



**HAL**  
open science

## Mesure du gonflement d'un polymère d'origine renouvelable en présence de dioxyde de carbone supercritique

Audrey Common, Élisabeth Rodier, Martial Sauceau, Jacques Fages

### ► To cite this version:

Audrey Common, Élisabeth Rodier, Martial Sauceau, Jacques Fages. Mesure du gonflement d'un polymère d'origine renouvelable en présence de dioxyde de carbone supercritique. SFGP 2009 -12ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Oct 2009, Marseille, France. 6 p. hal-01769844

**HAL Id: hal-01769844**

**<https://hal.science/hal-01769844>**

Submitted on 7 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.

## **Mesure du gonflement d'un polymère d'origine renouvelable en présence de dioxyde de carbone supercritique.**

COMMON Audrey\*, RODIER Elisabeth, SAUCEAU Martial, FAGES Jaques  
Université de Toulouse, Centre RAPSODEE, Ecole des Mines d'Albi  
81013 Albi, FRANCE

### **Résumé**

Les polymères d'origine renouvelable trouvent de plus en plus d'applications industrielles. Ils concilient les exigences de matériaux de hautes performances avec les exigences environnementales actuelles. Pour remplir le besoin de ces industries en procédé propre, il est nécessaire de mettre au point de nouveaux procédés utilisant moins de solvant et consommant moins d'énergie. Une voie prometteuse est l'utilisation de CO<sub>2</sub> supercritique (CO<sub>2</sub>sc). Il est soluble en grande quantité dans beaucoup de polymères fondus et agit comme un plastifiant ainsi qu'un agent de gonflement.

L'objectif de ces travaux est de mettre au point un nouveau procédé propre de production de particules d'un polymère d'origine renouvelable. Ce procédé est fondé sur l'utilisation du CO<sub>2</sub>sc et a pour but la production en continu de poudre fine de polymères thermoplastiques ayant une distribution de taille étroite, et ceci sans broyage ou tamisage ultérieur. La première étape de ces travaux consiste à caractériser le mélange polymère/CO<sub>2</sub>sc. À cette fin, nous avons réalisé des mesures de gonflement à hautes températures et hautes pressions sur du polymère fondu saturé en CO<sub>2</sub>. La suite de ces travaux de caractérisation sera la conception d'un équipement permettant la pulvérisation en continu d'un thermoplastique sans recours à des solvants.

**Mots-clés :** polymère, CO<sub>2</sub> supercritique, gonflement

### **1. Introduction**

Les contraintes environnementales de plus en plus fortes et la diminution des stocks de matières premières fossiles incitent les entreprises à développer une chimie dite « verte ». C'est dans ce cadre, que les polymères de source renouvelable ont pris de plus en plus d'importance dans de nombreux domaines industriels. Pour que la démarche environnementale soit complète, il est nécessaire de mettre au point de nouveaux procédés, permettant de mettre en forme ces polymères, sans utilisation excessive de solvant et en consommant moins d'énergie. C'est ainsi que l'idée est née de combiner les propriétés uniques des fluides supercritiques aux procédés de mise en forme de polymères. En effet, la dissolution de fluides supercritiques dans les polymères permet de transformer leurs propriétés physiques, notamment d'abaisser la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), la température de fusion et de diminuer la viscosité de façon importante. Ce phénomène permet de développer de nouvelles applications comme la formation de mousses de polymères sans utilisation de gaz polluants comme les HFC ou la production de particules de polymères sans utilisation de solvants nocifs ou polluants. Des processus d'imprégnation de matrices polymériques avec des principes actifs ont également été développés. Un des fluides supercritiques qui présente le plus d'intérêt est le dioxyde de carbone supercritique (CO<sub>2</sub>sc) car c'est un gaz peu cher, non toxique et dont la solubilité est significative dans de nombreux polymères.

---

\* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : [acommon@mines-albi.fr](mailto:acommon@mines-albi.fr)

Dans ces travaux, nous avons pour objectif de mettre au point un nouveau procédé continu propre de production de poudre de polymère d'origine renouvelable. Ceci implique la mise en œuvre du polymère en présence de CO<sub>2</sub>sc. Un pré-requis à la maîtrise de ce procédé est donc la connaissance de la solubilité du fluide supercritique dans le polymère.

Cependant, la plupart des techniques de mesures de solubilité nécessite la connaissance du gonflement du polymère au contact du CO<sub>2</sub> sous pression. La mesure de ce phénomène représente donc la première étape. La technique la plus simple et la plus courante consiste à visualiser le gonflement à travers des fenêtres en saphir d'une cellule haute pression. L'échantillon est souvent contenu dans un récipient transparent de façon à contenir le gonflement dans une seule dimension. Royer et al. (1999) ont appliqué cette technique au gonflement du PDMS. Ce polymère est liquide à température ambiante et son gonflement est important en présence de CO<sub>2</sub> : le volume de l'échantillon double à 20 MPa. Pasquali et al (2008) ont fait des mesures sur du PEG 1500 et constaté un gonflement de 34 % à 10 MPa, puis l'absence de gonflement supplémentaire aux pressions plus élevées.

La corrélation des mesures de gonflement à des mesures de solubilité peut être faite en supposant que le mélange est idéal. Cette hypothèse a été étudiée par Garg et al. (1994) pour un mélange CO<sub>2</sub>-PDMS. Il en ressort qu'aux basses pressions, le mélange est hautement non idéal mais qu'aux pressions supercritiques, le mélange devient moins compressible et se rapproche de l'idéalité. Il est donc possible de faire cette hypothèse lorsqu'on travaille en conditions supercritiques ce qui permet ensuite d'estimer la valeur de solubilité à partir de mesures de gonflement. Des mesures de gonflement en simultanément avec des mesures de solubilité ont été effectuées par FTIR par Flichy et al. (2002) sur un mélange PDMS-CO<sub>2</sub> et par Pasquali et al. (2008) sur un mélange PEG 1500-CO<sub>2</sub>. Ces mesures ont été effectuées à moyennes pressions (3 à 20 MPa) et moyenne température (35 et 55°C). Dans ce domaine, le mélange est non idéal. Par ailleurs, la cinétique de gonflement du polymère mis en contact avec le CO<sub>2</sub>sc permet d'estimer le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le polymère et donc une estimation des temps de mélange.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la mesure du gonflement d'un polymère d'origine renouvelable en présence de CO<sub>2</sub>sc. La méthode utilisée est une méthode visuelle et la cinétique de gonflement est étudiée en fonction de la pression.

## 2. Méthode expérimentale

Le polymère sous forme de granules est placé dans une éprouvette en verre spécialement conçue. La section constante de l'éprouvette permet de limiter le gonflement dans une seule direction. Le modèle retenu présente un diamètre intérieur de 6 mm, ce qui réduit les quantités de matières nécessaires. Cette éprouvette est graduée ce qui servira de repère et d'étalonnage lors de l'analyse d'image. Afin de connaître la hauteur initiale  $h_0$  de polymère le plus précisément possible, une procédure a été mise en place afin de le faire fondre au préalable tout en évitant l'apparition de bulles.

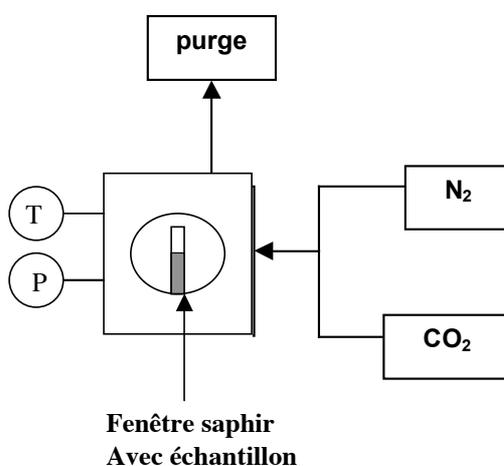


Figure 1: Dispositif utilisé pour la mesure de gonflement



Figure 2 : Photos de la cellule Sitec

L'éprouvette est ensuite introduite dans la cellule haute pression (Sitec). Un support métallique est placé au fond de la cellule afin de pouvoir observer le polymère sur toute sa hauteur. Les essais sont menés sur des échantillons d'environ 1,5 cm de hauteur et 4,5 g. La cellule peut fonctionner jusqu'à 200°C et 50 MPa (figure 1). Différentes vannes permettent l'introduction de CO<sub>2</sub>, d'azote et la purge. Une double enveloppe alimentée par un bain thermostaté assure le chauffage de la cellule. La pression dans la cellule est ajustée à l'aide d'une pompe seringue (ISCO). La pression et la température sont mesurées respectivement par un capteur de pression et un thermocouple. La cellule est équipée de fenêtres en saphir qui permettent l'observation de l'intérieur de la cellule (figure 2). Une caméra vidéo mesure la hauteur du polymère  $h(t)$  dans la cellule au cours du temps. Le gonflement  $\alpha(t)$ , qui est défini comme la variation du volume du polymère  $V(t)$  par rapport au volume initial  $V_0$ , est ensuite calculé de la manière suivante :

$$\alpha(t) = \frac{V(t) - V_0}{V_0} = \frac{h(t) - h_0}{h_0} \quad (1)$$

Le polymère s'oxydant très facilement à haute température, un inertage est nécessaire avant toute mesure. Afin de ne pas fausser les mesures en faisant fondre le polymère sous CO<sub>2</sub>, l'inertage est réalisé à l'azote. Après la purge, le polymère est alors chauffé à la température désirée, toujours supérieure à la température de fusion. Une fois la température atteinte, le CO<sub>2</sub> est introduit dans la cellule à la pression choisie. Le gonflement est alors suivi à l'aide d'une caméra numérique.

### 3. Résultats expérimentaux

Les mesures ont été réalisées à 185°C de 18 à 27 MPa et seront complétées par des mesures à 10 et 40 MPa. Pour chaque pression, une cinétique de gonflement a été relevée, telle que présentée sur la Figure 3 à 18 MPa et sur la Figure 4 à 20 MPa. La représentation de ces données par un modèle permettra d'estimer des coefficients de diffusion. Sur la Figure 3, un palier apparaît au bout de 25 heures. Ce temps est variable selon les pressions et la hauteur de l'échantillon. Ainsi sur la Figure 4, l'équilibre est atteint plus rapidement. Ce palier correspond à la quantité maximale de CO<sub>2</sub> dissoute dans la quantité de polymère mise en œuvre dans des conditions d'équilibre. Cette quantité maximale est donc la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la polymère.

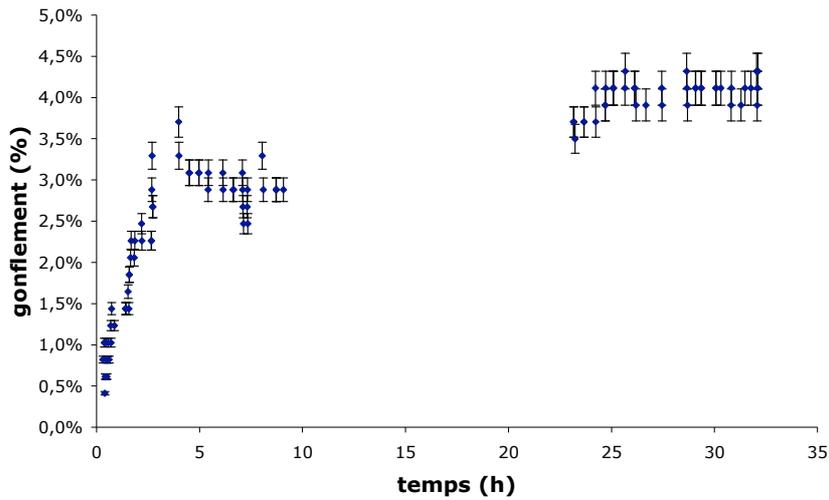


Figure 3: Cinétique du gonflement sous  $CO_2$  supercritique à 18 MPa, 185°C.

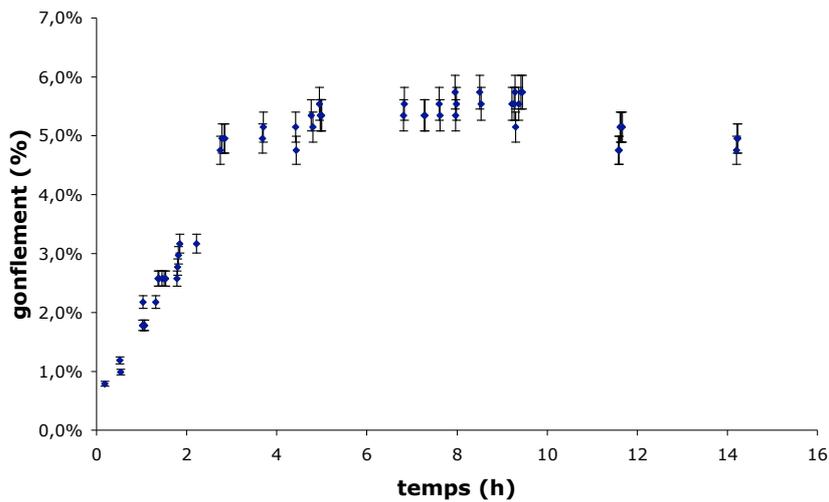


Figure 4: Cinétique du gonflement sous  $CO_2$  supercritique à 20 MPa, 185°C.

Le gonflement maximal à 185°C est représenté sur la Figure 5 en fonction de la pression entre 18 et 26,5 MPa. L'évolution du gonflement semble linéaire sur le domaine de pressions étudiées.

Une estimation de la solubilité a été réalisée à partir de ces mesures de gonflement. L'hypothèse que le mélange est idéal est faite, ce qui permet d'estimer que le gonflement correspond à la masse de  $CO_2$  dissoute dans le polymère. On obtient alors la formule suivante :

$$\text{solubilité} = \frac{m_{CO_2}}{m_t} = \frac{(V_\infty - V_0) * \rho_{CO_2}}{\rho_P * V_0 + (V_\infty - V_0) * \rho_{CO_2}} = \frac{\alpha_\infty * \rho_{CO_2}}{\rho_P + \alpha_\infty * \rho_{CO_2}} \quad (2)$$

- avec
- $m_t$ : Masse totale (polymère +  $CO_2$ )
  - $m_{CO_2}$ : Masse de  $CO_2$
  - $V_\infty$ : Volume du polymère à l'équilibre
  - $\rho_{CO_2}$ : Masse volumique du  $CO_2$ .
  - $\rho_P$ : Masse volumique du polymère
  - $\alpha_\infty$ : Gonflement mesuré à l'équilibre

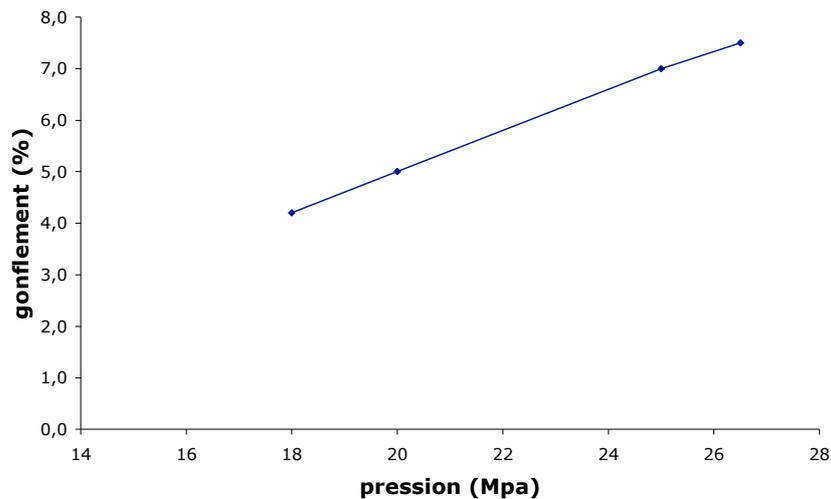


Figure 5 : Evolution du gonflement avec la pression

La masse volumique du CO<sub>2</sub> est obtenue sur le site internet de NIST, à partir de l'équation d'état de Span et Wagner (1996). Les valeurs obtenues sont présentées sur la Figure 6. La solubilité à 185°C varie de 1 à 3 % dans la gamme de pressions étudiées.

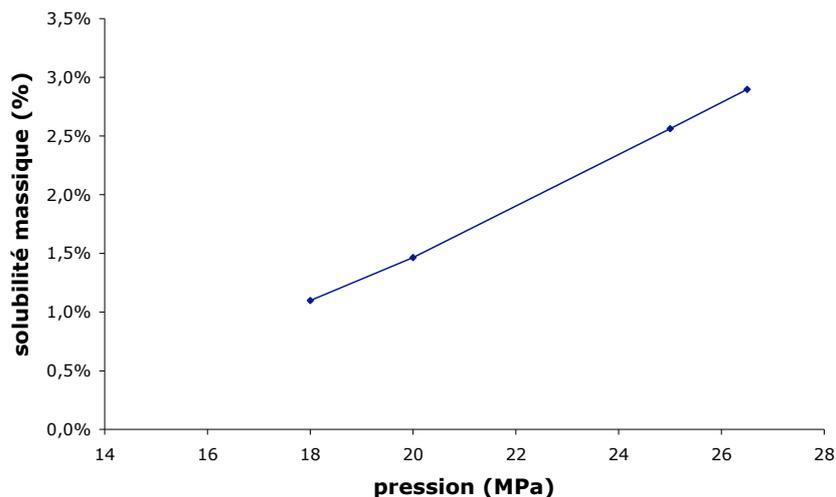


Figure 6: Estimation de la solubilité à partir des mesures de gonflement

## Conclusion

Le gonflement a été mesuré à 185°C sur un polymère d'origine renouvelable grâce à une méthode visuelle. Ce gonflement varie de 4 à 7% pour des pressions de 18 à 26,5 MPa. Grâce à l'hypothèse d'un mélange idéal, cela permet d'estimer une variation de solubilité de 1 à 3 %. Les mesures seront étendues à d'autres pressions et températures. Le développement d'un modèle de diffusion permettra la représentation des données obtenues ainsi que l'estimation des coefficients de diffusion. De plus, le polymère utilisé semble montrer une bonne compatibilité avec le CO<sub>2</sub> supercritique, ce qui devrait rendre possible l'étape de mise au point d'un procédé de pulvérisation utilisant le CO<sub>2</sub>sc.

### **Références**

- Flichy, N.M.B., S.G. Kazarian et C.J. Lawrence et B.J. Briscoe., 2002, An ATR-IR Study of Poly (Dimethylsiloxane) under High-Pressure Carbon Dioxide: Simultaneous Measurement of Sorption and Swelling., *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(4), 754-759.
- Garg, A., Gulari, E. & Manke, C.W., 1994. Thermodynamics of Polymer Melts Swollen with Supercritical Gases. *Macromolecules*, 27(20), 5643-5653.
- Pasquali, I. et J.M. Andanson et S.G. Kazarian et R. Bettini., 2008a. Measurement of CO<sub>2</sub> sorption and PEG 1500 swelling by ATR-IR spectroscopy. *The Journal of Supercritical Fluids*, 45(3), 384-390.
- Pasquali, I. et L. Comi et F. Pucciarelli et R. Bettini., 2008b. Swelling, melting point reduction and solubility of PEG1500 in supercritical CO<sub>2</sub>Sc. *International Journal of pharmaceutics*, 356, 76-81.
- Royer, J.R., J.M. DeSimone, et S.A. Khan, 1999. Carbon Dioxide-Induced Swelling of Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 32(26), 8965-8973.
- Span, R. et W. Wagner, 1996. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple point temperature to 1100 K at pressure up to 800 Mpa, *J. Phys. Chem. Ref. data*, 25(6), 1509-1596.