



HAL
open science

Extrusion de l'Eudragit E100 assistée par du CO₂ supercritique : détermination de la distribution des temps de séjour

Clémence Nikitine, Élisabeth Rodier, Martial Sauceau, Jacques Fages

► To cite this version:

Clémence Nikitine, Élisabeth Rodier, Martial Sauceau, Jacques Fages. Extrusion de l'Eudragit E100 assistée par du CO₂ supercritique : détermination de la distribution des temps de séjour. 11ème congrès de la société française de génie des procédés, Oct 2007, Saint Etienne, France. 9 p. hal-01768721

HAL Id: hal-01768721

<https://hal.science/hal-01768721v1>

Submitted on 6 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Extrusion de l'Eudragit E100 assistée par du CO₂ supercritique : détermination de la distribution des temps de séjour

NIKITINE Clémence^{*}, RODIER Elisabeth, SAUCEAU Martial, FAGES Jacques
Centre RAPSODEE, UMR EMAC-CNRS 2392, Ecole des Mines d'Albi, 81013 Albi, FRANCE

Résumé

L'extrusion est un procédé largement utilisé industriellement pour la mise en forme de matériaux. Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement à l'utilisation du dioxyde de carbone supercritique (CO₂ Sc) comme agent porogène pour la fabrication de mousses polymères par extrusion. Pour cela, une extrudeuse monovis a été modifiée afin de pouvoir injecter du CO₂ Sc dissous au sein de la matière extrudée et ainsi fabriquer des mousses. La présence de CO₂ Sc au sein de la matière modifie entre autres les propriétés rhéologiques du matériau et a donc une influence sur l'écoulement dans l'extrudeuse. Afin de caractériser l'écoulement de la matière au sein de l'extrudeuse, des expériences de traçage ont été réalisées en présence et en absence de CO₂. Cela nous a permis de mettre en évidence l'écart de l'écoulement réel à un écoulement piston ainsi que l'influence de la présence de CO₂ dans l'extrudeuse.

Mots-clés : extrusion, Eudragit E100, distribution des temps de séjour, dioxyde de carbone, supercritique

1. Introduction

L'extrusion est un procédé de conversion d'une matière première en un produit de forme et de masse volumique uniforme en la faisant passer par une restriction dans des conditions contrôlées (Rauwendaal, 2001). Le transport est obtenu par au moins une vis en rotation à l'intérieur d'un fourreau fixe et la pression générée par la vis pousse la matière à travers une restriction appelée filière. C'est un procédé largement utilisé aujourd'hui dans les industries du papier, des plastiques et agroalimentaires (Rauwendaal, 2001). Une des applications particulières concerne la fabrication de mousses polymères. Les produits conventionnels sont obtenus en utilisant des agents de moussage chimiques. L'agent chimique, généralement un composé organique de faible poids moléculaire, est mélangé à la matrice polymère et se décompose quand il est chauffé au-delà d'une certaine température, provoquant la production d'un gaz et donc l'apparition des bulles. Cette méthode permet d'obtenir des matériaux souvent hétérogènes et contenant des résidus issus de la dégradation de l'agent de nucléation. Le remplacement des agents de moussage chimique, tels que les chlorofluorocarbones ou des composés organiques volatils, par un fluide supercritique a ainsi été envisagé de façon à conserver le contrôle de la porosité tout en permettant un procédé respectueux de l'environnement.

Un fluide supercritique (FSC) est un fluide porté à une pression et une température au-delà de celles de son point critique. Un tel fluide présente des propriétés intermédiaires entre celles des gaz et des liquides (Eckert et al., 1996). Le plus couramment utilisé est le dioxyde de carbone (CO₂ Sc). Il présente les avantages d'être non toxique, naturel, gazeux aux conditions atmosphériques et d'avoir des coordonnées critiques peu élevées (7,4 MPa et 31°C).

Le CO₂ Sc a déjà été largement utilisé dans la mise en œuvre des polymères (Kazarian, 2000). Sa masse volumique proche de celle d'un liquide et sa diffusivité proche de celle d'un gaz lui offrent la capacité à se solubiliser fortement et rapidement dans les polymères. Ceci provoque en particulier la plastification et le gonflement des matériaux, avec une modification des propriétés mécaniques et physiques. Ainsi, les températures de transition vitreuse, de fusion, la viscosité ou la tension de surface de nombreux

^{*} Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : nikitine@enstima.fr

polymères sont abaissées, sans pour autant induire un changement du comportement viscoélastique (Gourgouillon et al., 1998 ; Kwag et al., 1999).

Dans le cadre de l'extrusion, le CO₂ Sc va modifier les propriétés rhéologiques de la matière au sein de l'extrudeuse et va jouer le rôle d'agent d'expansion au cours de la détente lors du passage dans la filière. Sa solubilisation élevée dans le polymère va se traduire par de fortes expansions. La diminution de viscosité va quant à elle aboutir à la limitation des contraintes mécaniques et à l'abaissement des températures opératoires au sein de l'extrudeuse. Ainsi, l'apport d'un FSC dans le procédé d'extrusion permettrait l'utilisation de molécules thermolabiles comme peuvent l'être les principes actifs pharmaceutiques. L'absence de résidus dûs à l'agent de moussage est aussi un avantage pour une application dans l'industrie pharmaceutique.

L'objectif de ce travail est de développer un procédé d'extrusion couplé à l'utilisation d'un FSC. La présence de CO₂ modifie les propriétés physico-chimiques d'un polymère et donc son écoulement. L'étude de la distribution des temps de séjour (DTS) permet la caractérisation de l'écoulement et du mélange dans le procédé d'extrusion. L'objectif est de montrer l'influence du débit de CO₂ injecté sur l'écoulement du polymère.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériaux utilisés

Le polymère utilisé est l'Eudragit E100 (SPCI, France). La famille des Eudragit regroupe les polymères dérivés des esters acryliques et méthacryliques. Ce sont des polymères biocompatibles, c'est-à-dire des matériaux compatibles avec les tissus cellulaires et/ou le sang (Mark et al., 1990).

La Figure 1 représente un monomère de base d'un polymère Eudragit. Dans le cas, d'un Eudragit de type E, le groupement -alkyl représente un groupement éthyle (C₂H₆) et le groupement R une chaîne méthacrylate aminoalkyl (-COOCH₂CH₂N(CH₃)₂), donnant un caractère gastrorésistant au polymère. Ils sont en général utilisés pour masquer le goût et l'odeur ou pour protéger de l'humidité.

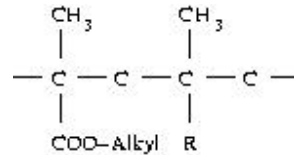


Figure 1. Schéma de base d'un monomère d'Eudragit

L'Eudragit E100 a été choisi pour cette étude car le CO₂ est très soluble dans ce polymère. De plus, il s'agit d'un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse, mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry, ATG DSC 111, SETARAM), est de 52,2°C. Une étude rhéologique à pression atmosphérique a été réalisée. Une diminution de la viscosité quand la vitesse de cisaillement augmente a ainsi été observée. Ceci caractérise un fluide rhéofluidifiant (Wolff et Dupuis, 1994). Enfin, la viscosité limite est de l'ordre de grandeur de celle de polymères fondus ($\cong 10^3$ Pa.s). Cette étude nous a finalement permis d'identifier des conditions opératoires permettant l'extrusion de l'Eudragit E100 tout en garantissant l'absence de dégradation thermique.

La détermination des DTS s'appuie sur l'utilisation d'un traceur, dont il existe une grande diversité (colorés, magnétiques, radioactifs, etc). Dans le cas de l'extrusion, on note une prédominance de trois types de traceurs. Tout d'abord, on trouve les traceurs colorés comme l'érythrosine (Ilo et Berghofer, 1999 ; Seker, 2005 ; Apruzzese et al., 2003) qui est détectée par analyse d'image et/ou colorimétrie. Ensuite, (Carneiro et al., 2004) ont utilisé un traceur fluorescent, le pérylène, qui est détecté en ligne par une méthode optique. Enfin, le chlorure de potassium (KCl) est aussi utilisé avec une détection effectuée en ligne par une mesure de conductimétrie au niveau de la filière (Ulu et Faller, 2002). Finalement, la méthode utilisant un traceur coloré a été retenue dans ce travail. Le traceur choisi est l'érythrosine (SIGMA-ALDRICH, Allemagne) et l'analyse est réalisée par spectrophotométrie UV après dissolution des extrudats dans l'éthanol (SDS, France).

2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la Figure 2. Il s'agit d'une extrudeuse monovis de diamètre 30 mm et de longueur 35 L/D (soit 1,05 m) (Rheoscam, Scamex). La vis est divisée en 3 zones, une première de longueur 20L/D et deux autres de longueur 7,5 L/D. Entre chaque zone, une bague de restriction a été installée afin d'assurer une étanchéité dynamique. La première zone est de géométrie conique afin d'assurer le convoyage du polymère solide puis la fusion-plastification. Ensuite, la vis devient cylindrique à partir de la première bague d'étanchéité cela jusqu'à la filière. Pour fixer la température dans l'extrudeuse, on dispose de 5 zones de régulation.

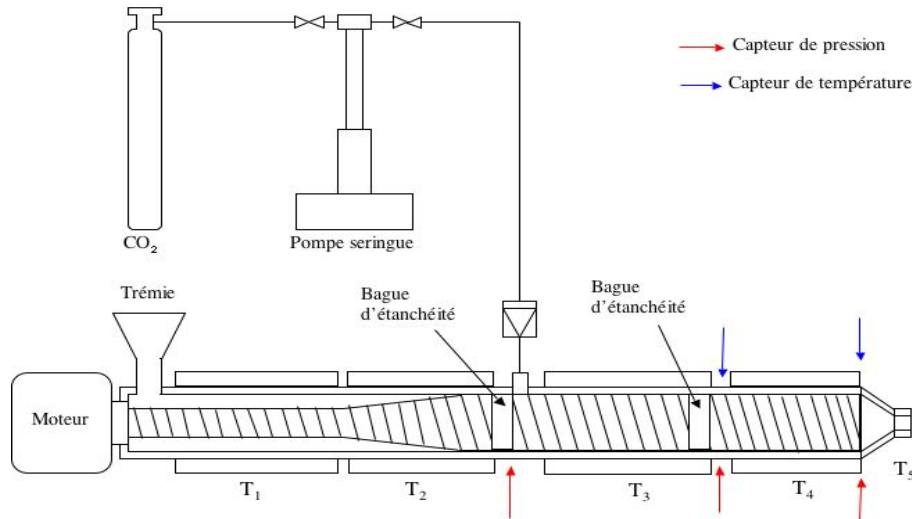


Figure 2. Dispositif expérimental

L'Eudragit E100 est introduit sous forme de granulés dans la trémie, puis est convoyé, fondu et mis sous pression afin de franchir la filière. Trois capteurs de pression et deux de température situés en aval des bagues d'étanchéité et en amont de la filière permettent de mesurer la pression et la température de la matière au sein de l'extrudeuse.

Le CO₂ (N45, Air Liquide) est alimenté à partir d'une réserve diphasique, puis est comprimé au moyen d'une pompe seringue (260D, ISCO) qui permet d'obtenir de très faibles débits, jusqu'à 0,1 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Le CO₂ est injecté à débit constant à une pression égale à celle de la matière au sein de l'extrudeuse. L'injecteur de type clapet se situe à environ 20L/D de la trémie, au début de la zone de pompage, c'est-à-dire la zone où la profondeur du chenal est constante.

2.3 Protocole expérimental

Afin d'analyser l'influence de la présence de CO₂ sur la distribution des temps de séjour dans l'extrudeuse, toutes les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes : la température tout le long de l'extrudeuse est fixée à 130°C, la vitesse de rotation de la vis est de 40 tr/min et en cas de présence de CO₂, son débit est fixé à 0,1 ml/min.

L'injection du traceur dans la trémie se fait en impulsion, c'est-à-dire que la quantité de traceur injectée passe brusquement de 0 à une concentration C_0 en un temps très court. Comme l'érythrosine est une poudre très fine, un pré-mélange avec une faible quantité d'Eudragit E100 (le ratio est de 0,025 g d'érythrosine dans 5 g d'Eudragit E100) est réalisé avant l'injection.

Une fois le traceur injecté (ce moment correspond à $t=0$), des échantillons sont prélevés en sortie toutes les 10 secondes au cours d'une expérience durant 10 minutes.

2.3 Techniques d'analyse

La méthode de détection du traceur coloré est une méthode d'analyse UV-visible (8452A, Diode array spectrophotometer). La spectrométrie d'absorption UV-visible est une méthode d'analyse chimique qui repose sur la capacité d'un corps à absorber certaines longueurs d'onde de la lumière. La loi de Beer-Lambert est une relation empirique qui permet de relier l'absorption de la lumière aux propriétés du

matériau dans lequel elle passe. Cette loi établit que l'absorption A est proportionnelle à la concentration C des molécules absorbant la lumière dans l'échantillon.

L'érythrosine est un traceur de couleur rouge absorbant la lumière dans le visible à une longueur d'onde $\lambda=530$ nm. L'Eudragit E100 absorbe la lumière à une longueur d'onde de 300 nm. Il n'y a pas de recouvrement entre les deux produits et il est donc possible de doser la quantité d'érythrosine contenue dans les extrudats en déterminant l'absorbance de la solution à 530 nm.

La courbe d'étalonnage a été réalisée en mesurant l'absorbance de 5 échantillons de concentrations connues en érythrosine. La relation reliant la concentration en érythrosine ($\text{g/g}_{\text{solvant}}$) et l'absorbance est la suivante :

$$C = 1,5593 \cdot 10^5 * A \quad (1)$$

3. Résultats

3.1 Reproductibilité

Avant d'analyser les courbes de DTS obtenues, il faut vérifier la reproductibilité des résultats, ainsi que le bilan matière sur l'érythrosine. La Figure 3 représente deux expériences réalisées en présence de CO_2 supercritique. Les deux courbes sont proches et superposables. Il en est de même en absence de CO_2 . Il ne reste donc plus qu'à vérifier le bilan matière. La fonction de distribution $E(t)$ correspond au rapport de concentration en érythrosine à l'instant t , $C(t)$ et à l'instant $t=0$, C_0 :

$$E(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (2)$$

Ainsi, les conditions de normalisation impliquent que :

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

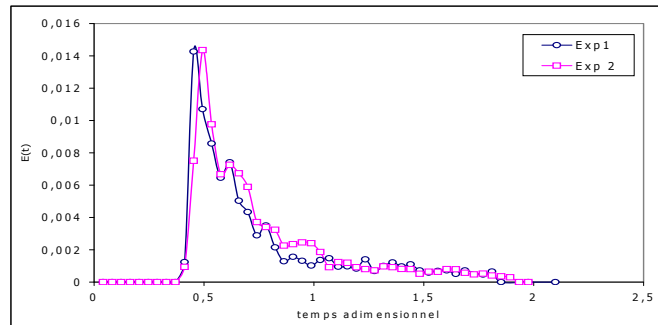


Figure 3. Distribution des temps de séjour pour deux expériences réalisées à $T = 130^\circ\text{C}$, $v = 40$ tr/min et $Q_{\text{CO}_2} = 0,1$ ml/min

Pour vérifier le bilan matière sur l'érythrosine, il suffit de déterminer la quantité totale d'érythrosine récupérée en sortie d'extrudeuse et la comparer à la quantité injectée, ce qui revient à vérifier l'Equation (3). Ceci est illustré dans le Tableau 1.

Table 1. Vérification du bilan matière sur l'érythrosine

		Equation (3)	Erreur (%)
Sans CO_2	Exp 1	0,92	8
	Exp 2	0,97	3
Avec CO_2	Exp 3	0,96	4
	Exp 4	0,89	11

L'erreur sur le bilan matière est d'au plus 11 %. Celle-ci est liée aux différentes erreurs expérimentales : erreur de la méthode d'analyse UV (environ 0,5 % d'erreur sur un même échantillon analysé 3 fois consécutivement), erreur sur la courbe d'étalonnage, erreurs de pesées successives de l'échantillon et du solvant (jusqu'à 5 % d'erreur sur un échantillon très faiblement concentré en érythrosine).

3.2 Caractérisation de l'écoulement

La Figure 4 représente les courbes de DTS obtenues avec et sans CO₂. Celles-ci ont été tracées de manière adimensionnelle. En abscisse, le temps est divisé par le temps de passage qui est différent en présence ou en absence de CO₂.

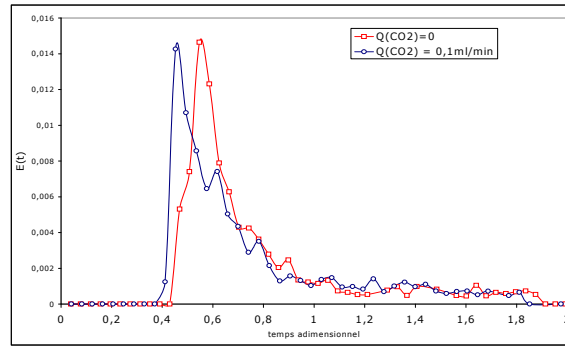


Figure 4. Distribution des temps de séjour pour deux expériences réalisées avec et sans CO₂, à T = 130°C et v = 40 tr/min

On remarque tout d'abord qu'en présence ou en absence de CO₂, l'allure de la courbe est similaire. En effet, on observe une longue traînée aux temps longs. Cela signifie qu'il existe un volume stagnant dans l'extrudeuse (Villiermaux, 1985). Ceci est d'ailleurs illustré par la comparaison des temps de passage, τ_s et des temps de séjour moyens, $\langle t \rangle$ (Table 2), ces derniers étant nettement inférieurs aux premiers. Ceci signifie que le volume accessible au traceur est plus faible que le volume de l'extrudeuse et qu'il existe donc une zone dite « stagnante » vis-à-vis de l'hydrodynamique. Dans cette zone, le fluide se trouve dans un état stagnant et il échange de la matière avec l'écoulement principal. Au vu de la longueur de la traînée (Figure 4), il semble que l'échange de matière avec le volume stagnant au sein de l'extrudeuse soit relativement lent.

Table 2. Comparaison des temps caractéristiques des DTS avec et sans CO₂

		τ (s)	$\langle t \rangle$ (s)	$\langle t \rangle_{\text{moy}}$ (s)	V_m/V_{ext}
Sans CO ₂	Exp 1	256	185	187 ± 2	0,27 ± 0,1
	Exp 2	256	189		
Avec CO ₂	Exp 3	244	160	170 ± 10	0,31 ± 0,3
	Exp 4	244	179		

En comparant les deux courbes, on remarque que les premières particules d'érythrosine apparaissent plus rapidement en présence de CO₂ (au bout d'un temps adimensionné de 0,41 contre 0,47, ce qui correspond à un écart d'environ 20 secondes). La présence de CO₂ supercritique diminue la viscosité du polymère (Kwag et al., 1999) et donc favorise l'écoulement de celui-ci, c'est pourquoi le traceur est détecté plus rapidement en sortie d'extrudeuse.

En revanche, la longueur de la traînée est sensiblement la même dans toutes les expériences réalisées. Pour pouvoir expliquer cela, il faut déterminer les zones de l'extrudeuse où l'écoulement paraît plus lent, celles-ci correspondant aux zones stagnantes. Le débit global dans la zone de pompage résulte de la superposition de deux écoulements élémentaires (Vergnes et Puissant, 2002) :

- Un débit de cisaillement Q_c , c'est le débit « moteur » de la zone de pompage (Equation 4).
- Un débit de refoulement Q_p , créé par la pression en tête de filière. C'est un débit « résistant » qui va tendre à diminuer le débit total (Equation 5)

$$Q_c = W \frac{V_{Fz}}{2} H_p \quad (4)$$

$$Q_p = \frac{WH_p^3 \Delta p}{12\eta Z_p} \quad (5)$$

Avec W la largeur du chenal, V_{Fz} la vitesse linéaire longitudinale dans l'axe du chenal, H_p la profondeur du chenal dans la zone de pompage, Z_p la longueur déroulée d'un tour d'hélice dans la zone de pompage, Δp la perte de charge au niveau de la filière, η la viscosité du polymère.

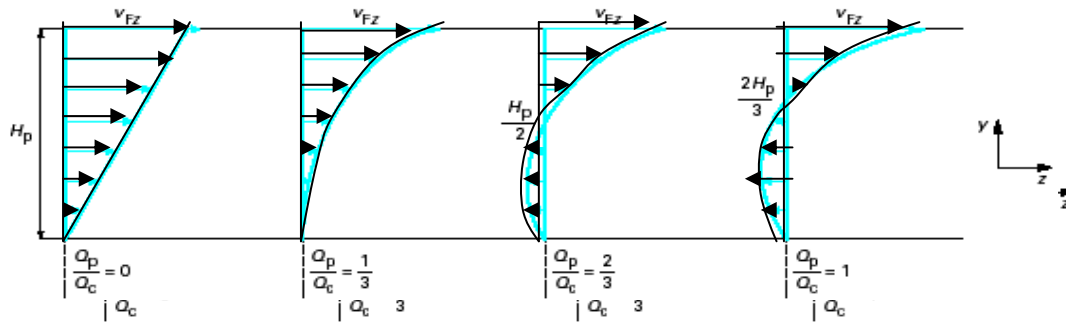


Figure 5. Evolution du profil de vitesse longitudinal en fonction des débits de cisaillement et de contre-pression (Vergnes et Puissant, 2002)

Le champ de vitesse dépend du rapport de ces deux débits (Figure 5), mais quelle que soit la valeur de ce rapport, la vitesse du polymère augmente lorsque l'on se rapproche du fourreau. En injectant du CO_2 dans l'extrudeuse, la viscosité de l'Eudragit E100 et la perte de charge ΔP diminuent, ce qui fait globalement diminuer le débit de refoulement. Ceci explique que les premières particules de traceur apparaissent plus rapidement en présence de CO_2 . Si on observe l'évolution du rapport Q_p/Q_c , on remarque que dans le cas où il n'y a pas de CO_2 dans l'extrudeuse, ce rapport est de 0,17. Il est donc inférieur à $1/3$ qui représente la valeur où il y a apparition d'un écoulement du polymère dirigé vers l'amont de la zone de pompage. Ceci signifie que les zones stagnantes ne sont pas dues à un débit retour de polymère. En revanche, au vu du profil de vitesses, il semble que ces zones se situent au niveau de la vis et non pas du fourreau. La diminution de la viscosité de l'Eudragit E100 en présence de CO_2 diminue le rapport des deux débits, et donc augmente la vitesse du polymère au contact de la vis. Mais le CO_2 et le polymère sont d'abord en contact au niveau du fourreau puis, par les phénomènes de diffusion et de mélange, le CO_2 et le polymère sont en contact au niveau de la vis. Mais ce phénomène n'est pas instantané, il dépend de la vitesse de diffusion et de mélange des produits. En augmentant le temps de séjour dans l'extrudeuse, on devrait pouvoir observer sur la courbe de distribution des temps de séjour, une diminution de la longueur de la traînée aux temps longs.

Enfin, on peut considérer qu'il existe des zones stagnantes tout le long de la vis, or la zone d'injection de CO_2 se situe à une longueur de $20L/D$ de la trémie, il y a donc toute une partie de l'écoulement qui n'est pas soumise aux modifications apportées par le CO_2 supercritique.

3.3 Modélisation de l'écoulement

Un des modèles les plus pertinents à ce jour de représentation d'une extrudeuse est un modèle d'association d'un réacteur piston avec un réacteur parfaitement agité (Yeh et Jaw, 1997). Pour tenir compte de la présence de zones stagnantes vis-à-vis de l'écoulement principal, un module est ajouté en parallèle du réacteur agité. L'échange de matière entre les deux modules s'effectue de manière lente (Figure 6) et est fixé par un débit d'échange égal à bq . En général, pour caractériser l'échange, on associe un temps caractéristique à l'échange de matière t_m qui correspond au temps de passage dans la zone stagnante (Equation 6) et un temps caractéristique de l'écoulement principal t_e , qui correspond à la somme des temps de passage dans les zones piston t_p et parfaitement agitée t_{RAC} (Equation 7).

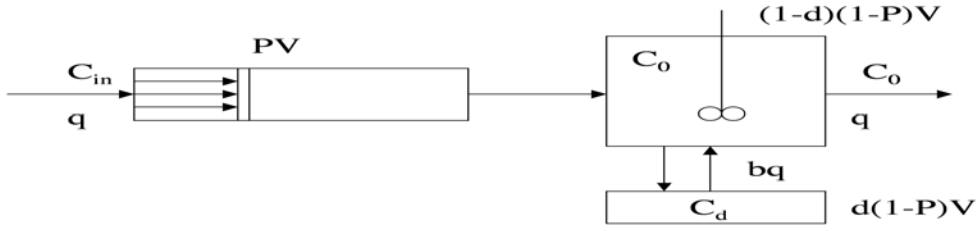


Figure 6. Principe du modèle : association d'un réacteur piston avec un réacteur agité avec échange

$$t_m = \frac{d(1-P)V}{bq} \quad (6)$$

$$t_e = t_p + t_{RAC} = \frac{PV}{q} + \frac{(1-d)(1-P)V}{q(1+b)} \quad (7)$$

La fonction de transfert $G(s)$ associée à un tel système est de la forme suivante :

$$G(s) = q \frac{d(1-P)\tau s + b}{[(1-P)\tau s + m_1][(1-P)\tau s + m_2]} \quad (8)$$

$$\text{avec } m_1, m_2 = \frac{(b+d) \pm \sqrt{(d+b)^2 - 4db(1-d)}}{2d(1-d)} \quad (9)$$

Lors de la détermination des paramètres du modèle, on prendra soin de vérifier que le rapport calculé entre le volume stagnant et le volume total de l'extrudeuse est égal au rapport obtenu expérimentalement (Table 2).

Table 3. Paramètres caractéristiques du modèle pour les différentes DTS réalisées

		P	d	b	t_p (s)	t_{RAC} (s)	t_m (s)	t_a (s)	t_d (s)
Sans CO ₂	Exp 1	0,47	0,528	0,14	120	56	511	120	490
	Exp 2	0,48	0,502	0,13	122	59	514	120	480
Avec CO ₂	Exp 3	0,41	0,564	0,18	100	53	451	100	440
	Exp 4	0,43	0,575	0,16	104	50	499	100	460

D'après les résultats présentés dans le tableau précédent, on note que les valeurs du paramètre b sont toujours environ 1,2 fois plus faibles en absence qu'en présence de CO₂ supercritique dans le système. Ainsi, même si la longueur de la traînée semble identique dans toutes les expériences réalisées, la présence de CO₂ tend à favoriser l'échange de matière entre les zones stagnantes et l'écoulement principal. Ceci est cohérent avec le fait que les propriétés de transfert du polymère sont modifiées par la présence de CO₂ supercritique.

De plus, il est possible de comparer le temps d'écoulement piston et le temps d'apparition de la première particule t_a . Ceux-ci sont identiques. Le temps de disparition t_d , de la dernière particule de traceur est de l'ordre de grandeur du temps t_m . La détection de faible quantité de traceur étant soumise à erreur expérimentale plus importante, on peut envisager que l'erreur sur le temps t_d est aussi plus importante et donc, que celui-ci correspond au temps t_m du modèle.

La Figure 7 représente un exemple de modélisation de la courbe de distribution des temps de séjour. Une association d'un réacteur piston avec un réacteur parfaitement agité échangeant de la matière avec un volume stagnant représente correctement les distributions de temps de séjour expérimentales. Dans cet exemple, en considérant le volume total du modèle égal au volume de l'extrudeuse, celle-ci peut être représentée par un réacteur piston de volume 69 cm³, un réacteur parfaitement agité de 44 cm³ et une zone

morte de 56 cm^3 . Ainsi, on obtient un rapport volume stagnant sur volume total de l'extrudeuse, de 0,33, ce qui est égal au rapport obtenu expérimentalement (Table 2). En calculant le volume libre de l'extrudeuse, on obtient un volume de 64 cm^3 après l'injection de CO_2 où le diamètre de la vis est constant et de 105 cm^3 avant l'injection. Dans une extrudeuse, on distingue 3 zones distinctes : une zone de convoyage solide sur 2 ou trois tours de vis, une zone de fusion et enfin une zone de pompage où le diamètre de la vis n'évolue pas. On peut ainsi, suggérer des associations entre ses différentes zones et les modules du modèle :

- le volume réacteur piston correspond quasiment au volume de la zone de pompage où le polymère est entièrement fondu. On peut aussi situer un écoulement piston dans la zone de convoyage solide au niveau de l'alimentation,
- le volume de réacteur agité avec échange avec un module stagnant se situe au niveau de la zone de fusion où il y a présence de polymère fondu et de polymère solide.

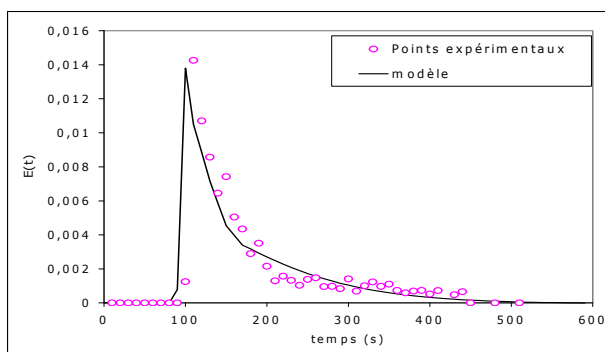


Figure 7. DTS : Modèle et points expérimentaux pour une expérience réalisée à $T = 130^\circ\text{C}$, $V = 40 \text{ tr/min}$ et $Q_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ ml/min}$

4. Conclusion

Un procédé fondé sur l'extrusion couplée à l'utilisation du dioxyde de carbone supercritique a été mis en œuvre. Dans ce travail, l'étude de l'influence du CO_2 supercritique sur l'écoulement de la matière dans l'extrudeuse a été réalisée. La non idéalité de l'écoulement dans l'extrudeuse a été observée et les zones stagnantes se situent au niveau de la vis. De plus, les premières particules de traceur apparaissent plus rapidement en présence de CO_2 . Ceci est dû au fait que le CO_2 modifie les propriétés rhéologiques du polymère en abaissant en particulier la viscosité. La longueur de la traînée est la même quelles que soient les conditions opératoires. Ceci peut s'expliquer par des temps de diffusion et de mélange longs. En effet, une première modélisation a montré que la présence de CO_2 augmente l'échange de matière entre les zones stagnantes et l'écoulement principal. Afin de mettre en évidence expérimentalement l'influence du CO_2 sur l'échange de matière, il faudrait augmenter le temps de passage des molécules dans l'extrudeuse. Pour cela, des expériences à plus faibles vitesses de rotation de vis pourront être réalisées.

Références

- Apruzzese, F., J. Pato, S.T. Balke, L.L. Diosady, 2003. In line measurement of residence time distribution in a co-rotating twin-screw extruder. *Food Res. Int.* 36, 461-467
- Carneiro, O.S., J.A. Covas, J.A. Ferreira, M.F. Cerqueira, 2004. On line monitoring of the residence time distribution along a kneading block of a twin-screw extruder. *Polym. Testing* 23, 925-937
- Eckert, C, B. Knutson, P. Debenedetti, 1996. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing. *Nature* 383, 313-383
- Gourgouillon, D., H.M.N.T. Aveino, M. Nunes Da Ponte, 1998. Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO_2 -saturated PEG 400. *J. Supercrit. Fluids* 13, 177-185
- Ilo, S., E. Berghofer, 1999. Kinetics of colour changes during extrusion cooking of maize grits. *J. of Food Eng.* 39, 73-80
- Kwag, C., C.W. Manke, E. Gulari, 1999. Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases. *J. Polym. Sci, Part B* 37, 2771-2781
- Kazarian, S.C., 2000. Polymer processing with supercritical fluids. *Polym. Sci.* 42, 78-101

- Mark, H.F., N.M. Bikales, C.G. Overberger, J. Wiley. 1990. Encyclopedia of polymer science and engineering. 2nd Ed., 9, 486
- Rauwendaal, C., 2001. Polymer extrusion. Hanser publishers München
- Seker M, 2005. Residence time distributions of starch with high moisture content in a single-screw extruder. J. Food Eng. 67, 317-324
- Ulu, E., J.F. Faller, 2002. RTD in a twin-screw food extruder. J. Food Eng. 53, 115-131
- Vergnes, B., S. Puissant, 2002. Extrusion monovis. Techniques de l'Ingénieur. Traité plastiques et composites, [AM 3650]
- Wolff, C., D. Dupuis, 1994. Viscosité. Techniques de l'Ingénieur, Traité Mesures et contrôle, [R2 350]
- Yeh, A.I., Y.M. Jaw, 1997. Modeling residence time distributions for single screw extrusion process. J. of Food Eng. 35, 211-232