



**HAL**  
open science

## Fabrication de mousses de polystyrène par couplage extrusion CO<sub>2</sub> supercritique : influence du refroidissement et de la température.

Martial Sauceau, Clémence Nikitine, Stéphane Puissant, Dominique Richon,  
Jacques Fages

### ► To cite this version:

Martial Sauceau, Clémence Nikitine, Stéphane Puissant, Dominique Richon, Jacques Fages. Fabrication de mousses de polystyrène par couplage extrusion CO<sub>2</sub> supercritique : influence du refroidissement et de la température.. 10ème congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 2005, Toulouse, France. hal-01915481

**HAL Id: hal-01915481**

**<https://hal.science/hal-01915481v1>**

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.

## **Fabrication de mousses de polystyrène par couplage extrusion-CO<sub>2</sub> supercritique : influence du refroidissement et de la température**

SAUCEAU Martial<sup>a</sup>, NIKITINE Clémence<sup>b</sup>, PUISSANT Stéphan<sup>c</sup>, RICHON Dominique<sup>b</sup>  
et FAGES Jacques<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> LGPSD, UMR CNRS 2392, École des Mines d'Albi, 81013 Albi, France

<sup>b</sup> Laboratoire CEP/TEP, École des Mines de Paris, 77305 Fontainebleau, France

<sup>c</sup> ERMeP, Institut Supérieur d'Ingénierie de la Conception, 88100 Saint-Dié-des-Vosges, 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 (CO<sub>2</sub> SC) comme agent moussant pour la fabrication de mousses polymères par extrusion. Dans une première étape, une extrudeuse monovis (capacité de l'ordre de 1 kg.h<sup>-1</sup>) a été modifiée afin de pouvoir injecter du CO<sub>2</sub> SC au sein de la matière extrudée et ainsi fabriquer les mousses. Ensuite, des expériences ont été réalisées sur du polystyrène (PS) et les effets du refroidissement et de la température opératoire ont été étudiés. Ces deux paramètres s'avèrent influents pour la détermination de la structure finale.

**Mots-clés : extrusion, polystyrène, mousse, dioxyde de carbone, supercritique**

## **1. Introduction**

### **1.1. L'extrusion**

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. 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 agroalimentaire [Rauwendaal, 2001]. Une des applications particulières concerne la fabrication de mousses polymères. Les produits conventionnels sont obtenus en utilisant des agents de moussage soit chimiques soit physiques. L'agent chimique, généralement un composé organique de bas 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. Les techniques utilisant un agent physique comprennent en particulier le mélange d'un gaz avec la matière extrudée. Ensuite, une instabilité thermodynamique est induite par un changement de pression ou de température pour provoquer la formation des bulles.

### **1.2. Définition et propriétés des fluides supercritiques**

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 (CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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, la température de transition vitreuse, la viscosité ou la tension de surface de nombreux polymères sont

---

\* Auteur à qui la correspondance devra être adressée : [jacques.fages@enstimac.fr](mailto:jacques.fages@enstimac.fr)

abaissées, sans pour autant induire un changement du comportement viscoélastique [Gourgouillon *et al.*, 1998 ; Kwag *et al.*, 1999]. Par exemple, dans le cas du polystyrène (PS), une température de transition vitreuse à 105°C est abaissée à 98°C et à 46,4°C avec une fraction massique de CO<sub>2</sub> égale respectivement à 0,01 et 0,059 [Condo *et al.*, 1992] et la tension de surface décroît linéairement de 28 à 17 mJ.m<sup>-2</sup> sur une gamme de pression de CO<sub>2</sub> de 1 à 10 MPa à 200°C [Li *et al.*, 2004].

### 1.3. Couplage extrusion-FSC

Dans le cadre de l'extrusion, le CO<sub>2</sub> 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.

Le taux de nucléation homogène  $N_h$  est défini comme le nombre de pores créés par unités de temps et de volume. D'après la théorie classique, il peut être exprimé de la façon suivante :

$$N_h = f_h C_h \exp(-\Delta G_h^*/k_B T) \quad (1)$$

$f_h$  est le facteur de fréquence,  $C_h$  la concentration de gaz,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\Delta G_h^*$  l'énergie libre pour la formation d'un nucleus critique de gaz, exprimée par :

$$\Delta G_h^* = 16\pi\sigma^3 / 3\Delta P_i^2 \quad (2)$$

$\sigma$  est la tension de surface entre le polymère et le gaz et  $\Delta P_i$  la pression de sursaturation, c'est-à-dire la différence de pression par rapport à la pression qui provoque la saturation du polymère. Diminuer la tension de surface ou augmenter la pression de sursaturation revient à augmenter le taux de nucléation et le nombre de bulles produites. La tension de surface diminuant avec la pression, le CO<sub>2</sub> SC va permettre lors de l'expansion la formation de bulles à des énergies de surface minimales, ce qui entraîne une nucléation très rapide et homogène et, par conséquent, une structure poreuse très fine.

Une particularité du couplage de l'extrusion et du CO<sub>2</sub> SC réside donc dans le fait que la quantité de CO<sub>2</sub> SC dissoute et la détente peuvent être contrôlées par l'ajustement des conditions opératoires et, par conséquent, l'expansion, la taille et la densité de population des pores peuvent être fixées pour obtenir de nouveaux matériaux, avec une large gamme de propriétés mécaniques.

L'objectif de ce travail est de développer ces procédés d'extrusion couplés à l'utilisation d'un FSC. Dans une première étape, une extrudeuse a été modifiée afin de pouvoir injecter du CO<sub>2</sub> SC au sein de la matière extrudée et des expériences préliminaires ont été réalisées sur du PS (Sauceau *et al.*, 2004). L'abaissement de la pression au sein de l'extrudeuse lorsque du CO<sub>2</sub> est injecté a été constaté et des échantillons de PS poreux ont été obtenus, avec un abaissement de la masse volumique de 30 à 40 %. Cependant, la porosité formée était irrégulière, avec des bulles de diamètres variant entre 100 µm et 1 mm (figure 1). La première voie d'explication envisagée reposait sur la qualité du mélange dans l'extrudeuse. En effet, une homogénéité insuffisante du mélange PS-CO<sub>2</sub> pourrait expliquer l'irrégularité de la porosité. Aussi, le dispositif expérimental a été modifié afin d'améliorer le mélange entre les deux composants. Dans ce travail, le nouveau dispositif est testé avec du PS et l'influence du refroidissement et de la température opératoire sur les propriétés des matériaux obtenus est étudiée.

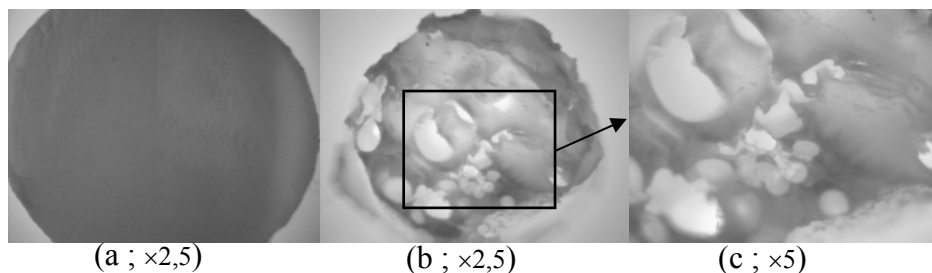


Figure 1. Échantillons de PS (a) sans CO<sub>2</sub>; (b) et (c) avec CO<sub>2</sub> (Sauceau *et al.*, 2004)

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Dispositif

Le dispositif utilisé est présenté sur la figure 2. L'extrudeuse est une machine monovis de laboratoire de diamètre 20 mm et de longueur 20 D (Rhéoscam, Scamia). Le polymère utilisé lors de ces essais est du polystyrène (choc, BP Chemicals). Il est introduit sous forme de granulés dans la trémie, puis est convoyé, fondu et mis sous pression dans la vis pour franchir la filière à section circulaire. Un embout de type « ananas », constitué de picots losanges, est inséré avant la filière. Il permet d'assurer de façon dynamique un mélange distributif entre les deux composants (Vergnes et Puissant, 2002). La perte de charge dans la filière peut être réglée en modifiant l'ouverture de la restriction à l'aide d'une vis placée dans le sens de l'écoulement.

Le CO<sub>2</sub> (N45, Air Liquide) est alimenté à partir d'une réserve diphasique, puis est comprimé au moyen d'une pompe seringue (260D, Isco) qui permet des débits très faibles de l'ordre de 0,1  $\mu\text{l}.\text{mn}^{-1}$ . Le CO<sub>2</sub> est injecté à débit constant à une pression égale à celle de la matière au sein de l'extrudeuse. La position d'injection se situe à environ 12 D de la trémie, dans la zone de pompage c'est-à-dire la zone où la profondeur du chenal est de nouveau constante. Un clapet anti-retour est inséré dans la ligne afin de prévenir toute pollution du CO<sub>2</sub>.

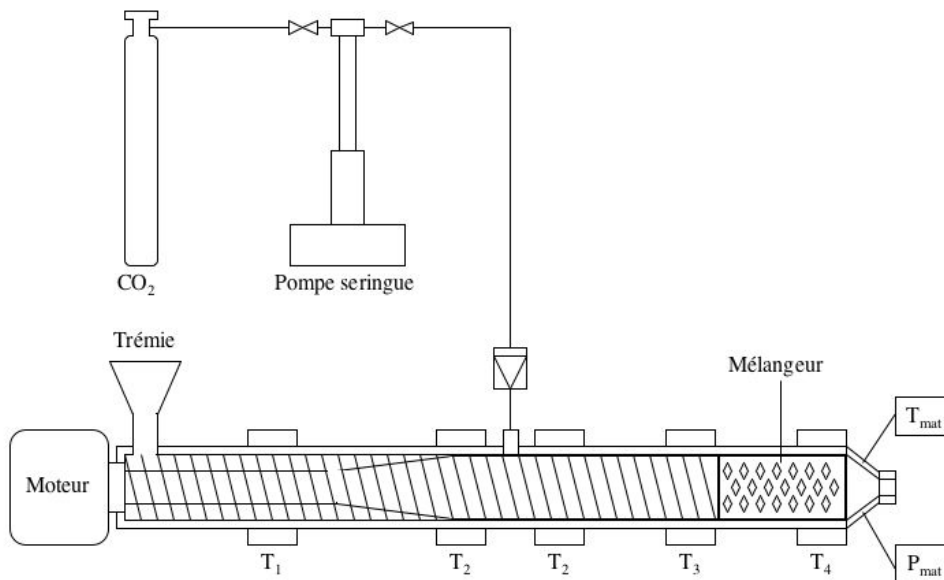


Figure 2. Dispositif expérimental

La pression, la température et le débit volumique du CO<sub>2</sub> sont relevés au niveau de la pompe seringue. Le débit massique du CO<sub>2</sub> est calculé à partir de la densité du CO<sub>2</sub> dans ces conditions. Cette densité est obtenue en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson (1976). Dans les conditions expérimentales de température et de pression utilisées dans ce travail, la concentration en CO<sub>2</sub> utilisée est toujours inférieure à la concentration à saturation. Par conséquent, le mélange PS-CO<sub>2</sub> est monophasique à l'équilibre thermodynamique (Sato *et al.*, 1996 et 2001).

Les températures T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> et T<sub>4</sub> correspondent aux consignes des systèmes de chauffage disposés le long du fourreau. T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub> ont été fixées à 180°C pour toutes les expériences et seule la température de la filière T<sub>4</sub> a varié. La température T<sub>mat</sub> et la pression P<sub>mat</sub> de la matière sont mesurées juste avant son passage dans la filière.

La vitesse de rotation de la vis a été fixée à  $50 \text{ tr.mn}^{-1}$ . Le débit de matière  $Q_{\text{mat}}$ , qui est de l'ordre de  $0,6 \text{ kg.h}^{-1}$ , est mesuré par pesée à la sortie de l'extrudeuse. La concentration massique  $C_{\text{CO}_2}$  du  $\text{CO}_2$  dans le polymère est déduite du rapport des deux débits massiques.

## 2.2. Caractérisation des échantillons

Pour chacune des expériences, des cylindres de polystyrène ont été fabriqués, avec un diamètre compris entre 3 et 5 mm. Après avoir atteint un régime permanent, des échantillons ont été prélevés. Ces échantillons ont subi deux types de refroidissement. Le premier consistait à laisser le polymère refroidir aux conditions du laboratoire, c'est-à-dire sans ventilation à environ  $22^\circ\text{C}$ . Dans le second, la matière était plongée dans un bain d'eau à la température du laboratoire immédiatement après sa sortie de la filière.

L'expansion provoquée par le  $\text{CO}_2$  dans le polymère est quantifiée par la masse volumique apparente  $\rho_{\text{app}}$  des échantillons, mesurée par pycnométrie à eau. Elle permet le calcul d'un taux de vide  $V_f$ :

$$V_f = 1 - \rho_{\text{app}} / \rho_{\text{PS}} \quad (3)$$

$\rho_{\text{PS}}$  est la masse volumique du polystyrène non expansé, égale à  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ .

La structure de la porosité est observée par microscopie électronique à balayage (MEB, XL30 FEG, Philips) sur des sections des échantillons préalablement métallisés à l'or.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Refroidissement dans l'air

La figure 3 compare trois échantillons réalisés à des températures différentes. Dans les trois cas, il apparaît à la périphérie du matériau une « peau » dont l'épaisseur reste relativement constante. Elle est probablement formée par un effet de « trempé » lors du refroidissement.

Les différences apparaissent au centre du cylindre. En effet, lorsque la température augmente, la taille des pores devient de plus en plus importante et irrégulière. Pour les plus hautes températures, la structure de l'extrudat continue d'évoluer pour finalement former des pores de tailles importantes allant même jusqu'à occuper toute la partie centrale du cylindre. Ceci est probablement dû à la réduction de viscosité du matériau avec la température, diminuant ainsi la contrainte s'opposant à la croissance des pores (Arora *et al.*, 1998a et 1998b). Cet effet est plus marqué au centre du cylindre qui est moins vite refroidi.

Aux températures les plus basses, les structures poreuses obtenues sont cependant nettement améliorées par l'ajout du mélangeur.

Le tableau 1 montre l'évolution du taux de vide  $V_f$  avec la température. On constate une forte augmentation de  $V_f$  entre  $175$  et  $185^\circ\text{C}$ , probablement provoquée par la croissance des bulles qui conserve une forme régulière. Puis,  $V_f$  reste constant entre  $185$  et  $200^\circ\text{C}$  et il semble donc que la croissance s'atténue et que ce soit une augmentation des phénomènes de coalescence de bulles qui aboutisse à la structure observée à  $200^\circ\text{C}$ .

Tableau 1. Taux de vide  $V_f$  en fonction de la température de la matière pour les échantillons réalisés à  $P_{\text{mat}}=(12\pm 1) \text{ MPa}$ ,  $C_{\text{CO}_2}=(5\pm 0,2) \%$  et refroidis dans l'air

$T_{\text{mat}} (^\circ\text{C})$	175	185	200
$V_f (\%)$	16	31	30

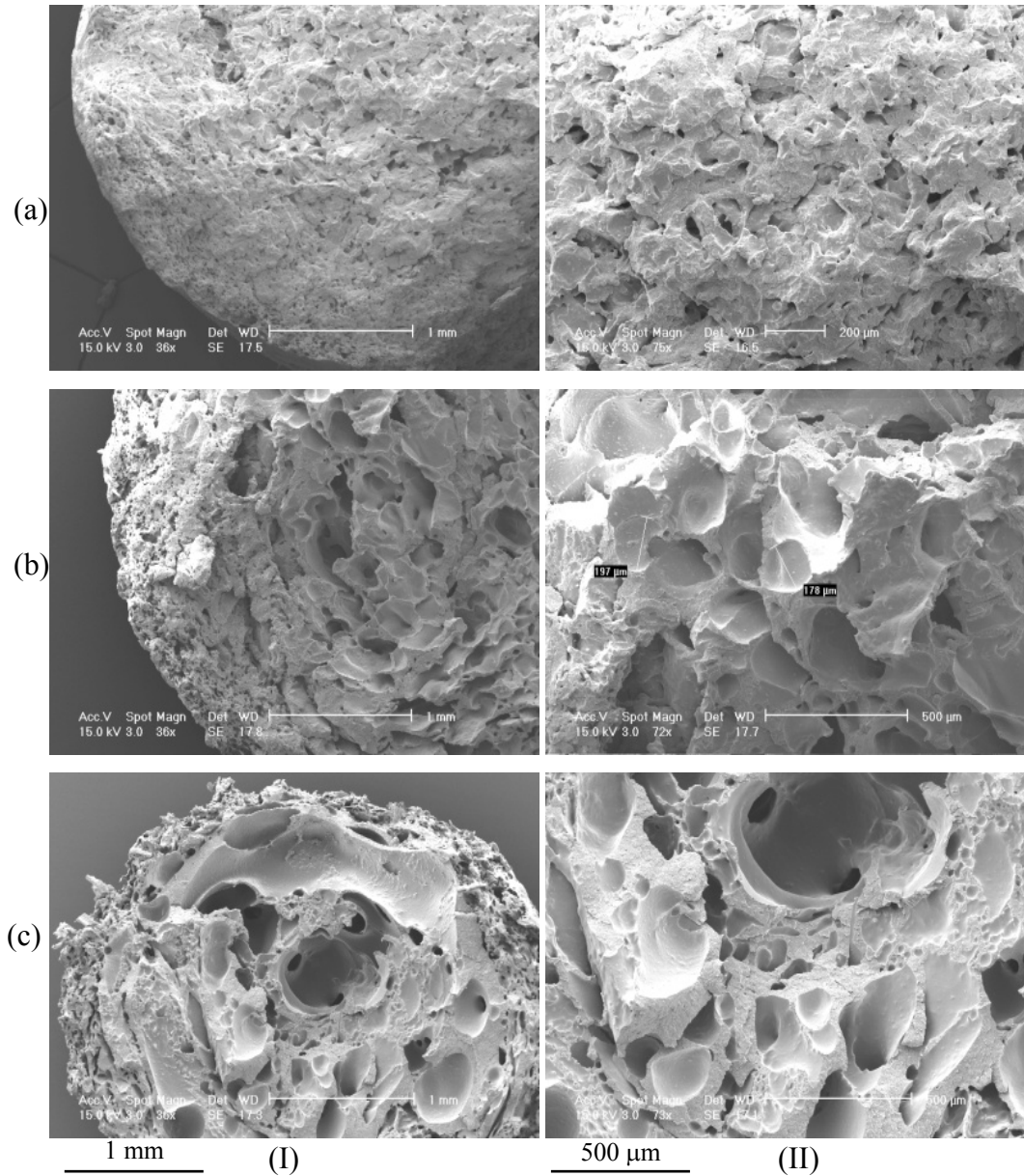


Figure 3. Échantillons réalisés à  $P_{mat}=(12\pm 1)$  MPa,  $C_{CO_2}=(5\pm 0,2)$  % et refroidis dans l'air  
 $T_{mat}=(a)$  175°C ; (b) 185°C ; (c) 200°C - (I)  $\times 35$  ; (II)  $\times 75$

### 3.2. Refroidissement dans l'eau

La figure 4 compare deux échantillons réalisés dans des conditions opératoires identiques, mais refroidis selon les deux modes précédemment décrits. À cette température, l'influence du mode de refroidissement sur la structure obtenue est particulièrement évidente. Dans le cas d'un refroidissement dans l'eau, les tailles de pores sont réduites et homogènes et les taux de vide sont moins importants (19 % au lieu de 30 % pour les échantillons de la figure 4). Il semble donc important de figer la structure afin de réaliser des observations pertinentes de l'influence des paramètres opératoires.

La figure 5 montre l'influence de la température dans le cas d'un refroidissement dans l'eau. L'augmentation de la température de la filière conduit à des pores plus larges et moins nombreux. Il apparaît d'ailleurs une distribution radiale de la taille des pores, avec les pores les plus importants au centre. Enfin, la forme évolue avec la température, les pores étant de plus en plus réguliers pour devenir pratiquement sphériques à 220°C.

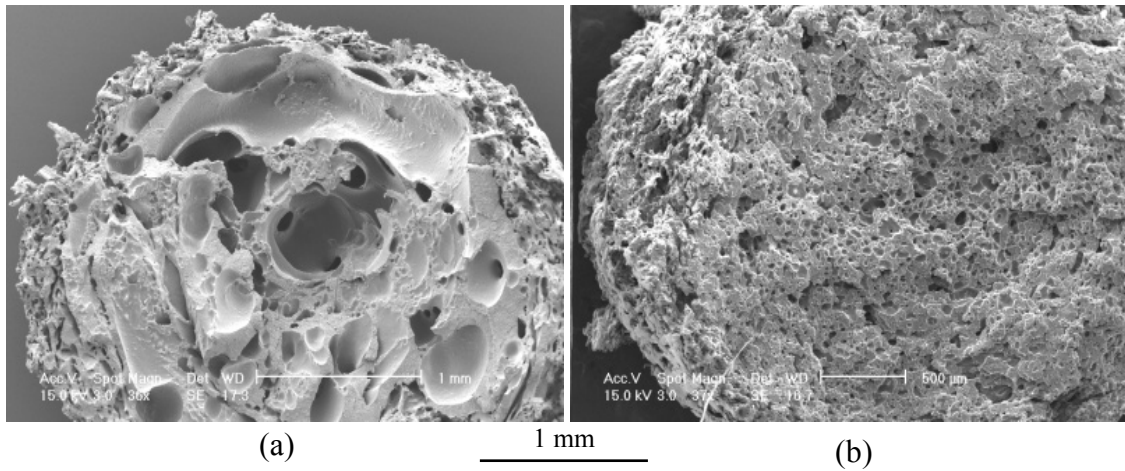


Figure 4. Échantillons réalisés à  $P_{mat}=(12\pm 1)$  MPa,  $T_{mat}=200^{\circ}\text{C}$  et  $C_{CO_2}=(5\pm 0,2)$  % refroidis (a) dans l'air; (b) dans l'eau

En utilisant un procédé discontinu pour le moussage de PS avec du  $\text{CO}_2$  entre 40 à 120°C, Arora *et al.* (1998a et 1998b) ont également observé des pores plus larges et moins nombreux pour les températures les plus élevées. Dans le cas d'un procédé continu, Behravesh *et al.* (1998) ont montré que l'amélioration de la structure des pores se faisait au dépens de l'expansion. Ils ont ainsi observé une augmentation de la coalescence des cellules avec l'accroissement de la température de la filière. Plus récemment, également avec un procédé continu, Han *et al.* (2003) ont fait la même observation, avec cependant des effets de la température et de la pression non découplés. En effet, ces auteurs ont travaillé avec une géométrie fixe et une diminution de température se traduisait par une augmentation de la perte de charge, paramètre influençant également la structure.

L'influence de la température sur le taux de nucléation est complexe car la majorité des propriétés physiques dépendent de cette température. À partir de la théorie classique (équations 1 et 2), on peut montrer qu'une augmentation de température est favorable pour l'obtention d'un fort taux de nucléation (Han *et al.*, 2003). Ceci ne semble donc pas à l'origine de l'évolution observée. Comme précédemment dans le cas du séchage dans l'air, il semble que ce soit la réduction de viscosité du matériau avec la température qui explique la tendance. En effet, lorsque la viscosité diminue, la contrainte s'opposant à la croissance des pores diminue également. Ainsi, les phénomènes de croissance et de coalescence augmentent, ce qui conduit à une augmentation de la taille et une diminution du nombre de pores.

Tableau 2. Taux de vide  $V_f$  en fonction de la température de la matière pour les échantillons réalisés à  $P_{mat}=(12\pm 1)$  MPa,  $C_{CO_2}=(3,5\pm 0,2)$  % et refroidis dans l'eau

$T_{mat}$ (°C)	180	200	220
$V_f$ (%)	15	22	23

Le tableau 2 montre l'évolution du taux de vide  $V_f$  avec la température. L'observation est la même que dans le cas du refroidissement dans l'air :  $V_f$  augmente avec la température pour la gamme la plus basse, puis reste pratiquement constant pour la plus haute. Il semble donc que l'on observe dans un premier temps l'influence majoritaire de la croissance puis celle de la coalescence des bulles. Cependant, dans le cas du refroidissement dans l'eau plus rapide, la gamme de température est décalée vers les hautes températures.

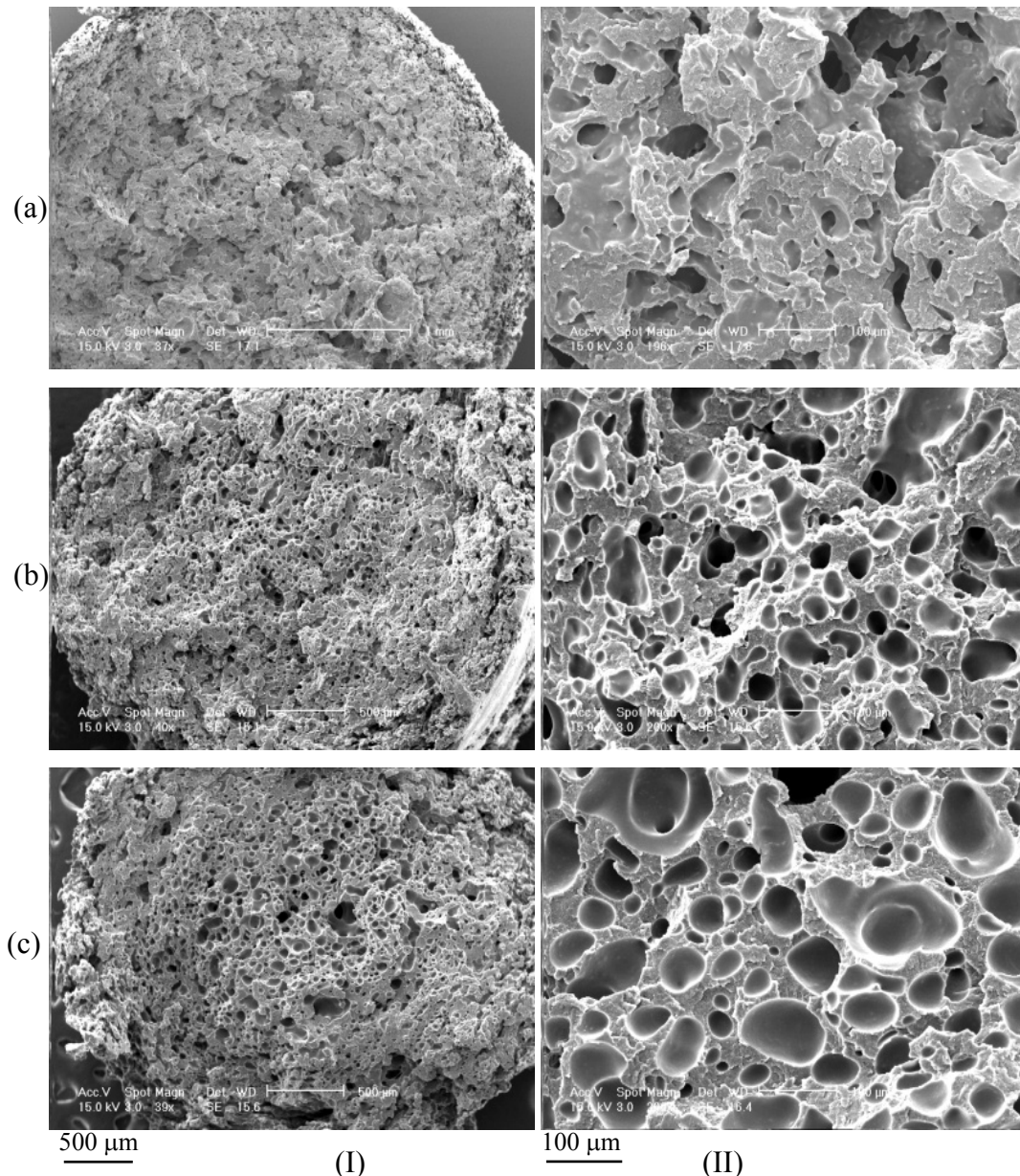


Figure 5. Échantillons réalisés à  $P_{mat}=(12\pm 1)$  MPa,  $C_{CO_2}=(3,5\pm 0,2)$  % et refroidis dans l'eau  
 $T_{mat} = (a) 180^\circ C ; (b) 200^\circ C ; (c) 220^\circ C - (I) \times 40 ; (II) \times 200$

## Conclusion

Un procédé basé sur l'extrusion couplée à l'utilisation de dioxyde de carbone supercritique ( $CO_2$  SC) a été mis en œuvre. Pour son application, un nouveau dispositif expérimental a été développé. Il permet l'injection de  $CO_2$  SC au sein de la matière extrudée, le mélange des deux composés et la création de porosité au sein du matériau. Dans ce travail, il a été appliqué à la mise en forme de polystyrène et les influences du type de refroidissement et de la température ont été étudiées. Du polystyrène avec des taux d'expansion de l'ordre de 15 à 30 % a ainsi été fabriqué. La structure de la porosité est largement modifiée par le type de refroidissement appliqué. De plus, une augmentation de la température opératoire permet le contrôle de la porosité par l'intermédiaire des phénomènes de croissance et de coalescence. L'étape suivante consistera à étudier l'influence d'autres paramètres opératoires tels que la concentration de  $CO_2$  et la pression.



## Références

- Arora K. A., A. J. Lesser et T. J. McCarthy, 1998a, Preparation and characterization of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules* 31, 4614-4620
- Arora K. A., A. J. Lesser et T. J. McCarthy, 1998b, Compressive behavior of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide, *Polym. Eng. Sci.* 38, 2055-2062
- Behraves A. H., C. B. Park and R. D. Venter, 1998, Low density microcellular foam processing in extrusion using CO<sub>2</sub>, *Polym. Eng. Sci.* 38, 1812-1823
- Condo P. D., I. C. Sanchez, C. G. Panayiotou et K. P. Johnston, 1992, Glass transition behavior including retrograde vitrification of polymers with compressed fluid diluents, *Macromolecules* 25, 6119-6127.
- Eckert, C., B. Knutson et P. Debenedetti, 1996, Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing, *Nature* 383, 313-383.
- Gourgouillon D., H. M. N. T. Avelino, J. M. N. A. Fareleira et M. Nunes Da Ponte, 1998, Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO<sub>2</sub>-saturated PEG 400, *J. Supercrit. Fluids* 13, 177-185.
- Han X., K. W. Koelling, D. L. Tomasko et L. J. Lee, 2003, Effect of die temperature on the morphology of microcellular foams, *Polym. Eng. Sci.* 43, 1206-1220.
- Kazarian S. G., 2000, Polymer processing with supercritical fluids, *Polym. Sci. Ser. C* 42, 78-101.
- Kwag C., C. W. Manke et E. Gulari, 1999, Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 37, 2771-2781.
- Li, H., L. J. Lee et D. L. Tomasko, 2004, Effect of carbon dioxide on the interfacial tension of polymer melts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 509-514.
- Peng, D.-Y. et D. Robinson, 1976, A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59-64.
- Rauwendaal, C. 2001, *Polymer Extrusion*. Hanser Publishers, Munich.
- Sato Y., M. Yurugi, K. Fujiwara, S. Takishima et H. Masuoka, 1996, Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure, *Fluid Phase Equilib.* 125, 129-138.
- Sato Y., T. Takikawa, S. Takishima et H. Masuoka, 2001, Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene, *J. Supercrit. Fluids* 19, 187-198.
- Sauceau M., S. Puissant, D. Richon et J. Fages, 2004, Développement de procédés d'extrusion assistés par un fluide supercritique, 39<sup>ème</sup> Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Mulhouse (France)
- Vergnes B. et S. Puissant, 2002, Extrusion monovis (partie 1), *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, AM 3 650, 1-16