



HAL
open science

Modélisation de l'extrusion de mélanges de polymères réactifs dans une extrudeuse bi-vis

Bénédicte Zusatz, René Muller, Fernand Pla, J. Terrisse, Guo-Hua Hu,
Sandrine Hoppe

► **To cite this version:**

Bénédicte Zusatz, René Muller, Fernand Pla, J. Terrisse, Guo-Hua Hu, et al.. Modélisation de l'extrusion de mélanges de polymères réactifs dans une extrudeuse bi-vis. Colloque Génie des Procédés Chimiques, Physiques et Biotechnologiques,, Nov 1998, Toulouse, France. hal-02523509

HAL Id: hal-02523509

<https://hal.science/hal-02523509>

Submitted on 24 Feb 2023

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.

MODELISATION DE L'EXTRUSION DE MELANGES DE POLYMERES REACTIFS DANS UN EXTRUDEUSE BIVIS

B. ZUSATZ^{1&2}, R. MULLER¹, F. PLA², J. TERRISSE¹, G.-H. HU², S. HOPPE²

¹Laboratoire Procédés et Matériaux Polymères (LPMP) - EP 647

ECPM

4, rue Boussingault,

67000 Strasbourg

²Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) - UPR 6811

ENSIC – INPL

1, rue Grandville, BP 451,

54001 Nancy Cedex

(Acte colloque Génie des Procédés, 26-27 Novembre 1998, Toulouse)

(8 cm)

RESUME

Un couple de polymères immiscibles a été choisi : le Polyéthylène haute densité (PEhd) et le Polyamide 6 (PA6). Suite à la fonctionnalisation du PEhd par greffage de l'Anhydride Maléique (AM), le mélange est rendu réactif aux interfaces. Afin d'effectuer la modélisation de l'extrusion de ce mélange, deux systèmes de détection en ligne vont être mis en place sur une extrudeuse bivi pour permettre l'obtention, d'une part, de courbes de distribution des temps de séjour (DTS) locales et globales, et d'autre part, l'accès à la morphologie en continu ; le couplage de ces informations doit permettre de corréler l'état de dispersion des mélanges à la DTS en fonction des conditions de fonctionnement de l'extrudeuse. Une approche généralement utilisée en Génie des Procédés sera appliquée lors de la modélisation (association de réacteurs idéaux de type RP, RAC...).

INTRODUCTION

L'extrusion réactive a subi un essor considérable ces dernières décennies. L'utilisation de l'extrudeuse bivi comme réacteur chimique continu est largement utilisée. En effet, l'extrudeuse n'est plus seulement employé comme un mélangeur ou une machine permettant la mise en forme de plastiques ; elle est utilisée également pour procéder à des modifications de polymères (greffages, fonctionnalisations...), à de la polymérisation en masse, ainsi qu'à la préparation de mélanges.

MELANGE DE POLYMÈRE

Un couple de polymères immiscibles, le PEhd et le PA6, a été choisi afin de pouvoir approfondir un système réactif aux interfaces, et ce, après compatibilisation réactive des deux polymères.

Compatibilisation

La majorité des polymères sont généralement immiscibles entre eux ; leur combinaison conduit à une morphologie biphasique où dans la très grande majorité des cas, une phase est mécaniquement dispersée dans l'autre phase appelée matrice. Cela se traduit par une énergie interfaciale très grande, une adhésion faible entre les deux phases, et une grande taille de particule pour la phase dispersée (pour minimiser au maximum la tension interfaciale). C'est pourquoi une compatibilisation est nécessaire. Elle a pour but de réduire la tension interfaciale facilitant ainsi la dispersion, de stabiliser la morphologie vis à vis des fortes contraintes et tensions engendrées par le procédé et d'augmenter l'adhésion entre les phases.

Plusieurs stratégies sont envisageables. Voici les deux plus courantes :

- Une première méthode de compatibilisation réside en l'addition d'un troisième élément à un couple de polymères immiscibles (A,B), typiquement un copolymère A-B ou X-Y avec le bloc X miscible dans la phase polymère-A mais immiscibles dans la phase polymère-B, et vice versa pour le bloc Y.
- Une seconde méthode, dite compatibilisation réactive, implique un procédé réactif (comme l'extrusion réactive par exemple). Cela consiste à créer des conditions pour qu'une réaction chimique puisse avoir lieu entre les deux polymères immiscibles à l'état fondu. Pour cela, on introduit un troisième composant réactif avec des groupements fonctionnels appropriés et/ou un catalyseur.

Concernant le couple PE/PA6, on peut noter que le polyamide porte à une extrémité des groupements nucléophiles de type amine. Ces groupements peuvent réagir avec des fonctionnalités adéquates électrophiles (par exemple : isocyanate, époxyde, acide carboxylique...) pour former un copolymère inter-chaînes. On peut toutefois remarquer que pour augmenter la probabilité de réaction dans un temps inférieur au temps de séjour, il faut des fonctionnalités hautement réactives et/ou des polymères de poids moléculaires faibles. Il suffit donc de combler la lacune du PE en groupements réactifs pour pouvoir compatibiliser de manière réactive le mélange PEhd/PA6.

Greffage de l'anhydride maléique (AM) sur le PEhd

Il s'agit d'une réaction radicalaire. L'anhydride maléique possède une double réactivité : une réactivité radicalaire du fait de l'insaturation de la double liaison, et une réactivité fonctionnelle due à la présence du cycle anhydride. De plus, l'AM possède la grande faculté de ne pas s'homopolymériser. La réaction d'obtention du PEhd fonctionnalisé (PEhd_f) est décrite sur la figure 1.

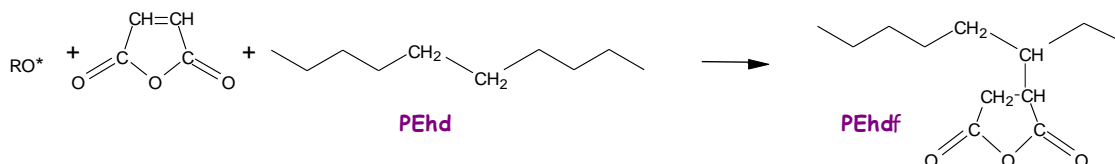


Figure 1 : Fonctionnalisation du PEhd par greffage de l'anhydride maléique

L'alliage PEhd/PA6

Une fois l'AM greffé sur le squelette du PE sous la forme d'anhydride succinique (AS), cela procure au polymère un substrat de grande réactivité par rapport aux groupes nucléophiles du PA6 que sont les fonctionnalités amines.

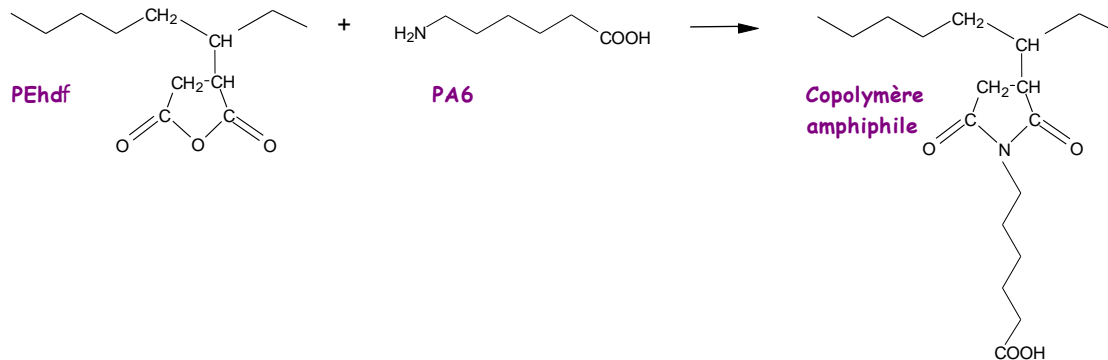


Figure 2 : Formation du copolymère inter-chaîne entre le PEhd_f et le PA6

Par la suite, il sera intéressant de faire varier le nombre de greffons AS par chaîne ainsi que le poids moléculaire du PEhd.

Le PA6 présente une seule fonction amine, en fin de chaîne. Il serait donc utile de travailler avec des polyamides mono ou disubstitués. Un autre choix intéressant est celui de polyamines avec différentes longueurs de chaînes. On pourra alors observer l'influence de la miscibilité avec le PEhd, la longueur de la chaîne augmentant, et la formation d'interfaces réticulées.

Il reste cependant à réfléchir au moyen de caractériser une interface réticulée. Une possibilité pourrait être l'utilisation du Microscope Electronique à Balayage (MEB) suivi d'une analyse quantitative d'images. L'emploi du Microscope Electronique à Transmission MET est aussi envisagé.

TECHNIQUES DE MESURES

DTS en ligne

Mesure de la DTS en ligne [1]

Le système précédemment mis au point permet l'obtention de courbes de DTS globales, car la mesure a lieu en sortie de filière comme le montre le schéma suivant :

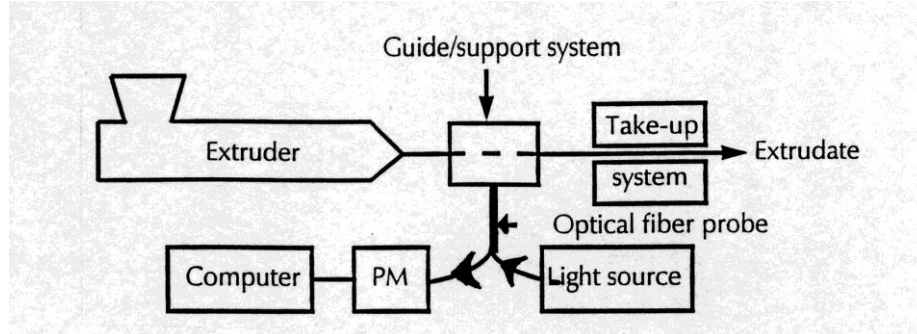


Figure 3 : Système de mesure en ligne de DTS globales

Le système de fibres optiques utilisé comportait 19 fibres optiques en PMMA dont 13 étaient utilisées pour convoyer la lumière excitatrice et les 6 autres pour transmettre la réponse en termes d'émission de fluorescence au photomultiplicateur (PM) puis à l'ordinateur.

Système de mesure de la DTS en ligne envisagé

Avec le souci de pouvoir mesurer des DTS locales et non plus globales au niveau de l'extrudeuse bivis, le précédent système de détection doit être adapté. Le schéma suivant montre le type de système que l'on désire mettre en place.

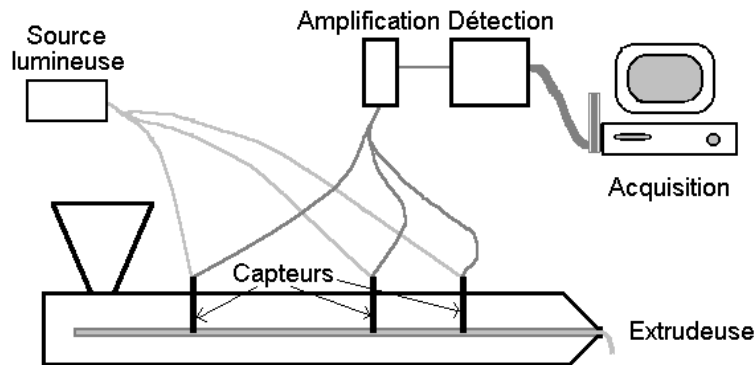


Figure 4 : Système de mesure en ligne de DTS locales

Un système proche de celui-ci a déjà été décrit [2]. Les capteurs de fluorescence à insérer en différents points de l'extrudeuse sont décrits par la figure suivante :

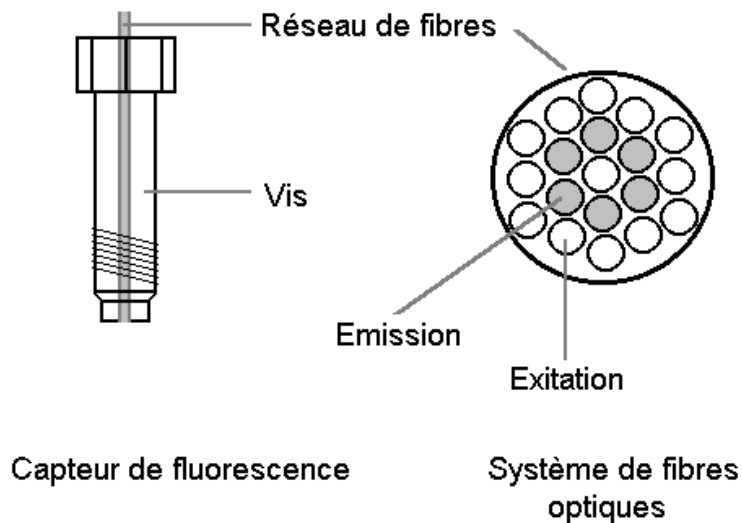


Figure 5 : Capteur de fluorescence

On peut toutefois remarquer qu'il est nécessaire de remplacer les fibres optiques en PMMA par des fibres en silice, ce qui pourra permettre une étude à des températures plus élevées.

Choix d'un traceur macromoléculaire fluorescent [1]

Classiquement, l'étude des distributions de temps de séjour est effectuée afin de caractériser l'écoulement d'un polymère au sein du système étudié, ici l'extrudeuse

bivis. Pour établir des courbes de DTS, il est donc nécessaire d'avoir recours à des traceurs. Le traceur doit satisfaire à un certain nombre de critères dont le plus important est la non-perturbation de l'écoulement du polymère étudié. Sa détection doit être suffisamment sensible à l'analyse afin de pouvoir mesurer de faibles concentrations.

Il existe plusieurs catégories de traceurs : les colorants (détection par spectrophotométrie UV-visible), les particules (billes de verre, poudres radioactives, poudres magnétiques, poudres de noirs de carbone...) et les polymères modifiés (modification du polymère étudié par greffage de groupements fluorescents, par substitution d'atomes d'hydrogène de la chaîne par des atomes de deutérium,...). En fait, la dernière catégorie de traceurs a des propriétés rhéologiques quasi identiques à celles du polymère dont l'écoulement est étudié, elle remplit donc au mieux les critères d'un bon traceur.

Résultats précédemment obtenus avec un traceur macromoléculaire fluorescent

Dans des travaux antérieurs, [3] et [4], la molécule fluorescente 9-(Méthylaminométhyl)anthracène a été greffée sur les deux polymères alors étudiés, le PS et le PMMA. Il s'agit d'une technique ayant prouvé son efficacité en termes de détection pour l'élaboration de courbes de DTS.

Synthèse d'un macrotraceur fluorescent basé sur le PEhd

Pour ce faire, on utilise le même dérivé anthracéné que précédemment et on adapte le protocole de synthèse au cas du PEhd. La figure 6 regroupe les deux étapes nécessaires à la fabrication du macrotraceur PEhd-ANT.

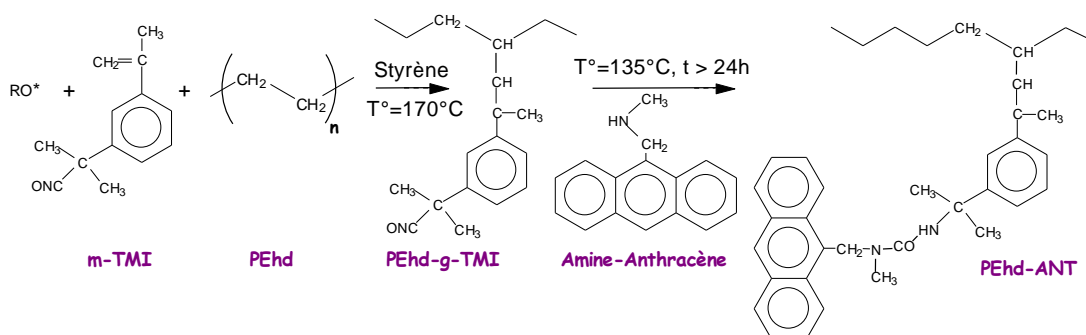


Figure 6 : Protocole de synthèse du traceur PEhd-ANT

On appliquera ensuite une démarche du génie des procédés pour identifier chaque section de l'extrudeuse précédemment caractérisée, à une association plus ou moins complexe de réacteurs chimiques classiques (RP, RAC, etc.), grâce à un logiciel de modélisation et de conduite des procédés développé par le LSGC [1].

Morphologie en ligne

La conception d'un autre système en ligne est envisagée, ce dernier devant permettre le suivi en continu de la morphologie des mélanges par diffusion de la lumière. Ceci a pour finalité la modélisation de l'effet sur la morphologie des réactions chimiques aux interfaces. Le système, en cours de conception, sera constitué d'une filière montée en dérivation (le flux de matière prélevé devant être négligeable) et pouvant être placée en

différents points le long de l'extrudeuse. La filière doit permettre l'élaboration d'un film de petite dimension et l'ensemble de détection comprenant une caméra CDD doit fonctionner à chaud et refléter effectivement la morphologie du mélange dans l'extrudeuse.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. HOPPE

Contribution à l'étude de deux procédés d'élaboration de matériaux composites présentant des propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences

Thèse INPL, février 1995

[2] A. J. BUR, F. M. GALLANT

Fluorescence monitoring of twin-screw extrusion

Pol. Eng. Sci; Mid-October, 1991, Vol. 31, N° 19, pp. 1365-1371

[3] I. KADRI

Etude de la distribution des temps de séjour dans une extrudeuse baxis corotative

Thèse ULP, février 1997

[4] G.-H. HU, I. KADRI

Preparation of macromolecular tracers and their use for studying the residence time distribution of polymeric systems

Polymer Engineering and Science (à paraître)