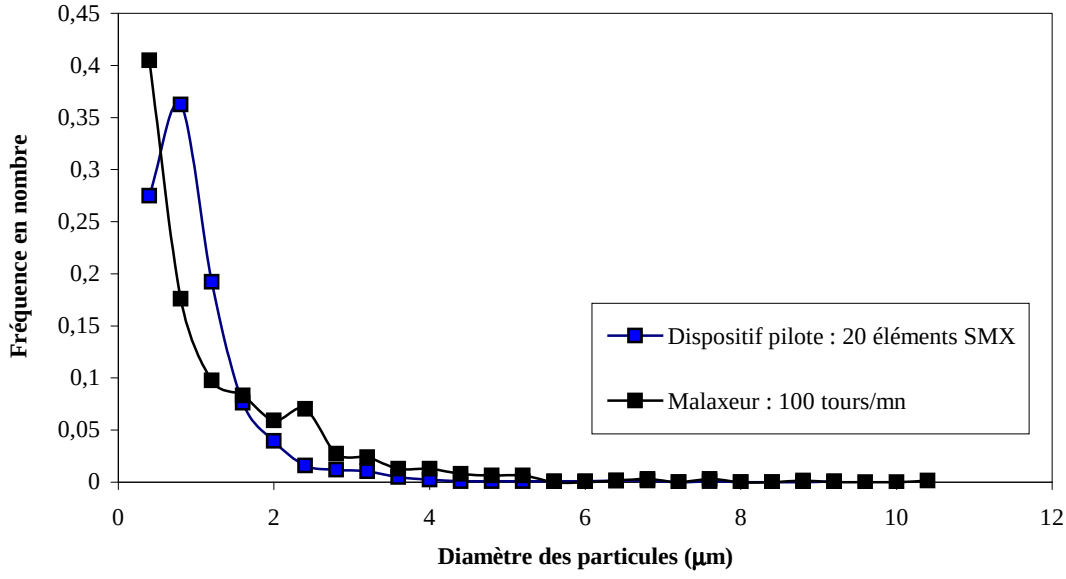


Figure 6.18 – Influence du type de mélangeur sur la distribution de tailles des particules des mélanges contenant 10 % de PP-g-AM dans la phase PP (teneur totale de PP: 30%)

4. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à l'étude expérimentale du pilote de polycondensation équipé, en sortie du réacteur de synthèse, de mélangeurs statiques Sulzer SMX.

L'installation ne nous a pas permis de réaliser les mélanges PA 66 / PEG. En effet, la pompe, spécialement développée pour injecter le composé faiblement visqueux en entrée du mélangeur statique, ne répondait pas au cahier des charges fixé : le débit délivré par celle-ci diminuait continuellement jusqu'à s'annuler.

L'étude s'est donc principalement focalisée sur le second système (PA 66 / EPM). Les deux pompes, utilisées pour convoyer les différents polymères vers le mélangeur statique, n'ont pas pu être étalonnées. De ce fait, nous n'avons pas pu établir de plan d'expériences, permettant de découpler l'influence des différents paramètres opératoires sur la morphologie des mélanges. Néanmoins, plusieurs essais ont pu être réalisés et les conditions précises de leur élaboration ont été déterminées à posteriori.

Les résultats obtenus montrent que:

- le temps de passage moyen dans le mélangeur statique doit être suffisant pour qu'une morphologie nodulaire s'établisse
- l'ajout de PP-g-AM permet de réduire la taille des particules d'EPM : on constate donc que la réaction de compatibilisation se produit malgré des temps de mélange très courts (de l'ordre de quelques dizaines de secondes)

- l’augmentation du nombre d’éléments du mélangeur statique permet de diminuer la taille des particules de la phase dispersée dans les mélanges compatibilisés mais est sans effet sur la morphologie des mélanges non compatibilisés

Par ailleurs, les tailles des particules des mélanges compatibilisés sont du même ordre de grandeur que celles des mêmes mélanges obtenus à l’aide du malaxeur au bout de 10 minutes. L’étude des mélanges réalisés en présence de 10 % de PP-g-AM (*par rapport à la phase PP*) montre cependant que la polydispersité des tailles de particules est légèrement plus étroite dans les mélanges élaborés à l’aide du dispositif pilote.

Les mélanges présentent enfin, sous certaines conditions opératoires, des inclusions de polyamides dans les particules d’EPM. Ce phénomène apparaît sur une gamme de concentrations en phase PP plus large que celle observée pour les mélanges élaborés en malaxeur et avec une proportion d’inclusions plus importante.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était de mettre au point un procédé qui permette d'élaborer des mélanges de polymères, directement en sortie d'un réacteur de polycondensation, notamment au moyen de mélangeurs statiques. Plus particulièrement, il s'agissait, après l'étape de conception d'un dispositif pilote adapté, d'étudier l'influence des principaux paramètres opératoires sur la morphologie de différents mélanges à base de polyamides et de comparer ces résultats à ceux obtenus pour des mélanges identiques mais élaborés selon des procédés conventionnels (*pour lesquels une étape de fusion préalable du polyamide est nécessaire*).

L'étude a été menée sur deux systèmes, dont les rapports de viscosités sont très différents :

- le premier est un mélange polyamide 66 (PA 66) / polyéthylène glycol (PEG) avec un rapport de viscosités très faible
- le second est un mélange polyamide 66 / copolymère d'éthylène propylène (EPM) avec un rapport de viscosités proche de 1 et pouvant être compatibilisé avec du polypropylène greffé par de l'anhydride maléique (PP-g-AM)

Le *chapitre 1* a permis, dans un premier temps, de dresser un état des principales connaissances relatives au contrôle de la morphologie des mélanges de polymères, issues essentiellement de travaux portant sur les procédés d'élaboration conventionnels (extrusion, malaxage...). Un récapitulatif des principaux mélanges à base de polyamides et de leurs propriétés a montré l'intérêt suscité par ce type de matériaux et la nécessité de poursuivre leur développement. L'examen des principaux mélangeurs statiques commercialisés et de leurs applications a enfin conduit à sélectionner celui qui semblait le mieux adapté à notre procédé : le mélangeur statique Sulzer SMX, qui permet de travailler à la fois avec des fluides visqueux et des fluides de viscosités très différentes.

Le *chapitre 2* a été consacré à la présentation des produits et de leurs principales caractéristiques utiles dans le cadre de ce travail. Ce chapitre contient également une présentation succincte des procédés d'élaboration rencontrés dans cette étude ainsi qu'une description détaillée des principes et de l'utilisation des techniques analytiques nécessaires à la caractérisation des produits initiaux et des mélanges générés.

Une **première partie** du mémoire a ensuite été dévolue à l'étude de l'élaboration, à l'aide de procédés dits « conventionnels », des deux mélanges envisagés précédemment. Cette partie, comprenant les chapitres 3 et 4, a notamment permis d'acquérir des données de base devant permettre une comparaison avec le dispositif pilote.

Le *chapitre 3* a plus particulièrement traité de l'étude du système PA 66 / PEG. Afin de couvrir une plus large gamme de cisaillements, ces mélanges ont été élaborés à l'aide de deux outils classiques de mélange : un malaxeur Haake et un microcompounder DSM. Après la mise en place et la validation expérimentale de protocoles appropriés aux conditions d'élaboration de ces mélanges, la taille des dispersions a été observée par microscopie électronique à balayage et caractérisée par analyse quantitative d'images. Cette étude a notamment montré des tendances similaires à celles déjà observées pour des systèmes de

rapports de viscosités classiques (compris entre 0,01 et 20) mais néanmoins moins marquées : une augmentation de la vitesse de rotation des rotors du malaxeur ou des vis du microcompounder conduit à une diminution de la taille des particules tandis qu'une augmentation de la concentration du PEG s'accompagne d'une augmentation de cette taille. Ces effets sont moins importants sur les mélanges obtenus à l'aide du microcompounder, avec des dispersions de tailles plus faibles que pour les mélanges réalisés à l'aide du malaxeur.

De manière à apporter une contribution à la compréhension des mélanges de rapports de viscosités extrêmement faibles, rarement étudiés à ce jour, la taille de la phase dispersée a été reliée aux principaux paramètres opératoires (taux de cisaillement, viscosités de la matrice et de la phase dispersée, tension interfaciale, fraction volumique de la phase dispersée) grâce au modèle de Serpe, établi pour des mélanges de polymères dont le rapport des viscosités est compris entre 0,01 et 10. Ce modèle a notamment nécessité la connaissance du cisaillement dans le malaxeur Haake. Ce dernier a été déterminé grâce à une procédure de calibration, en assimilant le malaxeur à un réacteur modèle double couette. Une étude statistique a ensuite conduit au perfectionnement de ce modèle, avec l'introduction d'un terme supplémentaire, conduisant à une meilleure concordance entre les données simulées et expérimentales et avec une erreur de prédiction réduite.

Le *chapitre 4* a ensuite porté sur l'élaboration, à l'aide du malaxeur, des mélanges PA 66 / EPM, compatibilisés, suivant les cas, avec le PP-g-AM. L'effet de la vitesse de rotation des rotors et de la composition des mélanges sur la taille de la phase dispersée a été étudié. Les principaux résultats obtenus montrent clairement que:

- la présence de PP-g-AM permet de diminuer la taille de la dispersion et de réduire la coalescence
- la présence de PP-g-AM provoque une inversion de l'effet de la vitesse de rotation des rotors sur la taille de la dispersion
- sous certaines conditions (mélanges compatibilisés et pour des taux de phase dispersée de 40%-wt), des inclusions de polyamide sont présentes dans les particules d'EPM dispersées dans la matrice de polyamide.

Finalement, cette étude a montré que le diamètre moyen en nombre des particules d'EPM était compris entre 0,8 et 1,6 μm pour des mélanges élaborés avec 10 % de PP-g-AM dans la phase PP.

La **seconde partie** de ce travail a alors porté sur l'étude de l'élaboration des deux mélanges à l'aide du dispositif pilote.

Dans un premier temps, le *chapitre 5* a été consacré à la conception du dispositif complet de mélange en sortie des réacteurs d'une installation pilote de polycondensation préexistante. Cela a nécessité une analyse prospective exhaustive du procédé, analyse réalisée en partenariat avec la société Rhodia et qui a principalement conduit au dimensionnement des mélangeurs statiques appropriés (mélangeurs Sulzer SMX DN12 avec 10 et 20 éléments) et de pompes à engrenages adaptées aux viscosités des divers composants à mélanger et aux conditions expérimentales utilisées (notamment température et pression). Ce travail a été réalisé en tenant compte des contraintes imposées par l'environnement de l'installation, ce qui a conduit à intégrer à notre réflexion :

- l'installation des nouveaux organes en tenant compte de l'espace disponible,
- la mise en place de procédures de nettoyage en adéquation avec le procédé,

- la gestion des opérations de régulation et d'acquisition par l'automate déjà en place.

Les performances du dispositif de mélange ainsi conçu, ont ensuite été éprouvées au cours d'une étude présentée dans le *chapitre 6*. Un travail préalable a montré un dysfonctionnement de la pompe dimensionnée pour l'injection du PEG dans le mélangeur statique. Cette pompe constituait une innovation basée sur l'utilisation de fluides peu visqueux à des températures et pressions élevées. Ce verrou technologique a contraint à abandonner l'étude des mélanges PA 66 / PEG dans le dispositif pilote.

La précision et le réglage des deux pompes, utilisées pour transporter les différents constituants des mélanges PA 66 / EPM vers le mélangeur statique, n'ont pas permis de cibler par avance des valeurs de débits, qui ont donc été déterminées à posteriori, notamment à partir de la mesure du débit massique total en sortie du mélangeur statique et de la fraction massique du polyamide dans les mélanges (*estimée par la mesure de l'enthalpie de fusion du PA 66*). Au cours des essais, l'influence du nombre d'éléments de mélanges et du pourcentage de PP-g-AM dans la phase PP sur la morphologie ont également été étudiés.

Ces essais ont montré que le temps de passage dans le mélangeur et la composition des mélanges constituaient des facteurs de première importance dans le développement de la morphologie. En particulier, le temps de passage doit être suffisant pour permettre à une morphologie de type nodulaire de s'établir. Par ailleurs, les mélanges compatibilisés peuvent se présenter sous forme de particules composites dont la proportion augmente avec la concentration de la phase dispersée (EPM). D'autre part, il a été montré que la taille de la dispersion diminuait sous l'effet d'une augmentation du nombre d'éléments de mélanges et du taux de PP-g-AM.

Enfin, les mélanges élaborés avec 10 % de PP-g-AM dans la phase PP, présentent un diamètre moyen en nombre des particules compris entre 0.8 et 1.7 µm, du même ordre de grandeur que celui des mélanges obtenus à l'aide du malaxeur. Des différences existent néanmoins entre les deux procédés :

- si l'on considère, pour ces mélanges, les essais pour lesquels la taille minimale a été atteint, l'indice de polydispersité est légèrement inférieur pour les mélanges élaborés à l'aide du dispositif pilote,
- les particules composites sont présentes en plus grande proportion et sur une gamme de concentrations plus importante pour les mélanges élaborés à l'aide du dispositif pilote.

Ce travail n'est assurément pas une fin en soi et peut s'inscrire dans un projet plus global pour lequel des perspectives de recherche peuvent être proposées.

Il serait notamment intéressant de caractériser la stabilité des mélanges PA 66 / EPM élaborés à l'aide du dispositif pilote en vue de leur utilisation dans des procédés de mise en forme.

En complément de la caractérisation morphologique, une analyse des propriétés mécaniques des mélanges élaborés devrait être menée, notamment afin d'évaluer l'apport des particules d'élastomère (EPM) dans la matrice polyamide. Une comparaison sur ce point entre les mélanges élaborés à l'aide du malaxeur et du dispositif pilote serait particulièrement riche d'enseignements.

Dans un autre ordre d'idée, il serait également souhaitable de ne pas abandonner l'étude entreprise sur les mélanges PA 66 / PEG, en poursuivant une veille technologique sur les appareils susceptibles de permettre l'injection de PEG dans le mélangeur statique. En l'état

actuel de la technologie, le malaxeur et le microcompounder restent néanmoins les dispositifs les mieux adaptés pour élaborer ce type de mélanges.

L'étude du procédé pourrait être enfin étendue à d'autres systèmes chimiques. En effet, il a été montré, pour le système PA 66 / EPM / PP-g-AM, que la compatibilisation chimique semblait prendre le pas sur la compatibilisation mécanique : il en résulte que les mélanges élaborés à l'aide du dispositif pilote et du malaxeur présentent peu de différences sur le plan de la morphologie. Il serait donc intéressant d'extrapoler ces travaux à d'autres mélanges pour lesquels la compatibilisation chimique serait moins prononcée, afin de mettre éventuellement en évidence des différences plus nettes entre les deux procédés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **Leibler L.,** Thermodynamique des mélanges de polymères : aspect théorique – Diagramme de phases, dans *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires : mélanges de polymères*, 1986, Ed. gfp

[2] **Soldera A.,** Modélisation des polymères linéaires dans *Techniques de l'ingénieur*, 2003, **AF 60472**, Ed. Techniques de l'ingénieur

[3] **Coleman M.M., Painter P.C.,** Hydrogen bonded polymer blends, *Progress in Polymer Science*, 1995, **20**, pp. 1-59

[4] **Taylor, G. I.**, The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, *Proceedings of the Royal Society of London*, 1932, **A138**, pp. 41-48

[5] **Taylor, G. I.**, The formation of emulsions in definable fields of flow, *Proceedings of the Royal Society of London*, 1934, **A146**, pp. 501-523

[6] **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*, 1982, **14**, pp. 225-277

[7] **Forteny I., Zivny A.,** Coalescence in molten quiescent polymer blends, *Polymer*, 1995, **36** (21), pp. 4113-4118

[8] **Sundararaj U., Macosko C. W.**, Drop breakup and coalescence in polymer blends : the effects of concentration and compatibilization, *Macromolecules*, 1995, **28** (8), pp. 2647-2657

[9] **Roland C.M., Böhm G.G.A.,** Shear-induced coalescence in two-phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements, *Journal of Polymer Science*, 1984, **22**, pp. 79-93

[10] **Elmendorp J.J, Van der Vegt A.K.V,** A study on polymer blending microrheology : PART IV : the influence of coalescence origination, *Polymer Engineering and Science*, 1986, **26** (19), pp. 1331-1338

[11] **Scott C.E., Macosko C.W.**, Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending, *Polymer bulletin*, 1991, **26**, pp. 341-348

[12] **Sundararaj U., Macosko C.W.**, Morphology development in polymer blends, *Polymer engineering and science*, 1992, **32** (24), pp. 1814-1823

[13] **Sundararaj U., Macosko C.W.**, Evidence for inversion of phase continuity during morphology development in polymer blending, *Polymer Engineering and Science*, 1996, **36** (13), pp. 1769-1781

[14] **Bourry D., Favis B.D.,** Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion, *Polymer*, 1998, **39** (10), pp. 1851-1856

[15] **Favis B.D., Therrien D.,** Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin screw extrusion, *Polymer*, 1991, **32** (8), pp. 1474-1481

[16] **Wu S.**, Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends : interfacial and rheological effects, *Polymer Engineering and Science*, 1987, **27** (5), pp. 335-343

[17] **Serpe G., Jarrin J. et Dawans F.**, Morphology-Processing relationships in polyethylene-polyamide blends, *Polymer Engineering and Science*, 1990, **30** (9), pp. 553-565

[18] **Favis B.D., Chalifoux J. P.**, The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing, *Polymer Engineering and Science*, 1987, **27** (20), pp. 1591-1600

[19] **Favis B.D., Chalifoux J.P.,** Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends, *Polymer*, 1988, **29** (10), pp. 1761-1767

[20] **Favis B.D., Willis J.M.,** Phase Size/Composition dependence in immiscible blends : experimental and theorical considerations**,** *Journal of Polymer Science : part B*, 1990, **28**, pp. 2259-2269

[21] **Wallheinke K., Pötschke P., Macoskso C.W.,** Coalescnece in blends of thermoplastic polyuethane with polyolefins, *Polymer Engineering and Science*, 1999, **39** (6), pp. 1022 - 1034

[22] **Favis B.D**., The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend, *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, **39**, pp. 285-300

[23] **Ghodgaonkar P. G., Sundararaj U.**, Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends : the effect of elasticity, *Polymer Engineering and Science*, 1998, **36** (12), pp. 1656-1665

[24] **Fortelny I., Zivny A.,** Theory of competition between break-up and coalescence of droplets in flowinf polymer blends, *Polymer Engineering and Science*, 1995, **35** (23), pp. 1872-1877

[25] **Ajji A., Utracki L.A.,** Interphase and compatibilization of polmer blends, *Polymer Engineering and Science*, 1996, **36** (12), pp. 1574-1584

[26] **Parikh, Malshe V.C.** Nylons as engineering plastics : a review, *Popular Plastics & Packaging*, 2002, **47**, pp. 72-80

[27] **Fradette L., Tanguy P., Li H-Z., Choplin L.,** Liquid / Liquid viscous dispersion with a SMX static mixer, Chemical Engineering Research and Design, 2007, **85** (A3), pp. 395-405

[28] **Thakur R. K., Vial Ch., Nigam K. D. P., Nauman E. B., Djelveh G.**, Static mixers in the process industries- a review, *Chemical Engineering Research and Design*, 2003, **81** (A7), pp. 787-826

[29] *http://www.sulzerchemtech.com*

[30] **Chen S. J.,** Static mixing of polymers, *Chemical Engineering Progress*, 1975, **71** (8), pp. 80-83

[31] **Fleischli, M., Streiff F., Walder A.,** Static laminar mixing device, 2002, *US Patent n° 6,419,386*

[32] **Streiff F., Walder A., Signer A.,** Mixing device for mixing a low-viscosity fluid into a high viscosity fluid, *US Patent n° 5,865,537*

[33] **Tien N. K., Flaschel E., Renken A.,** Bulk polymerization of styrene in a static mixer, *Chemical Engineering Communications*, 1985, **36**, pp. 251-267

[34] **Nising P.,** High-temperature radical polymerization of methyl methacrylate in a continuous pilot scale process, *Thèse*, 2006

[35] **Belkhiria S., Meyer T., Renken A.,** Study of micromixing in polymerization reactions and its application in experimental copolymerization, *AIche Symposium series*, 1994, **90**, pp. 117-122

[36] **Tauscher W.,** Static mixing and reaction technology, *Chemical and Petroleum Engineering*, 1996, **32** (3), pp. 224-237

[37] **Myers K. J., Bakker A., Ryan D.,** Avoid agitation by selecting static mixers, *Chemical Engineering Progress*, 1997, pp. 28-38

[38] **Machiels A. G. C., Denys K. F. J., Van Dam J., Posthuma de Boea A.**, Formation, stability, and properties of in situ composites based on blends of a themotropic liquid crystalline polymer and a thermoplastic elastomer, *Polymer Engineering and Science*, 1996, **36** (19), pp. 2451-2466

[39] **Baird D. G., Sukhadia A.**, Mixing process for generating in-situ reinforced thermoplastics, 1993, *US Patent n° 5,225,488*

[40] **Momose,** Method of producing composite thermoplastic resin film, *US patent n°5,122,322*

[41] **Lyons S.L., Wright S.G.,** Apparatus and method for preparing microparticles, *US patent n° 6,861,016*

[42] **Akay G.,** Flow induced phase inversion in the intensive processing of concentrated emulsions, *Chemical Engineering Science*, 1998, **53** (2), pp. 203-223

[43] **Tong L, Akay G.,** Process intensification in particle technology: flow induced phase inversion in the intensive emulsification of epoxy polymer melts in water, *Journal of Materials Science*, 2002, **37**, pp. 4985-4992

[44] **Jurkowski R., Kelar K., Ciesielska D.,** Influence of chemical and mechanical compatibilisation on structure and properties of polyethylene / polyamide blends, *Journal of Applied polymer and Science*, 1998, **69**, pp. 719-727

[45] **Guérin B.,** Polyamides, dans *Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et composites*, 1994, **A 3360**, Ed. Techniques de l'ingénieur

[46] **Page I.B.**, *Polyamides as engineering thermoplastic materials*, Rapra Review Report, 2000, **11**, pp. 1-26

[47] **Borggreve R.J.M., Gaymans R.J., Luttmer A.R.,** Influence of structure on the impact behavior of nylon-rubber blends, *Makromolecular Chemie, Macromolecular Symposia*, 1988, **16,** pp. 195-207

[48] **Muratoglu O.K., Argon A.S., Cohen R.E.,** Toughening mechanism of rubber-modified polyamides, *Polymer*, 1995, **36** (5), pp. 921-930

[49] **Okada O., Keskkula H., Paul D.R.,** Mechanical properties of blends of maleated ethylene-propylene rubber and nylon 6, *Polymer*, 2001, **42**, pp. 8715-8725

[50] **Majumdar B., Paul D.R., Oshinski A.J.,** Evolution of morphology in compatibilized vs uncompatibilized polyamide blends, *Polymer*, 1997, **38** (8), pp. 1787-1807

[51] **Lacasse C., Favis B.D.,** Interface/morphology/property relationships in polyamide-6/ABS blends, *Advances in polymer technology*, 1999, **18** (3), pp. 255-265

[52] **Akkapeddi M.K.**, Commercial polymer blends, chap 15, dans *Polymer blends Handbook* volume 2, Ed. Utracki L.A, 1999, pp. 1063-1081

[53] **Majumdar B., Keskkula H., Paul D.R.,** Effect of the nature of the polyamide on the properties and morphology of compatibilized nylon/acrylonitrile-butadiene-styrene blends, *Polymer*, 1994, **35** (25), pp. 5468 – 5477

[54] **Carrega M.**, *Alliages de polymères*, chap 25, dans Matériaux industriels – Matériaux polymères, Ed. Dunod, 2000, pp. 450-461,

[55] **Brown S.B.,** *Reactive extrusion : a survey of chemical reactions of monomers and polymers during extrusion processing*, Chap 4, dans Reactive extrusion : Principles and Practice, Ed. Xanthos, New York, 1992, pp. 136-155

[56] **Sacchi A., Di Landro L., Pegoraro M., Severini F.,** Morphology of isotatcic polypropylene-polyamide 66 blends and their mechanical properties, *European Polymer Journal*, 2004, **40**, pp. 1705-1713

[57] **Subramanian P.M.,** Process for making laminar article of polyolefin and a condensation polymer, *US Patent n° 4,410,482*, 1983

[58] **Hobbs, S.Y., Dekers M.E.J., Watkins V.H.,** Morphology and properties of toughened poly(phenylene oxide)-polyamide blends, *Journal of Materials Science*, 1989, **24**, pp. 2025-2030

[59] **Utracki L.A.**, Introduction to polymer blends, chap 1, pp. 62-69, dans *Polymer blends Handbook* volume 1, Ed. Utracki L.A, 1999

[60] **Maresca L.M., Shafer S.,J.,** Thermoplastic resins and polyamides compatibilized with polyamide-polyester block copolymers, *US patent n° 4,788,249*, 1988

[61] **Huang C.C., Chang F.C.,** Reactive compatibilization of polymer blends of poly(butylene terephthalate) (PBT) and polyamide-6,6 (PA66) : 1. Rheological and thermal properties, *Polymer*, 1997, **38** (9), pp. 2135-2141

[62] **Wu W.B., Hsieh K.H., Tseng H.C.,** Effect of polyurethane structure on mechanical properties of nylon-66/polyurethane blends, *Journal of Polymer Research*, 1994, **1** (4), pp. 337-34

[63] **Mascia L., Hashim K.,** Compatibilization of poly(vinyldiene fluoride)/nylon 6 blends by carboxylic acid functionalization and metal salts formation, *Polymer*, 1998, **39** (2), pp. 369-378

[64] **Kim J.K., Cho H.W., Yoon K.J.,** Effect of P(MMA-co-MAA) compatibilizer on the miscibility of nylon 6/PVDF blends, *European Polymer Journal*, 2003, **39**, pp. 1249-1265

[65] **Wu Y., Yu X., Yang Y., Li B, Yanchun H.,** Studies on the reactive polyvinylidene fluoride-polyamide 6 interface rheological properties and interfacial width, *Polymer*, 2005, **45**, pp. 2365-2371

[66] **Choi K.Y., Lee S.G., Lee J.H.,** Morphology and dynamic mechanical properties of nylon 66/poly(ether imide) blends, *Polymer Engineering and Science*, 1995,.**35** (20), pp. 1643-1651

[67] **Pflüger R.,** Physical constants of Various polyamides**,** dans *Polymer Handbook*, 3 rd ed., J. Brandup, E.H. Immergut, Eds.,J. Wiley & Sons, New York, 1989, pp. V/109.

[68] **Thieblemont V.,** Conception d'un pilote de polycondensation et étude des procédés d'élaboration de polyamides en milieux fondu et dispersé, *Thès*e, 2005

[69] **Li L., Li B., Tang F.,** Influence of maleic anhydride-grafted EPDM and flame retardant on interfacial interaction of glass fiber reinforced PA-66, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, pp. 2604-2611

[70] **Siclari, F., D'Alo, B.,** Method for the production of polyamides by adding polyethylene glycol having a low index of dispersion, *US Patent*, n°3,917,740

[71] **Magat E. Z., Sharkey W. H.,** Static resistant filament, *US Patent*, n°3,475,898

[72] **Shijie Z., Chun P., Dezhi Y., Jianqing Z.,** Study on hygroscopic PA6/PEG polyblends, *China Synthetic Rubber Industry*, 2003, **26** (1)

[73] **Malet F.,** Copolymères comportant des blocs polyamide et des blocs polyéther, ayant des propriétés thermiques et optiques améliorées, *Brevet EP*, n°2,897,355

[74] **Bianchi, J. P., Bordes, B., Chaubet, O., Rochat, S., Roche, E.,**, Polyamide compositions with improved antistatic and hydrophilic properties, *US Patent Application*, n°20040087734

[75] **Jannasch P., Bengt W.,** Poly(styrene-graft-ethylene oxide) as a compatibilizer in polystyrene-polyamide blends**,** *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, **58** (4), pp. 753-770

[76] **Halldén A., Ohlsson B., Wesslén B.**, Poly(ethylene-graft-ethylene oxide) (PE-PEO) and Poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEEA) as compatibilizers in Blends of LDPE and Polyamide–6, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **78**, pp. 2416-2424

[77] **Tadmor Z., Gogos C.G.**, *Principles of polymer Processing*, 1979, Ed. John Wiley & Sons, New York

[78] **Lee S.H., White J.L.**, Continuous Mixing of low viscosity and high viscosity polymer melts in a modular co-rotating twin screw extruder, *International Polymer Processing*, 1997, **12** (4) pp. 316-322

[79] **Thomas, S. et Groeninckx, G.,** Reactive compatibilization of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by the addition of compatibilizer precursor EPM-g-MA , *Polymer*, 1999, **40** (21), pp. 5799-5819.

[80] **Bousmina M., Ait-Kaidi A., Faisant J.B.**, Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *The society of rheology*, 1999, **43** (2), pp. 415-432

[81] **Ait-Kadi A., Marchal P., Chrissemant A.S., Bousmina M. and Choplin L.,** Quantitative analysis of mixer-type rheometers using Couette analogy, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2002, **80** (6), pp. 1166-1174

[82] **Grizzuti N., Giovanna B., Iorio G.,** Viscous behavior and mixing rules for an immiscible model polymer blend, *The society of Rheology*, 2000, **44**, pp. 149-164

[83] **Wu S.**, Surface and interfacial tensions of polymers, oligomers, plasticizers, and organic Pigments, dans *Polymer Handbook*, 3 rd ed., J. Brandup, E.H. Immergut, Eds.,J. Wiley & Sons, New York, 1989, pp. VI/411ff.

[84] **Walter E., Pronzato L.,** *Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales*, Ed. Masson, Paris, France, 1994

[85] **Fischer R.A.,** *Statistical methods for research workers*, 14th Ed. Oliver and Boyd, Edinburgh, UK, 1970

[86] **Snedecor G.W., Cochran W.G.,** Statistical methods, 8th Ed. Iowa State University Press, Ames, USA, 1989

[87] **Oshinski A. J., Keskkula H., Paul D.R**., The role of the matrix molecular weight in rubber thougened nylon 6 blends: 1. Morphology, *Polymer*, 1996, **37** (22), pp. 4891-4907

[88] **Okada O., Keskkula H., Paul D.R.,** Mechanical properties of blends of maleated ethylene-propylene rubber and nylon 6, *Polymer*, 2001, **42**, pp. 8715-8725

[89] **Correa C.A., Carvalho C.L., Bezzan A.L., Razzino C.A., Hage E.**, Structure property relationships in PA 6 and PP copolymers blended by single and twin screw extrusion, *International Polymer Processing*, 2006, **XXI**, pp. 440-448

[90] **Alliot-Lugaz.,** Mélanges polyamide-élastomère à haute résistance aux chocs, dans *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires : mélanges de polymères*, chapitre VII, 1986, Ed. gfp

[91] **Laura D.M., Keskkula H., Barlow J.W., Paul D.R.**, Effect of rubber particle size and rubber type on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6, *Polymer*, 2003, **44**, pp. 3347-3361

[92] **Oshinski A. J., Keskkula H., Paul D.R**., The role of the matrix molecular weight in rubber thougened nylon 6 blends: 2. Room temperature Izod impact toughness, *Polymer*, 1996, **37** (22), pp. 4909-4918

[93] **Ban L.L., Doyle M.J., Disko M.M., Smith R.G.**, Morphology of ethylene-co-propylene rubber modified nylon 66 blends, *Polymer Communications*, 1988, **29** (6), pp. 163-166

[94] **Gonzalez-Montiel A., Keskkula H., Paul D.R.**, Morphology of Nylon 6/ polypropylene blends compatibilized with maleated polypropylene, J*ournal of Polymer Science. Part B : Polymer Physics*, 1995, **33**, pp. 1751-1767

[95] **Favis B.D., Lavallee C., Derdouri A.,** Preparation for composite dispersed phase morphologies in incompatible and compatible blends melt processing, *Journal of materials science*, 1992, **27**, pp. 4211-4218

[96] **Pagnoulle C., Jérôme R.,** Particle-in particle morphology for the dispersed phase formed in reactive compatibilization of SAN/EPDM blends, *Polymer*, 2001, **42**, pp. 1893-1906

[97] **Martin P., Maquet C., Legras R., Bailly C., Leemans L., Van Gurp M., Van Duin M.,** Particle-in particle morphology in reactively compatibilized poly(butylene terephthalate)/epoxyde-containing rubber blends, *Polymer*, 2004, **45**, pp. 3277-3284

[98] **Jacobs, D., Zimmerman, J.**, Preparation of 6,6-nylon and related polyamides, dans *Polymerization processes, High Polymers*, 1977, Ed. Wiley, pp. 424-467

[99] **Mollard, G.**, Polyamide 6-6, dans *Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des Procédés*, 1997, **J 6515**, Ed. Techniques de l'ingénieur

[100] **Streiff F. A., Jaffer S., Schneider G.,** The design and application of static mixer technology, *3rd International Symposium on Mixing in Industrial Processing*, 1999, Osaka (Japon), pp. 107-114

[101] **Li H.Z., Fasol C., Choplin L.,** Residence time distribution of rheologically complex fluids passing through a Sulzer SMX static mixer, *Chemical Engineering Communications*, 1998, **165,** pp. 1-15

[102] **Liu S., Hrymak A. N., Wood P. E.,** Drop breakup in an SMX static mixer in laminar flow, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2005, **83**, pp. 793-807

ANNEXES

ANNEXE A

Modèle de Serpe appliqué aux mélanges PA 66 / PEG

1. Application aux mélanges obtenus à l'aide du malaxeur

L'ensemble des données utiles à la modélisation a été rappelé dans le tableau 3.8 du chapitre 3. Les essais utilisés pour l'identification, la validation et la répétition sont les mêmes que ceux utilisés pour le modèle de Serpe « modifié ». Le modèle de Serpe (relation 3.16 du chapitre 3) a été écrit sous la forme polynomiale suivante :

$$\ln(We^*) = \theta_1 + \theta_2 \ln\left(p^*\right) + e \qquad \textbf{(A.1)}$$

où θ_1 et θ_2 sont des constantes (avec $\theta_1 = \ln\ \theta_0$) et e le résidu

Identification paramétrique et incertitude sur les paramètres

Les coefficients du modèle ont été déterminés selon la méthode exposée dans l'annexe B. Leurs valeurs, ainsi que leur domaine de confiance, (déterminés par les relations 3.24 et 3.25 du chapitre 3), sont données dans le tableau A.1. Les bornes de l'intervalle réduit montrent que les deux coefficients sont significativement différents de zéro.

Coefficient	Valeur	Intervalle de confiance réduit		Intervalle de confiance	
		min	max	min	max
$\boldsymbol{\theta_1}$	-13.87	-14.39	-13.35	-21.78	-6.04
$\boldsymbol{\theta_2}$	-1.45	-1.50	-1.39	-2.24	-0.65

Tableau A.1 – Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de Serpe, (Mélanges réalisés à l'aide du malaxeur)

Corrélation des coefficients

La matrice des degrés de corrélations résultante est donnée par la relation A.2 :

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{bmatrix} 1 & \\ -0.998 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \end{bmatrix} \qquad \textbf{(A.2)}$$
$$\begin{bmatrix} \theta_1 & \theta_2 \end{bmatrix}$$

Validation du modèle

Les rapports des variances, indiqués dans le tableau A.2, vérifient bien la relation 3.29 du chapitre 3. Le modèle est donc validé statistiquement.

$(\sigma_m^2)_{id} = 0.060$; $(\sigma_m^2)_{val} = 0.173$; $(\sigma_m^2)_{rep} = 0.063$				
Rapport	$\mathbf{F = \sigma_1^2 / \sigma_2^2}$	$\mathbf{(n_1, n_2)}$	$\mathbf{1 / F_{0.05}(n_2, n_1)}$	$\mathbf{F_{0.05}(n_1, n_2)}$
$(\sigma_m^2)_{id} / (\sigma_m^2)_{rep}$	0.95	(2,1)	0.05	199.5
$(\sigma_m^2)_{id} / (\sigma_m^2)_{val}$	2.90	(2,2)	0.05	19
$(\sigma_m^2)_{val} / (\sigma_m^2)_{rep}$	2.76	(2,1)	0.05	199.5

Tableau A.2 – Test de Fischer-Snedecor

Par ailleurs, la figure A.1 compare les valeurs mesurées, $\ln(We^*)_{mes}$ et simulées $\ln(We^*)_{sim}$. Tous les points sont à l'intérieur de l'intervalle de confiance à 90% : il n'existe donc pas de valeurs aberrantes.

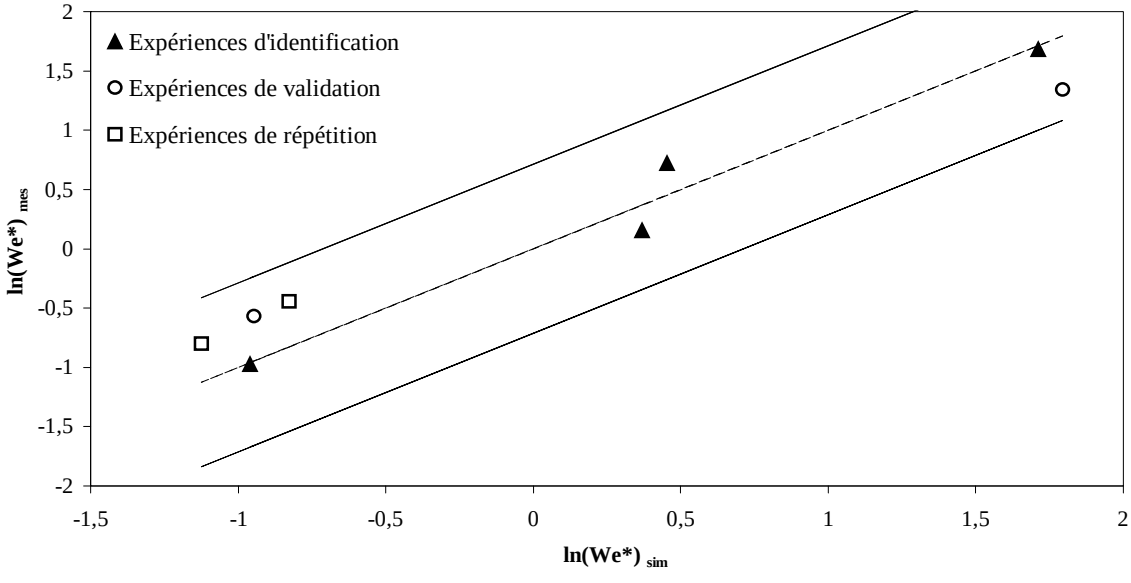


Figure A.1 - Comparaison entre les valeurs des réponses simulées et celles mesurées expérimentalement ; intervalle de confiance à 90% (—)

Simulation

La figure A.2 représente l'évolution du nombre de Weber modifié simulé (en pointillés) en fonction du rapport de viscosité modifié, auxquelles sont associés des points expérimentaux.

Pour cela, le modèle a été réécrit sous la forme d'une loi de puissance :

$$We^* = 9.4 \times 10^{-7} \times (p^*)^{-1.45} \qquad \textbf{(A.3)}$$

Afin d'estimer l'erreur sur les valeurs de We* prédites à l'aide du modèle, un intervalle de confiance (en trait plein sur la figure A.2) a été construit selon la méthode décrite en annexe C.

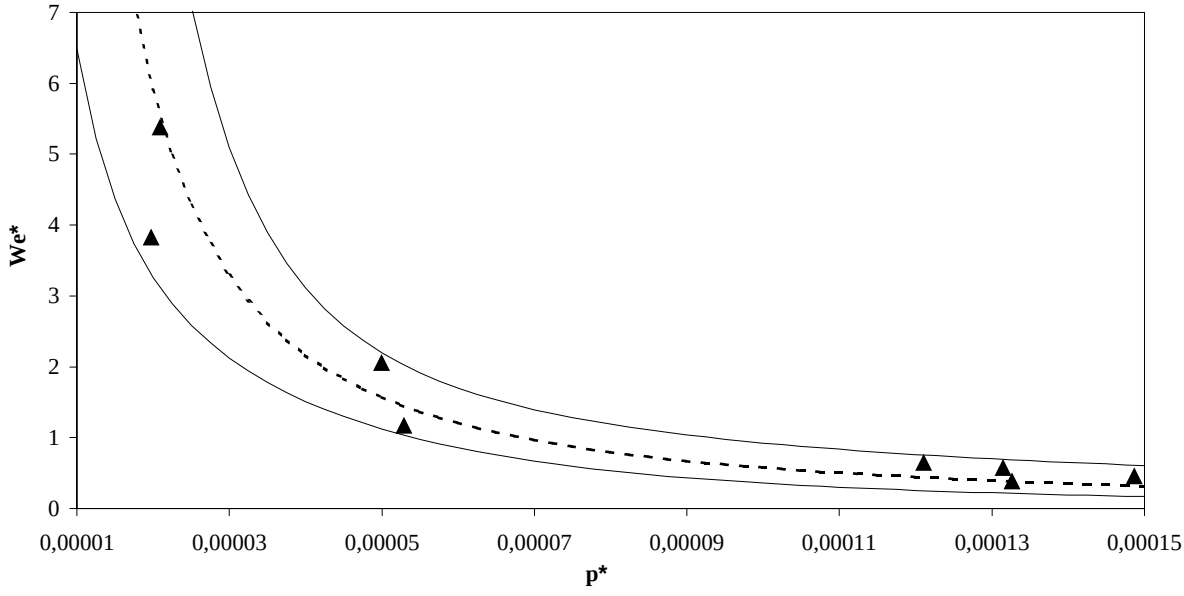


Figure A.2 – Simulation du nombre de Weber modifié en fonction du rapport de viscosité modifié (Modèle de Serpe – Dispositif : malaxeur)

Ces résultats montrent qu'il existe une bonne concordance entre la simulation et l'expérience, avec toutefois une erreur d'estimation relativement importante.

2. Application aux mélanges obtenus à l'aide du microcompounder

L'ensemble des données utiles à la modélisation a été rappelé dans le tableau 3.11 du chapitre 3.

Identification paramétrique et incertitude sur les paramètres

Les coefficients du modèle ont été déterminés selon la méthode exposée dans l'annexe B, à partir des essais 12, 14 et 16. Leurs valeurs ont été reportées dans le tableau A3, ainsi que leur domaine de confiance, déterminés par les relations 3.24 et 3.25 du chapitre 3. Les bornes de l'intervalle réduit montrent que les deux coefficients sont significativement différents de zéro.

Coefficient	**Valeur**	**Intervalle de confiance réduit**		**Intervalle de confiance**	
		min	**max**	**min**	**max**
$\boldsymbol{\theta_1}$	-10.55	-12.77	-8.33	-42.22	21.12
$\boldsymbol{\theta_2}$	-1.50	-1.75	-1.24	-5.12	2.13

Tableau A.3 – Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle de Serpe, (Mélanges réalisés à l'aide du microcompounder)

Corrélation des coefficients

La matrice résultante des degrés de corrélations est donnée par la relation A.4 :

$$\Sigma(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = \begin{bmatrix} 1 & \\ -0.997 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 & \\ & \theta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 & \theta_2 \end{bmatrix} \qquad \textbf{(A.4)}$$

Validation du modèle

Les rapports des variances, indiqués dans le tableau A.4, vérifient bien la relation 3.29 du chapitre 3. Le modèle est donc validé statistiquement. A noter que la variance d'erreur de mesure des expériences de validation a été calculée à partir des essais 11 et 13. La variance d'erreur de mesure des expériences de répétition a été calculée à partir des essais 15 et 17.

$(\sigma_m^2)_{id} = 0.150$; $(\sigma_m^2)_{val} = 0.156$; $(\sigma_m^2)_{rep} = 0.010$				
Rapport	$\mathbf{F = \sigma_1^2 / \sigma_2^2}$	$\mathbf{(n_1,n_2)}$	$\mathbf{1 / F_{0.05}(n_2,n_1)}$	$\mathbf{F_{0.05}(n_1,n_2)}$
$(\sigma_m^2)_{id} / (\sigma_m^2)_{rep}$	15.08	(1,1)	0.006	161
$(\sigma_m^2)_{id} / (\sigma_m^2)_{val}$	1.04	(1,2)	0.005	18.5
$(\sigma_m^2)_{val} / (\sigma_m^2)_{rep}$	15.75	(2,1)	0.05	199.5

Tableau A.4 – Test de Fischer-Snedecor

Par ailleurs, la figure A.3 compare les valeurs mesurées, $\ln(We^*)_{mes}$ et simulées $\ln(We^*)_{sim}$. Tous les points sont à l'intérieur de l'intervalle de confiance à 90%, preuve qu'il n'existe pas de valeurs aberrantes.

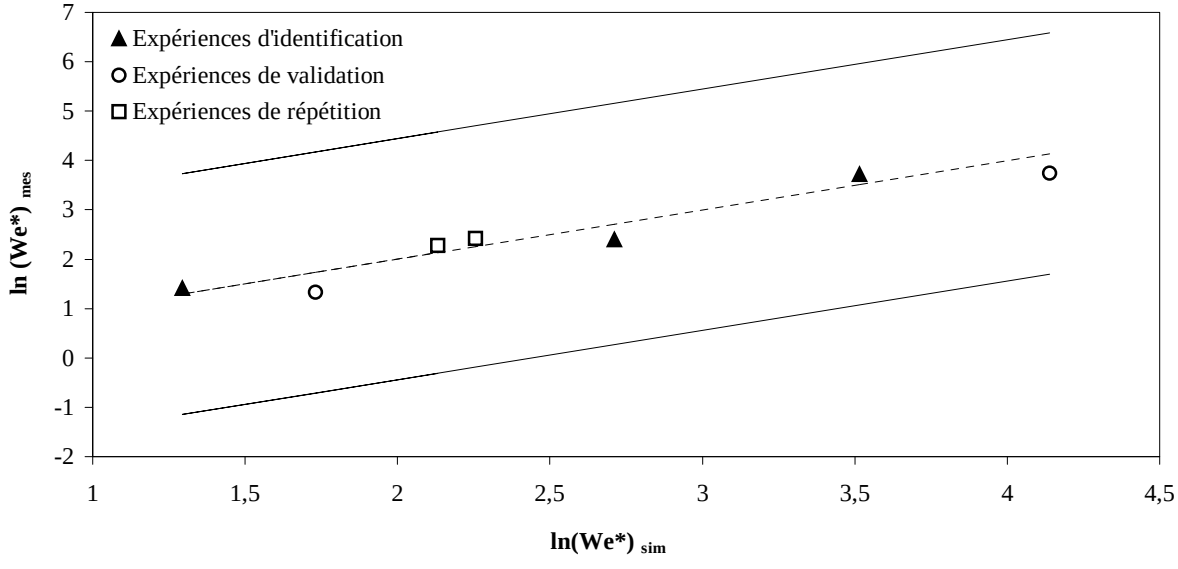


Figure A.3 - Comparaison entre les valeurs des réponses simulées et celles mesurées expérimentalement ; intervalle de confiance à 90% (—)

Simulation

Comme dans le cas des essais réalisés avec le malaxeur, la figure A.4 représente l'évolution du nombre de Weber modifié simulé en fonction du rapport de viscosité modifié, auxquelles sont associées des points expérimentaux. Pour cela, le modèle a été réécrit sous la forme d'une loi de puissance :

$$We^{*} = 2.6\times10^{-5}\times\left(p^{*}\right)^{-1.50} \qquad \textbf{(A.5)}$$

Un intervalle de confiance, représenté en trait plein, a été calculé à partir de la méthode décrite en annexe C en utilisant une variance globale (calculée à partir de l'ensemble des expériences).

Ces résultats montrent encore une concordance plus ou moins bonne entre la simulation et l'expérience, avec toutefois une erreur d'estimation relativement importante.

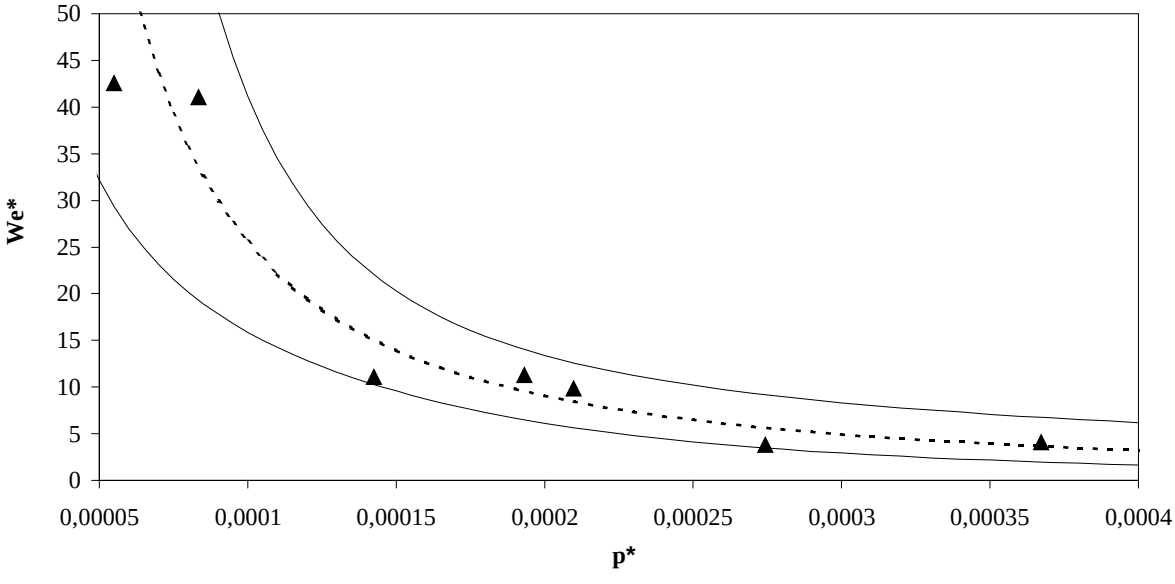


Figure A.4 – Evolution du nombre de Weber modifié en fonction du rapport de viscosité modifié (Modèle de Serpe - Dispositif : microcompounder)

ANNEXE B

Notions de base sur les régressions multilinéaires

Lorsqu'un expérimentateur réalise un essai en un point expérimental, il obtient une réponse y qui peut être modélisée par un polynôme du second degré avec interaction. Dans ce qui suit, on considèrera l'exemple de l'influence de deux facteurs x_1 et x_2 sur la réponse y. Dans ce cas, le modèle polynomial s'écrit sous la forme :

$$y = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \theta_3 x_1^2 + \theta_4 x_2^2 + \theta_5 x_1 x_2 + e \qquad \textbf{(B.1)}$$

où θ_i (i = 0 ….5) sont les coefficients du modèle et e le résidu c'est - à - dire l'écart entre la valeur renvoyée par le modèle et la valeur mesurée expérimentalement.

Si l'on considère n points expérimentaux, on obtient donc un système de n équations à q coefficients θ_i :

$$\begin{cases} y_1 = \theta_0 + \theta_1 x_{1,1} + \theta_2 x_{2,1} + \theta_3 x_{1,1}^2 + \theta_4 x_{2,1}^2 + \theta_5 x_{1,1} x_{2,1} + e_1 \\ y_2 = \theta_0 + \theta_1 x_{1,2} + \theta_2 x_{2,2} + \theta_3 x_{1,2}^2 + \theta_4 x_{2,2}^2 + \theta_5 x_{1,2} x_{2,2} + e_2 \\ \quad \bullet \\ \quad \bullet \\ \quad \bullet \\ y_n = \theta_0 + \theta_1 x_{1,n} + \theta_2 x_{2,n} + \theta_3 x_{1,n}^2 + \theta_4 x_{2,n}^2 + \theta_5 x_{1,n} x_{2,n} + e_n \end{cases} \qquad \textbf{(B.2)}$$

Pour une meilleure compréhension et résolution de ce système, il est préférable de l'écrire sous une forme matricielle :

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{e} \qquad \textbf{(B.3)}$$

où $\mathbf{y}$ est le vecteur des réponses mesurées, $\mathbf{X}$ la matrice des effets, obtenue à partir du système d'équations et du modèle choisi, $\boldsymbol{\theta}$ le vecteur des coefficients et $\mathbf{e}$ le vecteur des résidus

Ce système comprend un nombre d'inconnues (n résidus + q coefficients) supérieur au nombre d'équations (n), ce qui empêche sa résolution directe. Pour résoudre ce problème, il est donc nécessaire d'introduire q équations supplémentaires.

Si on considère la $i^{ème}$ expérience, le résidu e_i est défini comme la somme de l'erreur d'ajustement du modèle Λ_i (due à l'incertitude sur les coefficients du modèle) et de l'erreur de mesure σ_{mi} :

$$e_i = \Lambda_i + \sigma_{mi} \qquad \textbf{(B.4)}$$

La variance d'erreur, σ_r^2, est la somme de la variance d'erreur d'ajustement du modèle, Λ^2, et de la variance d'erreur de mesure, σ_m^2 :

$$\sigma_r^2 = \Lambda^2 + \sigma_m^2 \qquad \textbf{(B.5)}$$

La variance d'erreur de mesure ne peut être réduite par des considérations théoriques, car elle dépend de l'expérimentation. La variance d'erreur d'ajustement du modèle peut quant à elle être minimisée pour un jeu de coefficients donnés. La recherche du minimum de variance d'erreur consistera donc à rechercher le jeu de coefficients minimisant la variance d'erreur σ_r^2. Comme σ_r^2 est proportionnelle à la somme des carrés des écarts ($\mathbf{e}^t\mathbf{e}$ sous la forme matricielle), la variance sera minimale par rapport aux coefficients si :

$$\frac{\partial \mathbf{e}^t\mathbf{e}}{\partial \boldsymbol{\theta}} = 0 \qquad \textbf{(B.6)}$$

La relation B.6 représente les q équations supplémentaires, nécessaire à la résolution du problème. Au final, on se retrouve donc avec un système de n + q équations à n + q inconnues :

$$\begin{cases} \mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{e} \\ \dfrac{\partial \mathbf{e}^t\mathbf{e}}{\partial \boldsymbol{\theta}} = 0 \end{cases} \qquad \textbf{(B.7)}$$

La solution de ce système est :

$$\begin{cases} \hat{\boldsymbol{\theta}} = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^t\mathbf{y} \\ \hat{\mathbf{e}} = \mathbf{y} - \mathbf{X}(\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^t\mathbf{y} \end{cases} \qquad \textbf{(B.8)}$$

La matrice $\mathbf{X}^t\mathbf{X}$ est appelée matrice d'information. La matrice $(\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}$ est appelée matrice de dispersion.

Les accents circonflexes sur les coefficients et les résidus sont là pour rappeler qu'il s'agit de valeurs estimées en recherchant le minimum de variance d'erreur.

La variance d'erreur de mesure peut être, quant à elle, estimée par la relation B.9 :

$$\sigma_m^2 = \frac{\mathbf{e}^T\mathbf{e}}{n\text{-}q} \qquad \textbf{(B.9)}$$

ANNEXE C

Intervalle de confiance sur les valeurs simulées par un modèle polynomial grâce à l'algèbre matricielle

Considérons l'exemple du système présenté dans l'annexe B. Pour l'essai n°i, la différence entre la réponse simulée par le modèle, $\hat{y}_i$, et celle mesurée expérimentalement, y_i, est donnée par :

$$(\hat{y}_i - y_i) = \mathbf{x_i^t}(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta}) \qquad \textbf{(C.1)}$$

où $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ est le vecteur des coefficients du modèle estimés, $\boldsymbol{\theta}$ le vecteur des coefficients du modèle réels, $\mathbf{x_i^t}$, la transposée du vecteur des effets de l'essai n°i, obtenue à partir du plan d'expérience et du modèle choisi

La différence des écarts au carré entre la réponse simulée et celle mesurée est donc donnée par :

$$(\hat{y}_i - y_i)^2 = \mathbf{x_i^t}(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})^t \mathbf{x_i} \qquad \textbf{(C.2)}$$

D'où la variance :

$$E[(\hat{y}_i - y_i)^2] = \mathbf{x_i^t}\, E[(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})^t]\, \mathbf{x_i} \qquad \textbf{(C.3)}$$

avec E( ), l'espérance mathématique

L'espérance mathématique $E[(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})^t]$ étant égale par définition à la matrice des variances covariances, $\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})$, définie au chapitre 3 par la relation 3.26, l'équation C.3 peut s'écrire sous la forme :

$$E[(\hat{y}_i - y_i)^2] = \mathbf{x_i^t}\, \sigma_m^2 (\mathbf{X^t X})^{-1}\, \mathbf{x_i} \qquad \textbf{(C.4)}$$

avec σ_m^2, la variance de mesure

Par ailleurs, l'espérance mathématique $E[(\hat{y}_i - y_i)^2]$ étant égale par définition à la variance de la réponse y_i, $V(y_i)$, il vient :

$$V(y_i) = \mathbf{x_i^t}\, \sigma_m^2 (\mathbf{X^t X})^{-1}\, \mathbf{x_i} \qquad \textbf{(C.5)}$$

Lorsque le modèle est utilisé pour prédire une réponse, il est possible de déterminer un intervalle de confiance à 90 % à partir de la relation :

$$\hat{y}_i - Stu_{0.95}\sqrt{V(y_i)} \leq y_i \leq \hat{y}_i + Stu_{0.95}\sqrt{V(y_i)} \qquad \textbf{(C.6)}$$

où $Stu_{0.95}$, est la valeur du critère de Student à 95 % dépendant du nombre de degré de liberté

En combinant les équations C5 et C6, on arrive à la définition suivant de l'intervalle de confiance :

$$\hat{y}_i - Stu_{0.95}\sqrt{\mathbf{x_i^t}\ \sigma_m^2(\mathbf{X^tX})^{-1}\ \mathbf{x_i}} \leq y_i \leq \hat{y}_i + Stu_{0.95}\sqrt{\mathbf{x_i^t}\ \sigma_m^2(\mathbf{X^tX})^{-1}\ \mathbf{x_i}} \qquad \textbf{(C.7)}$$

ANNEXE D

Calcul de la perte de charge pour différents diamètres et longueurs de mélangeurs statiques SMX

Les pertes de charges ont été calculées pour des mélangeurs SMX DN3, DN4, DN6 et DN8 en considérant uniquement les caractéristiques du fluide le plus visqueux (polyamide). Les valeurs des pertes de charges maximales, obtenues pour un débit en polyamide de 70 mL/mn, sont reportées dans le tableau D1.

La valeur de K_L intervenant dans les calculs a été prise égale à 1200 et la viscosité du polyamide à 232.4 Pa.s.

	Nombre d'éléments	**Perte de charge maximale (bar)**	**Perte de charge maximale avec marge de 20 % de sécurité (bar)**
SMX DN3	**10**	4962	5955
	20	9924	11909
SMX DN4	**10**	902	1083
	20	1805	2166
SMX DN6	**10**	376	451
	20	752	902
SMX DN8	**10**	121	145
	20	241	290

Tableau D.1 – Pertes de charges dans les mélangeurs SMX, en fonction du diamètre du mélangeur et du nombre d'éléments

ANNEXE E

Protocole d'élaboration des mélanges PA 66 / PEG au moyen du dispositif pilote

Le schéma fonctionnel du dispositif, utilisé pour l'élaboration des mélanges PA 66 / PEG, a été rappelé sur la figure E.1. Pour plus de clarté dans la description du protocole, les différentes vannes ont été numérotées.

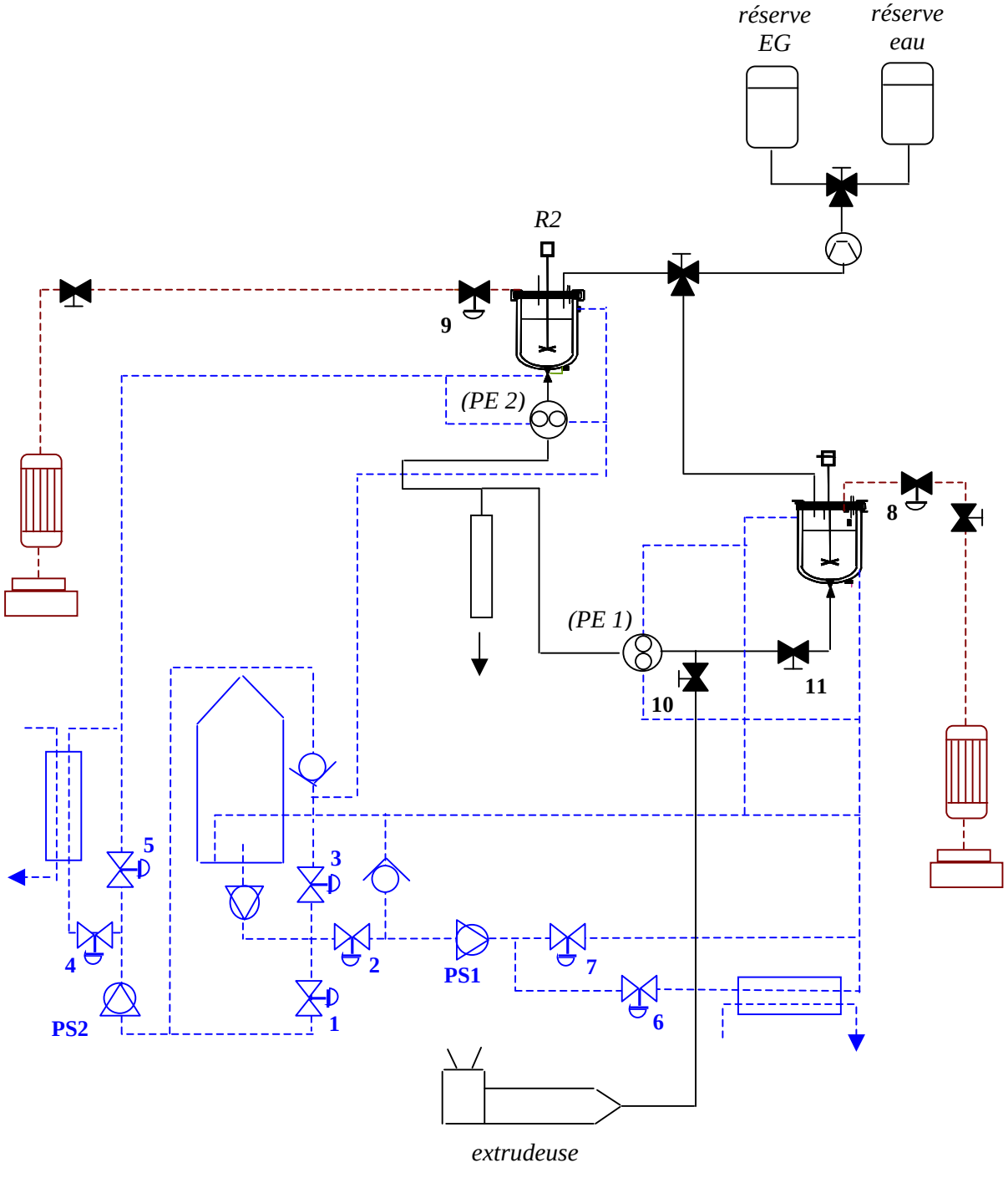


Figure E.1 – Schéma fonctionnel de l'installation

Dans ce qui suit, nous décrirons les différentes étapes du protocole qui ont été établies afin d'élaborer les mélanges PA 66 / PEG à l'aide du dispositif pilote.

Préparation du pilote

- Mettre en route la ventilation
- Ouvrir le circuit d'air comprimé.
- Ouvrir le circuit d'azote. Vérifier qu'il y a de l'azote dans la bouteille
- Vérifier que les réservoirs en éthylène glycol et en eau sont remplis
- Ouvrir Test point

  → Acquisition = OK

  → Run = start

- Mettre la chaudière sous tension, mettre le régulateur en route et régler la température sur 300 °C

Synthèse du polyamide 66

Opérations préliminaires

- Vérifier que la boucle primaire est bien à 300°C
- Vérifier la fermeture de la vanne de fond du réacteur R1
- Mettre en chauffe les cordons chauffants « sortie extrudeuse », « circuit de mélange »: augmenter ainsi progressivement la consigne de température des cordons par palier pour atteindre 220°C.
- Mettre en chauffe l'extrudeuse à 220°C.

Préchauffe du réacteur à 70°C

- Mettre la pompe de circulation PS1 en marche
- Mettre en route la circulation d'eau dans la double enveloppe de l'agitation magnétique
- Lancer le préchauffage du réacteur en mode automatique sur Test Point
- Mettre en chauffe le cordon chauffant « sortie R1 » à 70°C.

Charge des réactifs

La recette utilisée a été calculée pour obtenir 1 kg de PA 66 à partir d'une solution aqueuse de sel N concentrée à 52 % en masse, soit

→ une masse de sel N de 1159,3 g

→ une masse d'eau de 1070,1 g

2mL d'antimousse à 1%-wt ont également été ajouté à la recette.

- Mettre le réacteur à pression atmosphérique en ouvrant la vanne 8 (distillation)
- Mettre en place, sur le piquage pour l'alimentation, l'entonnoir et charger la totalité du sel N, puis 50% de l'eau, l'anti-mousse et enfin le reste de l'eau en rinçant les récipients

- Retirer l'entonnoir et mettre le bouchon sur le piquage pour l'alimentation
- Mettre en route l'agitation et régler la vitesse sur 80 tours/mn (avant la purge)

Purge du réacteur à l'azote

- Régler le détendeur d'azote réseau sur 3-4 bars et ouvrir la vanne d'arrivée d'azote sur le couvercle du réacteur
- Lancer le programme de purges sur Test Point (3 cycles de montée en pression et décompression de 60s)
- Fermer la vanne d'arrivée d'azote
- Remettre le réacteur à pression atmosphérique
- Repasser la vanne 8 en automatique

Lancement de la synthèse du PA 66

- Ouvrir l'eau de refroidissement du condenseur
- Mettre un erlen propre sur la balance en sortie du condenseur et faire la mise à zéro de la balance
- Créer un fichier de sauvegarde de l'essai sur Test Point

  → Aquisition = no

  → File

  → Aquisition = ok

  → Run = start

  → PID = auto

  → Consigne pression = 1

- Vérifier la température du fluide caloporteur dans la double enveloppe et dans la masse (70°C) et lancer le programme des rampes temps/température/pression pour un polyamide 6.6 sur Test Point

  → RAMPE = ON

Phase de concentration à 70%

- Si on atteint la masse d'eau nécessaire (574 g) pour être à une concentration en sel N de 70% avant la fin de la rampe de concentration, faire un step rampe dans Test Point pour passer à la rampe suivante (fermeture de la vanne de distillation et lancement de la rampe de chauffe)
- Lorsque cette phase de concentration est finie, peser la masse d'eau distillée, remettre un erlen propre et refaire la mise à zéro de la balance

Phase de distillation sous pression

- Lorsque la température masse atteint 245°C, lancer manuellement la régulation masse sur Test Point
- A la fin de cette phase, noter la masse d'eau distillée

Phase de décompression

- Lorsque la température masse atteint 250°C, lancer manuellement la décompression sur Test Point
- Réduire la vitesse d'agitation à 50 tours/mn
- En fin de décompression, réduire à nouveau la vitesse à 40 tours/mn et noter la masse d'eau distillée

Remarque : au cours des phases de concentration, de distillation sous pression et de décompression, la température du cordon « sortie R1 » sera progressivement augmentée jusqu'à 280°C

Nettoyage du circuit de mélange

- Quand la température masse atteint 200°C, ouvrir la vanne 10 et fermer la vanne 11
- Nettoyer le circuit de mélange avec du copolymère d'éthylène propylène

  → Régler la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse sur 15 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 sur 10 %

  → Au bout de 5 à 10 minutes, régler la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse sur 25 tours/mn

  → Quand la consigne du réacteur R1 passe à 244°C, passer les consignes de température des cordons « sortie extrudeuse » et « circuit de mélange » 240°C avec dans un premier temps, une vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 25 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 à 10 %. Puis, passer la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 35 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 à 15 %

- Nettoyer le circuit de mélange avec du PA 6

  → Quand la consigne du réacteur R1 passe à 264°C, introduire du PA 6 dans l'extrudeuse et passer les consignes de température des cordons « sortie extrudeuse » et « circuit de mélange » à 260°C.

  → Après quelques minutes, passer la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 140 tours/mn et régler le motovariateur de la pompe PE 1 sur 15 %

  → Quand la consigne du réacteur R1 passe à 279.2°C, passer les consignes de température des cordons « sortie extrudeuse » et « circuit de mélange » à 280°C et la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 150 tours/mn

- Nettoyer le circuit de mélange avec du PA 66

  → Quand la consigne de pression du réacteur R1 passe à 1.05 bars (début étape de finition), introduire du PA 66 dans l'extrudeuse

  → Après quelques minutes, régler la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 200 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 à 15 %

Fusion du PEG

Charge du réacteur R2

- Vérifier la fermeture de la vanne de fond du réacteur R2
- Juste après avoir chargé le sel N et en attendant que la température de R1 atteigne 70 °C, introduire le PEG (environ 500 g) dans le réacteur R2, à température ambiante
- Lancer l'agitation

Préchauffe du réacteur R2 à 180°C

- Mettre en route la circulation d'eau dans la double enveloppe de l'agitation magnétique
- Mettre en route la pompe Ps 2
- Lancer le chauffage du réacteur en mode automatique sur Test Point, en augmentant progressivement la température

Inertage du réacteur à l'azote

- A partir de 60-70°C, régler le détendeur d'azote réseau sur 3-4 bars et ouvrir la vanne d'arrivée d'azote sur le couvercle du réacteur
- Lancer le programme de purges sur Test Point (3 cycles de montée en pression et décompression de 60s)
- Fermer la vanne d'arrivée d'azote
- Remettre le réacteur à pression atmosphérique
- Repasser la vanne 9 en automatique
- Effectuer plusieurs fois cette opération au cours de la montée en température

Chauffe des conduites

- Mettre en chauffe les cordons « sortie R2 » et « circuit PEG » en montant progressivement la température jusqu'à 280 °C

Chauffe du réacteur à 275°C

- Pendant la synthèse du PA 66 (au cours de la phase de décompression), augmenter progressivement la température du réacteur R2, par paliers successifs jusqu'à 280°C

Elaboration des mélanges

- Pendant les cinq dernières minutes de l'étape de finition, mettre en place, en sortie de mélangeur statique, le bac de refroidissement et le remplir d'un mélange d'eau et de glace
- Vider l'extrudeuse et arrêter la pompe PE 1.
- Fermer la vanne 10 et ouvrir la vanne 11
- Lorsque la finition est terminée (passage de la consigne pression à 17,5 bars), arrêter l'agitation dans le réacteur R1

- Effectuer les opérations suivantes dans le réacteur R1 :

  → Rampe = OFF

  → Régulation fluide

  → Consigne de température du réacteur R1= 280 °C

  → Consigne de pression du réacteur R1= 10 bars

- Ouvrir la vanne d'arrivée d'azote (bouteille) jusqu'à l'obtention des 10 bars
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur R1 entièrement
- Mettre en route la pompe PE 1
- Quand le polyamide sort du mélangeur, passer la consigne de pression dans le réacteur R2 à 10 bars et ouvrir la vanne d'arrivée d'azote (bouteille) jusqu'à l'obtention des 10 bars
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur R2 entièrement
- Mettre en route la pompe PE 2
- Récupérer des échantillons de mélanges en sortie de mélangeur statique
- Penser à ajuster continuellement la pression dans les deux réacteurs au cours de l'étape de mélange

Nettoyage de l'installation

Nettoyage circuit de mélange avec de l'EPM

- Quand le réacteur R1 est vide, arrêter les pompes PE 1 et PE 2
- Fermer la vanne 11 et ouvrir la vanne 10
- Régler la température des cordons « sortie extrudeuse » et « circuit de mélange » à 280°C. Passer la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 35 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 à 15 %
- Au bout de 5 minutes, diminuer la température des cordons « sortie extrudeuse» et « circuit de mélange » à 260°C, ainsi que les zones de chauffe de l'extrudeuse.
- Une fois les températures à 260°C, diminuer la température des cordons « sortie extrudeuse », « circuit de mélange » à 240°C, ainsi que les zones de chauffe de l'extrudeuse. Régler la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse sur 25 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 sur 10 %
- Diminuer ensuite la température des cordons « sortie extrudeuse » et « circuit de mélange » à 220°C
- Une fois les températures à 220°C, arrêter l'extrudeuse et la pompe PE 1
- Passer les consignes des cordons « sortie extrudeuse» et « circuit de mélange » à 20°C

Première glycolyse du réacteur R1

- Pendant le nettoyage du circuit EPM, mettre le réacteur R1 à la pression atmosphérique et fermer ensuite la vanne de fond
- Démonter la vanne en sortie de la pompe à membrane et faire couler un peu d'éthylène glycol dans un bécher pour éliminer l'eau présente dans les conduites. Remettre ensuite en place la vanne.

- Mettre la consigne pression sous Test Point à 17.5 bars et la consigne température à 280°C
- Introduire 2 L d'éthylène glycol dans le réacteur R1
- Attendre que la température masse soit à 250°C et mettre l'agitation en marche (50 tours/mn)
- Le réacteur est en pression autogène à 5 bars, laisser dans ces conditions pendant 30 minutes minimum
- Une fois le circuit de mélange nettoyé (voir étape ci dessus), retirer la connexion entre le réacteur R1 et la pompe PE 1
- Placer un bouchon sur la vanne 11
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur totalement, puis la vanne 11

- Laisser dans ces conditions 10 minutes
- Puis, fermer la vanne 11 et enlever le bouchon
- Mettre en place la canne de vidange sur la vanne 11 et fixer l'autre extrémité sur le bac de récupération
- Mettre le boa d'aspiration au niveau de l'évent du bac de récupération
- Arrêter l'agitation
- Couler la glycolyse en ouvrant plus ou moins la vanne 11

Seconde glycolyse du réacteur R1

- Fermer la vanne 11
- Introduire 2 L d'éthylène-glycol dans le réacteur R1
- Mettre l'agitation en marche (50 tours/mn)
- Le réacteur est en pression autogène à 5 bars, laisser dans ces conditions pendant 30 minutes
- Mettre le boa d'aspiration au niveau de la sortie du condenseur
- Nettoyer la vanne de distillation faisant chuter la consigne de pression et en distillant quelques centaines de grammes d'éthylène glycol
- Nettoyer également la vanne de fond en la fermant et en l'ouvrant successivement
- Au bout de 30 minutes, arrêter l'agitation et couler la glycolyse en ouvrant plus ou moins la vanne 11
- Une fois la glycolyse coulée, fermer la vanne 11

Hydrolyses du réacteur R1

- Ouvrir la vanne d'arrivée d'eau de l'échangeur
- Passer la consigne de température à 205°C et celle de la pression à 17.5 bars
- Passer la consigne de température du cordon « sortie R1 » à 200°C
- Passer la consigne de la chaudière à 210°C
- Ensuite, refroidir manuellement le réacteur à 200°C
- Fermer alors la vanne de refroidissement et se remettre en automatique

Le réacteur est alors hydrolysé deux fois consécutivement dans les mêmes conditions :

- Introduire 2L d'eau dans le réacteur R1
- Mettre en marche l'agitation (50 tours/mn)

- Nettoyer la vanne de distillation en diminuant la consigne de pression et en distillant quelques centaines de grammes d'eau
- Au bout de 20 minutes, arrêter l'agitation et couler l'hydrolyse en ouvrant plus ou moins la vanne 11
- Passer la consigne du cordon « sortie R1 » à 20°C

Nettoyage de réacteur R2 et du circuit PEG

- Pendant le nettoyage de R1, mettre la consigne de chauffe du réacteur R2 à 100 °C, ainsi que les consignes des cordons « sortie R2 » et « circuit PEG » et fermer la vanne de fond du réacteur R2
- Une fois la température atteinte, introduire 2L d'eau dans le réacteur R2
- Mettre en route l'agitation
- Passer la consigne de pression à 17,5 bars
- Laisser dans ces conditions pendant 15 minutes
- Dévisser le capillaire de la conduite principale
- Puis, introduire 3-4 bars d'azote dans le réacteur R2
- Ouvrir la vanne de fond
- Faire tourner la pompe PE 2 à faible vitesse
- Arrêter l'agitation
- Arrêter la pompe PE 2
- Passer les consignes de température du réacteur R2 à 20°C, ainsi que les consignes de températures des cordons « sortie R2 » et « circuit PEG »

Arrêt du pilote

- Lancer le refroidissement de la chaudière (consigne 20°C) et faire circuler le fluide au travers de l'échangeur pour accélérer le refroidissement
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur R1 pour le sécher en faisant circuler un peu d'azote. Effectuer la même opération pour le réacteur R2
- Fermer les vannes de fond des deux réacteurs en laissant une légère pression d'azote dans le réacteur
- Quand la température chaudière est assez basse (50°C max), couper les pompes de circulation des boucles secondaires et arrêter la chaudière
- Fermer toutes les vannes d'arrivée d'eau et d'azote
- Couper la ventilation
- Remettre en place la connexion entre la sortie du réacteur R1 et la pompe PE 1
- Revisser le capillaire sur la conduite principale

ANNEXE F

Protocole d'élaboration des mélanges PA 66 / EPM au moyen du dispositif pilote

Le schéma fonctionnel du dispositif, utilisé pour l'élaboration des mélanges PA 66 / EPM, a été rappelé sur la figure F.1. Pour plus de clarté dans la description du protocole, les différentes vannes ont été numérotées.

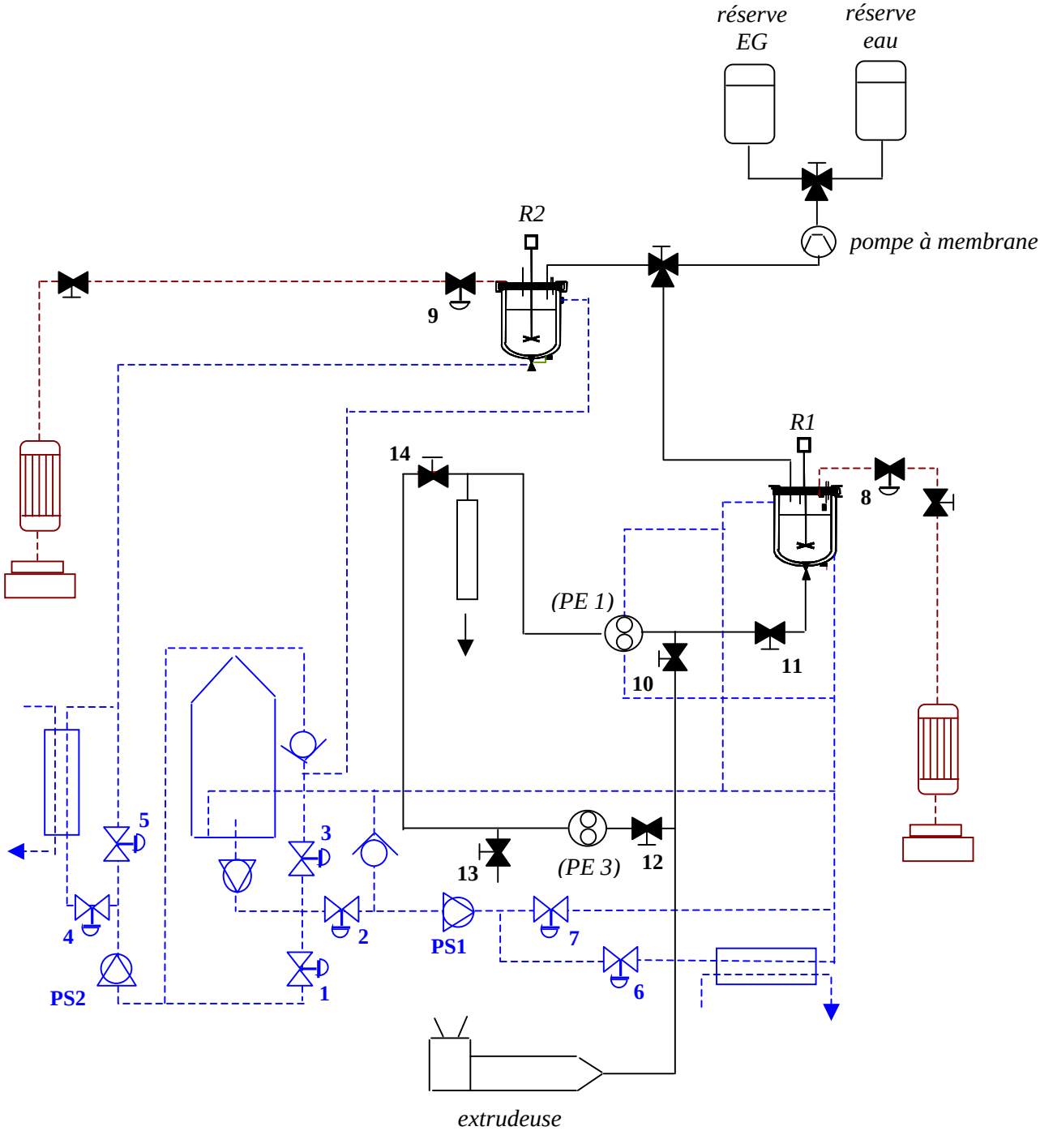


Figure F.1 – Schéma fonctionnel de l'installation

Dans ce qui suit, nous décrirons les différentes étapes du protocole qui ont été établies afin d'élaborer les mélanges PA 66 / EPM à l'aide du dispositif pilote.

Préparation du pilote

- Mettre en route la ventilation
- Ouvrir le circuit d'air comprimé.
- Ouvrir le circuit d'azote. Vérifier qu'il y a de l'azote dans la bouteille
- Vérifier que les réservoirs en éthylène glycol et en eau sont remplis
- Ouvrir Test point

  → Acquisition = OK

  → Run = start

- Mettre la chaudière sous tension, mettre le régulateur en route et régler la température sur 300 °C

Synthèse du polyamide 66

Opérations préliminaires

- Vérifier que la boucle primaire est bien à 300°C
- Vérifier la fermeture de la vanne de fond du réacteur R1
- Mettre en chauffe les cordons chauffants « sortie extrudeuse », « circuit de mélange », « vannes entrée mélangeur », « sortie extrudeuse vers PE 3 » ainsi que les cartouches chauffantes de la pompe PE 3: augmenter ainsi progressivement la consigne de température des cordons par palier pour atteindre 220°C.
- Mettre en chauffe l'extrudeuse à 220°C.

Préchauffe du réacteur à 70°C

- Mettre la pompe de circulation PS1 en marche
- Mettre en route la circulation d'eau dans la double enveloppe de l'agitation magnétique
- Lancer le préchauffage du réacteur en mode automatique sur Test Point
- Mettre en chauffe le cordon chauffant « sortie R1 » à 70°C.

Charge des réactifs

La recette utilisée a été calculée pour obtenir 1 kg de PA 66 à partir d'une solution aqueuse de sel N concentrée à 52 % en masse, soit

→ une masse de sel N de 1159,3 g

→ une masse d'eau de 1070,1 g

2mL d'antimousse à 1%-wt ont également été ajouté à la recette.

- Mettre le réacteur à pression atmosphérique en ouvrant la vanne 8 (distillation)

- Mettre en place, sur le piquage pour l'alimentation, l'entonnoir et charger la totalité du sel N, puis 50% de l'eau, l'anti-mousse et enfin le reste de l'eau en rinçant les récipients
- Retirer l'entonnoir et mettre le bouchon sur le piquage pour l'alimentation
- Mettre en route l'agitation et régler la vitesse sur 80 tours/mn (avant la purge)

Purge du réacteur à l'azote

- Régler le détendeur d'azote réseau sur 3-4 bars et ouvrir la vanne d'arrivée d'azote sur le couvercle du réacteur
- Lancer le programme de purges sur Test Point (3 cycles de montée en pression et décompression de 60s)
- Fermer la vanne d'arrivée d'azote
- Remettre le réacteur à pression atmosphérique
- Repasser la vanne 8 en automatique

Lancement de la synthèse du PA 66

- Ouvrir l'eau de refroidissement du condenseur
- Mettre un erlen propre sur la balance en sortie du condenseur et faire la mise à zéro de la balance
- Créer un fichier de sauvegarde de l'essai sur Test Point

  → Aquisition = no

  → File

  → Aquisition = ok

  → Run = start

  → PID = auto

  → Consigne pression = 1

- Vérifier la température du fluide caloporteur dans la double enveloppe et dans la masse (70°C) et lancer le programme des rampes temps/température/pression pour un polyamide 6.6 sur Test Point

  → RAMPE = ON

Phase de concentration à 70%

- Si on atteint la masse d'eau nécessaire (574 g) pour être à une concentration en sel N de 70% avant la fin de la rampe de concentration, faire un step rampe dans Test Point pour passer à la rampe suivante (fermeture de la vanne de distillation et lancement de la rampe de chauffe)
- Lorsque cette phase de concentration est finie, peser la masse d'eau distillée, remettre un erlen propre et refaire la mise à zéro de la balance

Phase de distillation sous pression

- Lorsque la température masse atteint 245°C, lancer manuellement la régulation masse sur Test Point

- A la fin de cette phase, noter la masse d'eau distillée

Phase de décompression

- Lorsque la température masse atteint 250°C, lancer manuellement la décompression sur Test Point
- Réduire la vitesse d'agitation à 50 tours/mn
- En fin de décompression, réduire à nouveau la vitesse à 40 tours/mn et noter la masse d'eau distillée

Remarque : au cours des phases de concentration, de distillation sous pression et de décompression, la température du cordon « sortie R1 » sera progressivement augmentée jusqu'à 280 °C

Nettoyage du circuit de mélange

- Quand la température masse atteint 200°C, ouvrir la vanne 10 et fermer les vanne 11, 12 et 14
- Nettoyer le circuit de mélange avec du copolymère d'éthylène propylène

  → Régler la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse sur 15 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 sur 10 %

  → Au bout de 5-10 minutes, régler la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse sur 25 tours/mn

  → Quand la consigne du réacteur R1 passe à 244°C, passer les consignes de température des cordons « sortie extrudeuse », « circuit de mélange », « vannes entrée mélangeur », « pompe PE 3 », « sortie extrudeuse vers PE 3 » à 240°C avec dans un premier temps, une vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 25 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 à 10 %. Puis, passer la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 35 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 à 15 %

- Nettoyer le circuit de mélange avec du PA 6

  → Quand la consigne du réacteur R1 passe à 264°C, introduire du PA 6 dans l'extrudeuse et passer les consignes de température des cordons « sortie extrudeuse », « circuit de mélange », « vannes entrée mélangeur », « pompe PE 3 », « sortie extrudeuse vers PE 3 » à 260°C

  → Après quelques minutes, passer la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 140 tours/mn et régler le motovariateur de la pompe PE 1 sur 15 %

  → Quand la consigne du réacteur R1 passe à 279.2°C, passer les consignes de température des cordons « sortie extrudeuse », « circuit de mélange », « vannes entrée mélangeur », « pompe PE 3 », « sortie extrudeuse vers PE 3 » à 280°C et la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à150 tours/mn

- Nettoyer le circuit de mélange avec du PA 66

  → Quand la consigne de pression du réacteur R1 passe à 1.05 bars (début étape de finition), introduire du PA 66 dans l'extrudeuse

→ Après quelques minutes, régler la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 200 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 à 15 %

Nettoyage circuit EPM

- 10 minutes avant la fin de l'étape de finition, vider l'extrudeuse puis l'arrêter
- Arrêter la pompe PE 1
- Fermer la vanne 10. Ouvrir les vannes 12 et 13
- Alimenter l'extrudeuse en EPM et mettre en route la pompe PE 3
- 1 minute avant la fin de l'étape de finition, mesurer le débit d'EPM par empotage en sortie de la vanne 13

Elaboration des mélanges

- Pendant les cinq dernières minutes de l'étape de finition, mettre en place, en sortie de mélangeur statique, le bac de refroidissement et le remplir d'un mélange d'eau et de glace
- Lorsque la finition est terminée (passage de la consigne pression à 17,5 bars), arrêter l'agitation dans le réacteur R1
- Effectuer les opérations suivantes dans le réacteur R1 :

  → Rampe = OFF

  → Régulation fluide

  → Consigne de température du réacteur R1= 280 °C

  → Consigne de pression du réacteur R1= 10 bars

- Ouvrir la vanne d'arrivée d'azote (bouteille) jusqu'à l'obtention des 10 bars
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur R1 entièrement, ainsi que la vanne 11
- Ajuster la pression dans le réacteur R1 à 10 bars
- Mettre en route la pompe PE 1
- Quand le polyamide sort du mélangeur, ouvrir la vanne 14 et fermer la vanne 13
- Prélever un jonc pendant 30 secondes et le peser pour avoir le débit massique global
- Penser à ajuster continuellement la pression dans le réacteur R1 au cours de l'étape de mélange

Nettoyage de l'installation

Nettoyage circuit EPM

- Quand le réacteur R1 est vide, arrêter la pompe PE 1
- Ouvrir la vanne 13 et fermer la vanne 14
- Diminuer progressivement la température de la pompe PE 3 et des cordons « vannes entrée mélangeur » et « sortie extrudeuse vers PE 3 » jusqu'à 220°C
- Une fois la température à 220°C, arrêter la pompe PE 3 et l'extrudeuse
- Fermer les vannes 12 et 11. Ouvrir la vanne 10

- Passer les consignes des cordons « vannes entrée mélangeur » et « sortie extrudeuse vers PE 3 », ainsi que la consigne des cartouches chauffantes de la pompe PE 3 à 20 °C

Nettoyage circuit de mélange avec de l'EPM

- Régler la température des cordons « sortie extrudeuse » et « circuit de mélange » à 280°C. Passer la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à 35 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 à 15 %
- Au bout de 5 minutes, diminuer la température des cordons « sortie extrudeuse» et « circuit de mélange » à 260°C, ainsi que les zones de chauffe de l'extrudeuse.
- Une fois les températures à 260°C, diminuer la température des cordons « sortie extrudeuse », « circuit de mélange » à 240°C, ainsi que les zones de chauffe de l'extrudeuse. Régler la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse sur 25 tours/mn et le motovariateur de la pompe PE 1 sur 10 %
- Diminuer ensuite la température des cordons « sortie extrudeuse » et « circuit de mélange » à 220°C
- Une fois les températures à 220°C, arrêter l'extrudeuse et la pompe PE 1
- Passer les consignes des cordons « sortie extrudeuse» et « circuit de mélange » à 20°C

Première glycolyse du réacteur R1

- Pendant le nettoyage du circuit EPM, mettre le réacteur R1 à la pression atmosphérique et fermer ensuite la vanne de fond
- Démonter la vanne en sortie de la pompe à membrane et faire couler un peu d'éthylène glycol dans un bécher pour éliminer l'eau présente dans les conduites. Remettre ensuite en place la vanne.
- Mettre la consigne pression sous Test Point à 17.5 bars et la consigne température à 280°C
- Introduire 2 L d'éthylène-glycol dans le réacteur R1
- Attendre que la température masse soit à 250°C et mettre l'agitation en marche (50 tours/mn)
- Le réacteur est en pression autogène à 5 bars, laisser dans ces conditions pendant 30 minutes minimum
- Une fois le circuit de mélange nettoyé (voir étape ci dessus), retirer la connexion entre le réacteur R1 et la pompe PE 1
- Placer un bouchon sur la vanne 11
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur totalement, puis la vanne 11
- Laisser dans ces conditions 10 minutes
- Puis, fermer la vanne 11 et enlever le bouchon
- Mettre en place la canne de vidange sur la vanne 11 et fixer l'autre extrémité sur le bac de récupération
- Mettre le boa d'aspiration au niveau de l'évent du bac de récupération
- Arrêter l'agitation
- Couler la glycolyse en ouvrant plus ou moins la vanne 11

Seconde glycolyse du réacteur R1

- Fermer la vanne 11
- Introduire 2 L d'éthylène-glycol dans le réacteur R1

- Mettre l'agitation en marche (50 tours/mn)
- Le réacteur est en pression autogène à 5 bars, laisser dans ces conditions pendant 30 minutes
- Mettre le boa d'aspiration au niveau de la sortie du condenseur
- Nettoyer la vanne de distillation faisant chuter la consigne de pression et en distillant quelques centaines de grammes d'éthylène glycol
- Nettoyer également la vanne de fond en la fermant et en l'ouvrant successivement
- Au bout de 30 minutes, arrêter l'agitation et couler la glycolyse en ouvrant plus ou moins la vanne 11
- Une fois la glycolyse coulée, fermer la vanne 11

Hydrolyses du réacteur R1

- Ouvrir la vanne d'arrivée d'eau de l'échangeur
- Passer la consigne de température à 205°C et celle de la pression à 17.5 bars
- Passer la consigne de température du cordon « sortie R1 » à 200°C
- Passer la consigne de la chaudière à 210°C
- Ensuite, refroidir manuellement le réacteur à 200°C
- Fermer alors la vanne de refroidissement et se remettre en automatique

Le réacteur est alors hydrolysé deux fois consécutivement dans les mêmes conditions :

- Introduire 2L d'eau dans le réacteur R1
- Mettre en marche l'agitation (50 tours/mn)
- Nettoyer la vanne de distillation en diminuant la consigne de pression et en distillant quelques centaines de grammes d'eau
- Au bout de 20 minutes, arrêter l'agitation et couler l'hydrolyse en ouvrant plus ou moins la vanne 11
- Passer la consigne du cordon « sortie R1 » à 20°C

Arrêt du pilote

- Lancer le refroidissement de la chaudière (consigne 20°C) et faire circuler le fluide au travers de l'échangeur pour accélérer le refroidissement
- Ouvrir la vanne de fond du réacteur R1 pour le sécher en faisant circuler un peu d'azote.
- Fermer la vanne de fond du réacteur R1 en laissant une légère pression d'azote dans le réacteur
- Quand la température chaudière est assez basse (50°C max), couper la pompe de circulation de la boucle secondaire et arrêter la chaudière
- Fermer toutes les vannes d'arrivée d'eau et d'azote
- Couper la ventilation
- Remettre en place la connexion entre la sortie du réacteur R1 et la pompe PE 1

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Thierry MEYER, Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse

Monsieur Jean-Pierre PUAUX, Professeur, LMP, Université Lyon1, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LEBLANC Jonathan

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude et mise au point d'un procédé d'élaboration de mélanges à base de polyamides combinant un pilote de polycondensation et des mélangeurs statiques"

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 24 septembre 2008
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55