



**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-01915516v1>**

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 (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. 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 CO<sub>2</sub>) as foaming agent for manufacturing polymeric foams by extrusion. In a first step, a single-screw extruder (capacity of about 1 kg.h<sup>-1</sup>) was modified to be able to inject SC CO<sub>2</sub> 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 (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), ce qui en fait un fluide idéal pour les applications agroalimentaires et pharmaceutiques.

Le CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> abaisse la température de transition vitreuse, T<sub>g</sub>, et la viscosité de nombreux polymères sans pour autant en changer le comportement viscoélastique [v]. Par exemple, dans le cas du polystyrène, une T<sub>g</sub> à 105°C est abaissée à 98°C avec une fraction massique de CO<sub>2</sub> égale à 1 % et à 46,4°C avec 5,9 % [vi]. La tension de surface  $\sigma$  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<sup>-2</sup> sur une gamme de pression de CO<sub>2</sub> de 1 à 10 MPa [viii].

### 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. 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  $\Delta G_h^*$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  SC réside donc dans le fait que la quantité de  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $1 \text{ kg.h}^{-1}$ . 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  $\text{CO}_2$  (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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ .

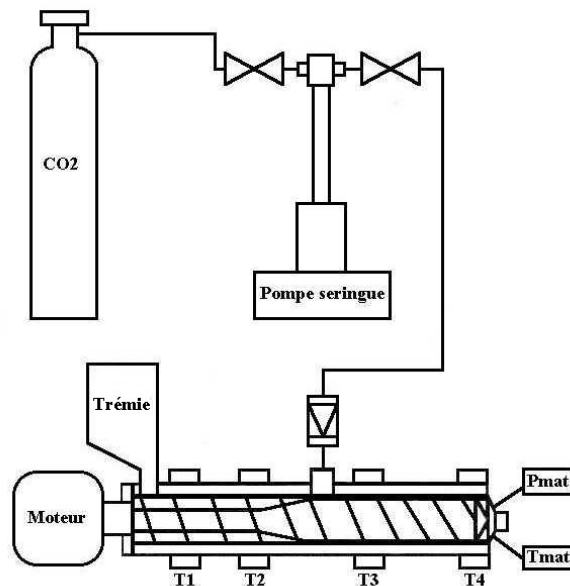


Fig.1 : dispositif expérimental

### 2.2. Conditions opératoires

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

La pression  $P_{\text{CO}_2}$ , la température  $T_{\text{CO}_2}$  et le débit  $Q_{\text{CO}_2}$  sont relevés au niveau de la pompe seringue.  $T_{\text{CO}_2}$  correspond en fait à la température ambiante. La densité du  $\text{CO}_2$   $\rho_{\text{PR}}$  à  $P_{\text{CO}_2}$  et  $T_{\text{CO}_2}$  a été calculée en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson [ix]. Cette valeur nous sert à calculer la concentration massique  $C_{\text{CO}_2}$  du  $\text{CO}_2$  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  $T_{\text{mat}}$  et la pression  $P_{\text{mat}}$  sont mesurées dans la matière juste avant son passage dans la filière.

La vitesse de rotation de la vis  $\omega_{\text{vis}}$  étant fixée, le débit de matière  $Q_{\text{mat}}$  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
$P_{\text{CO}_2}$ (MPa)	-	-	12,8	12,5	12,0	-

$T_{CO_2}$ (°C)	-	18	18		
$Q_{CO_2}$ (ml.mn <sup>-1</sup> )	0	0,75	0,65	0,5	
$\rho_{PR}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	-	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
$\omega_{vis}$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	80	80	80		
$Q_{mat}$ (g.mn <sup>-1</sup> )	23,1	25,6	25,6	26,4	26,9
$\rho_{app}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	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 CO<sub>2</sub> dans le polymère, la densité apparente  $\rho_{app}$  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  $\rho_{PS}$  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 CO<sub>2</sub> 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<sup>-3</sup>, n'est pas modifiée par la variation de pression.

Dans le cas où du CO<sub>2</sub> 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  $\mu$ m à 1 mm. Le diamètre du cylindre est augmenté (3 à 10 %) et la densité apparente  $\rho_{app}$  est abaissée de 30 à 40 %.

Il faut noter que, dans les conditions expérimentales de température et de pression, la concentration en CO<sub>2</sub> utilisée est toujours inférieure à la concentration à saturation. Par conséquent, le mélange polystyrène-CO<sub>2</sub> est monophasique à l'équilibre thermodynamique [x].

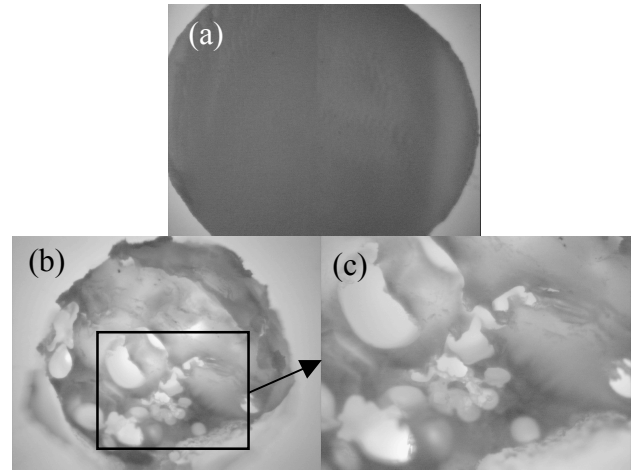


Fig.2 : photos (a) exp. 2 ; (b) et (c) exp. 4

Les expériences 3 et 4 correspondent exactement aux conditions opératoires des expériences sans CO<sub>2</sub>, respectivement les expériences 1 et 2, en injectant du CO<sub>2</sub> à un débit de 0,75 ml.mn<sup>-1</sup>. 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 CO<sub>2</sub>. De la même façon qu'en l'absence de CO<sub>2</sub>, cette diminution de pression se traduit par une augmentation du débit de matière. En conservant une pression de travail identique, l'injection de CO<sub>2</sub> pourrait donc permettre de travailler à une température plus faible.

À concentration de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> de l'expérience 4 a été modifié, en l'abaissant respectivement à 0,65 et 0,5 ml.mn<sup>-1</sup>.

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 CO<sub>2</sub> 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  [xi]. En dessous de la concentration de saturation, l'augmentation de la fraction de  $\text{CO}_2$  a un effet positif sur l'expansion. Par contre, cet effet se stabilise pour des concentrations supérieures à la saturation. En effet, le  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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- $\text{CO}_2$  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 ( $\text{CO}_2$  SC). Un dispositif permettant l'injection de  $\text{CO}_2$  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  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Ceci semble dû à un mélange insuffisant entre le polymère et le  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ -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  $\text{CO}_2$ . *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2094-2106 (2002).