



HAL
open science

Développement de procédés d'extrusion assistés par un fluide supercritique

Martial Sauceau, Stéphan Puissant, Dominique Richon, Jacques Fages

► **To cite this version:**

Martial Sauceau, Stéphan Puissant, Dominique Richon, Jacques Fages. Développement de procédés d'extrusion assistés par un fluide supercritique. 39ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Oct 2004, Mulhouse, France. p. 248-251. hal-01915516

HAL Id: hal-01915516

<https://hal.science/hal-01915516>

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.

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 moussant pour la fabrication de mousses polymères par extrusion. Dans une première étape, une extrudeuse monovis (capacité de l'ordre de 1 kg.h⁻¹) a été modifiée afin de pouvoir injecter du CO₂ SC au sein de la matière extrudée. Ensuite, de premières expériences ont été réalisées sur du polystyrène.

Abstract : extrusion is a widely used process in industry for material design. This work deals with the use of supercritical carbon dioxide (SC CO₂) as foaming agent for manufacturing polymeric foams by extrusion. In a first step, a single-screw extruder (capacity of about 1 kg.h⁻¹) was modified to be able to inject SC CO₂ within the extruded matter. Then, preliminary experiments were performed on polystyrene.

Mots-clé : extrusion, polymères, mousse, dioxyde de carbone, supercritique

1. Introduction

1.2. 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 [i]. 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 la restriction appelée filière. C'est un procédé aujourd'hui largement utilisé dans les industries du papier, des plastiques et agroalimentaire [ii]. Une des applications particulières concerne la fabrication de mousses. 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 [iii]. 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), ce qui en fait un fluide idéal pour les applications agroalimentaires et pharmaceutiques.

Le CO₂ SC a déjà été largement utilisé dans la mise en œuvre des polymères [iv]. Sa densité proche de celle d'un liquide et sa diffusivité proche de celle d'un gaz lui offrent une forte capacité à se solubiliser rapidement dans les polymères. Ces fortes solubilités provoquent en particulier la plastification et le gonflement des matériaux, avec une modification des propriétés mécaniques et physiques. Ainsi, le CO₂ abaisse la température de transition vitreuse, T_g, et la viscosité de nombreux polymères sans pour autant en changer le comportement viscoélastique [v]. Par exemple, dans le cas du polystyrène, une T_g à 105°C est abaissée à 98°C avec une fraction massique de CO₂ égale à 1 % et à 46,4°C avec 5,9 % [vi]. La tension de surface σ des polymères diminue également avec la présence du FSC [vii]. Pour du polystyrène à 200°C, la tension de surface décroît linéairement de 28 à 17 mJ.m⁻² sur une gamme de pression de CO₂ de 1 à 10 MPa [viii].

1.3. Couplage extrusion-FSC

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. Ainsi, sa solubilisation en grande quantité 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 ΔG_h^* l'énergie libre pour la formation d'un nucleus critique de gaz, exprimée par :

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

σ est la tension de surface entre le polymère et le gaz et ΔP_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_2 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_2 SC réside donc dans le fait que la quantité de CO_2 SC dissoute et la détente peuvent être contrôlées par l'ajustement des conditions opératoires et, par conséquent, l'expansion, la taille et la densité 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 un premier temps, une extrudeuse du commerce a été modifiée afin de pouvoir injecter du CO_2 SC au sein de la matière extrudée. Ensuite, des expériences préliminaires ont été réalisées sur du polystyrène.

2. Partie expérimentale

2.1. Dispositif

Le dispositif utilisé est présenté sur la figure 1.

L'extrudeuse est une machine monovis de laboratoire de diamètre 20 mm et de longueur 20 D (Rhéoscam, Scamia) qui peut délivrer des débits de l'ordre de 1 kg.h^{-1} . 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. La perte de charge dans cette filière peut être réglée en modifiant l'ouverture de la restriction à l'aide d'une vis percée sur toute sa longueur et placée dans le sens de l'écoulement.

Le CO_2 (N45, Air Liquide) est alimenté à partir d'une réserve liquide, puis est comprimé au moyen

d'une pompe seringue (260D, Isco) qui permet des débits très faibles de l'ordre de $0,1 \mu\text{l.mn}^{-1}$. Le CO_2 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_2 .

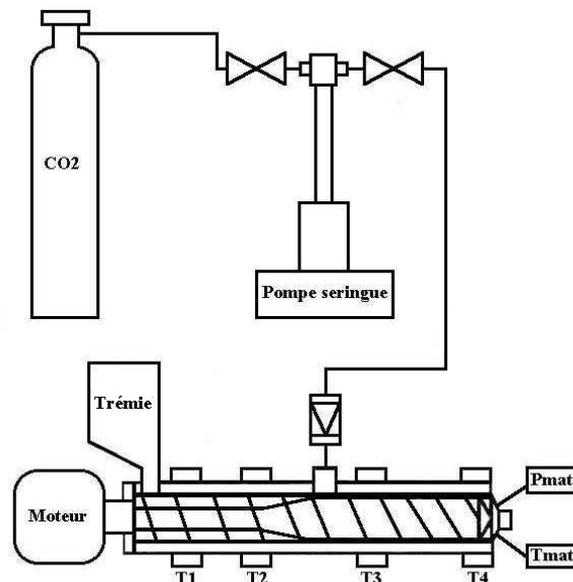


Fig.1 : dispositif expérimental

2.2. Conditions opératoires

Le tableau 1 présente les conditions opératoires utilisées lors des premières expériences.

La pression P_{CO_2} , la température T_{CO_2} et le débit Q_{CO_2} sont relevés au niveau de la pompe seringue. T_{CO_2} correspond en fait à la température ambiante. La densité du CO_2 ρ_{PR} à P_{CO_2} et T_{CO_2} a été calculée en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson [ix]. Cette valeur nous sert à calculer la concentration massique C_{CO_2} du CO_2 dans le polymère.

Les températures T_1 , T_2 , T_3 et T_4 correspondent aux consignes des systèmes de chauffage disposés le long du fourreau. Elles ont été maintenues constantes au cours des expériences. La température T_{mat} et la pression P_{mat} sont mesurées dans la matière juste avant son passage dans la filière.

La vitesse de rotation de la vis ω_{vis} étant fixée, le débit de matière Q_{mat} est mesuré par pesée à la sortie de l'extrudeuse sur un intervalle de temps de 1 mn.

Exp.	1	2	3	4	5	6
P_{CO_2} (MPa)	-	-	12,8	12,5	12,0	-

T_{CO_2} (°C)	-	18	18		
Q_{CO_2} (ml.mn ⁻¹)	0	0,75	0,65	0,5	
ρ_{PR} (kg.m ⁻³)	-	891	887	881	
C_{CO_2} (% mass)	0	2,6	2,5	2,1	1,6
T_1 (°C)	191	191	191		
T_2 (°C)	197	197	197		
T_3 (°C)	198	198	198		
T_4 (°C)	163	163	163		
T_{mat} (°C)	199	199	199		
P_{mat} (MPa)	19	13	11	9	9
ω_{vis} (tr.mn ⁻¹)	80	80	80		
Q_{mat} (g.mn ⁻¹)	23,1	25,6	25,6	26,4	26,9
ρ_{app} (g.cm ⁻³)	1,00	1,01	0,58	0,69	0,58
V_f (%)	0	0	42	31	42

Tab.1 : conditions opératoires du procédé et caractérisation des échantillons

3. Résultats et discussion

Pour chacune des expériences, des cylindres de polystyrène ont été fabriqués et des échantillons ont été prélevés après avoir atteint un régime permanent.

Afin de quantifier l'expansion provoquée par le CO₂ dans le polymère, la densité apparente ρ_{app} des échantillons obtenus a été mesurée par pycnométrie à eau (tableau 1), ce qui permet de calculer un taux de vide V_f (tableau 1) :

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

où ρ_{PS} est la densité du polystyrène non expansé. Des observations par microscopie optique ont également été réalisées sur des sections des échantillons (figure 2).

Les expériences 1 et 2 ont été réalisées sans injection de CO₂ en changeant uniquement la perte de charge dans la filière, et donc la pression P_{mat} . Une augmentation de cette pression se traduit par une diminution du débit de matière en sortie. Les échantillons obtenus ont un diamètre de l'ordre de 3 mm et ne présentent pas de porosité (figure 2(a)). Leur densité apparente, qui est de 1 g.cm⁻³, n'est pas modifiée par la variation de pression.

Dans le cas où du CO₂ est injecté (expériences 3 à 6), des bulles apparaissent dans le matériau (figure

2(b) et (c)). La porosité formée est irrégulière, avec des bulles dont le diamètre varie de 100 μ m à 1 mm. Le diamètre du cylindre est augmenté (3 à 10 %) et la densité apparente ρ_{app} est abaissée de 30 à 40 %.

Il faut noter que, dans les conditions expérimentales de température et de pression, la concentration en CO₂ utilisée est toujours inférieure à la concentration à saturation. Par conséquent, le mélange polystyrène-CO₂ est monophasique à l'équilibre thermodynamique [x].

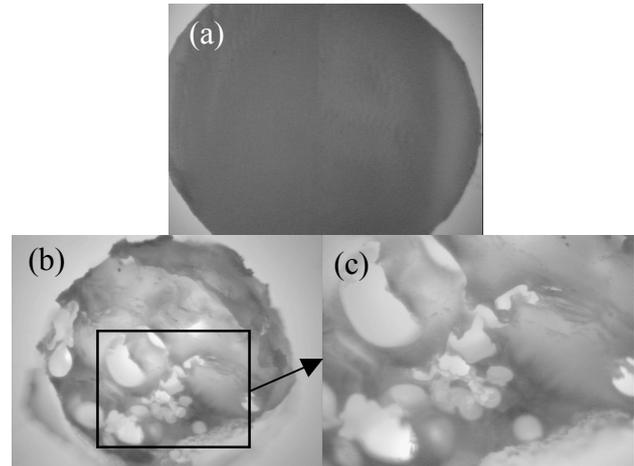


Fig.2 : photos (a) exp. 2 ; (b) et (c) exp. 4

Les expériences 3 et 4 correspondent exactement aux conditions opératoires des expériences sans CO₂, respectivement les expériences 1 et 2, en injectant du CO₂ à un débit de 0,75 ml.mn⁻¹. Dans les deux cas, on observe une baisse de la pression P_{mat} . Ceci s'explique par la diminution de la viscosité de la matière au sein de l'extrudeuse due à l'ajout du CO₂. De la même façon qu'en l'absence de CO₂, cette diminution de pression se traduit par une augmentation du débit de matière. En conservant une pression de travail identique, l'injection de CO₂ pourrait donc permettre de travailler à une température plus faible.

À concentration de CO₂ constante, le taux de vide V_f augmente avec la pression P_{mat} et donc la perte de charge (expériences 3 et 4). Ceci semble logique puisqu'une augmentation de la perte de charge est favorable à la nucléation (équation (2)).

Pour réaliser les expériences 5 et 6, seul le débit de CO₂ de l'expérience 4 a été modifié, en l'abaissant respectivement à 0,65 et 0,5 ml.mn⁻¹.

Ceci n'a pas entraîné de changement significatif des autres conditions opératoires du procédé, en particulier de P_{mat} . En travaillant également avec du polystyrène, Han *et al.* avaient déjà observé cette indépendance de la perte de charge avec la concentration en CO₂ pour les vitesses de rotation de vis les plus élevées [xi].

Le taux de vide V_f augmente de 31 à 42 % quand la concentration en CO_2 passe de 2,5 à 2,1 %, puis se stabilise entre 2,1 et 1,6 % (expériences 4 à 6).

Au cours de leurs travaux sur le polystyrène, Han *et al.* ont étudié l'effet de la fraction de CO_2 [xi]. En dessous de la concentration de saturation, l'augmentation de la fraction de CO_2 a un effet positif sur l'expansion. Par contre, cet effet se stabilise pour des concentrations supérieures à la saturation. En effet, le CO_2 en excès n'est pas solubilisé dans le polymère et ainsi, ne contribue pas à l'expansion.

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions expérimentales utilisées dans ce travail sont situées dans le domaine monophasique du mélange. Nous aurions donc pu attendre un effet de la concentration en CO_2 inverse à celui observé.

Une première voie d'explication est liée à la qualité du mélange dans l'extrudeuse. En effet, une homogénéité insuffisante du mélange polystyrène- CO_2 pourrait expliquer l'évolution de la densité apparente. Ceci semble d'ailleurs confirmé par l'irrégularité de la porosité.

L'étape suivante dans le développement du dispositif expérimental sera donc de le modifier afin d'améliorer le mélange entre les deux composés.

4. Conclusion

Un nouveau procédé permettant la mise en forme de polymères a été mis en œuvre. Il est basé sur l'extrusion couplée à l'utilisation de dioxyde de carbone supercritique (CO_2 SC). Un dispositif permettant l'injection de CO_2 SC au sein de la matière extrudée a été développé. Il a permis la fabrication de polystyrène poreux avec des taux d'expansion de l'ordre de 30 à 40 %. Cependant, la porosité créée est irrégulière, avec des pores dont la taille varie entre 100 μm et 1 mm. Ceci semble dû à un mélange insuffisant entre le polymère et le CO_2 SC. L'étape suivante dans le développement de ce procédé sera donc de modifier le dispositif expérimental afin d'améliorer le mélange entre les deux composés.

[i] Echte, A. *Handbuch der technischen polymerchemie* (VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim, 1993).

[ii] Rauwendaal, C. *Polymer Extrusion* (Hanser Publishers, Munich, 2001).

[iii] Eckert, C., Knutson, B., Debenedetti, P. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing. *Nature*, 383, 313-383 (1996).

[iv] Kazarian, S. G. Polymer processing with supercritical fluids. *Polym. Sci. Ser. C*, 42, 78-101 (2000).

[v] Gourgouillon, D., Avelino, H. M. N. T., Fareleira, J. M. N. A., Nunes Da Ponte, M. Simultaneous viscosity

and density measurement of supercritical CO_2 -saturated PEG 400. *J. Supercrit. Fluids*, 13, 177-185 (1998).

[vi] Condo, P. D., Sanchez, I. C., Panayiotou, C. G., Johnston, K. P. Glass transition behavior including retrograde vitrification of polymers with compressed fluid diluents. *Macromolecules*, 25, 6119-6127 (1992).

[vii] Jaeger, P. T., Eggers, R., Baumgartl, H. Interfacial properties of high viscous liquids in a supercritical carbon dioxide atmosphere. *J. Supercrit. Fluids*, 24, 203-217 (2002).

[viii] Li, H., Lee, L. J., Tomasko, D. L. Effect of carbon dioxide on the interfacial tension of polymer melts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 509-514 (2004).

[ix] Peng, D.-Y., Robinson, D. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64 (1976).

[x] Sato, Y., Takikawa, T., Takishima, S., Masuoka, H. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene. *J. Supercrit. Fluids*, 19, 187-198 (2001).

[xi] Han, X., Koelling, K. W., Tomasko, D. L., Lee, L. J. Continuous microcellular polystyrene foam extrusion with supercritical CO_2 . *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2094-2106 (2002).