



HAL
open science

Génie des procédés d'élaboration et de transformation des polymères : Vers le développement de matériaux à propriétés contrôlées

Sandrine Hoppe

► **To cite this version:**

Sandrine Hoppe. Génie des procédés d'élaboration et de transformation des polymères : Vers le développement de matériaux à propriétés contrôlées. Polymères. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. tel-02523848

HAL Id: tel-02523848

<https://hal.science/tel-02523848>

Submitted on 29 Mar 2020

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.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure des
Industries Chimiques

CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Laboratoire des Sciences
du Génie Chimique

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité Génie des Procédés

**Génie des procédés d'élaboration et de transformation des polymères :
Vers le développement de matériaux à propriétés contrôlées**

Sandrine HOPPE

Chargée de recherche CNRS (CR1)

Département des Sciences du Génie Chimique

Section 10 : Énergie - Mécanique des milieux fluides et réactifs - Génie des procédés

Soutenance publique le 2 décembre 2005 devant le jury suivant:

<u>Président :</u>	M. SARDIN	Professeur INPL
<u>Rapporteurs :</u>	M. CABASSUD	Professeur INPT
	P. CASSAGNAU	Professeur UCB Lyon 1
	J. LIETO	Professeur UCB Lyon 1
<u>Examineurs :</u>	F. PLA	Professeur INPL
	C. FONTEIX	Professeur INPL

PLAN GENERAL

Introduction	1
Chapitre 1 : Curriculum vitæ et activités scientifiques	3
Chapitre 2 : Méthodologie développée	25
Chapitre 3 : Contribution à l'étude des procédés de polymérisation en milieu dispersé	35
Chapitre 4 : Extrusion réactive : un procédé multifonctionnel	51
Conclusions	95
Perspectives	97
Bibliographie	103
Annexes	111

INTRODUCTION

**CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES**

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

INTRODUCTION

Aujourd'hui, les matières plastiques font partie, à un très haut niveau, de notre quotidien. Cependant, après leur découverte et leur forte croissance depuis les années soixante, la recherche industrielle de ces dernières années ne s'est pas concrétisée par la commercialisation de nouvelles familles de polymères et certaines études montrent même que pour des raisons économiques, écologiques, et réglementaires, il sera de plus en plus difficile de développer des homopolymères complètement nouveaux. Par ailleurs, le niveau des exigences sur le plan de la qualité et des performances des matériaux à base de polymères s'est fortement élevé et cette tendance majeure se poursuit toujours aujourd'hui. L'avenir est donc de plus en plus orienté vers le développement de matériaux "à la carte", de plus en plus complexes, et devant garantir de nombreuses fonctionnalités (durabilité, recyclabilité, esthétique,...). Pour relever ce défi, il est donc nécessaire de contrôler toujours mieux les relations entre les procédés d'élaboration des matériaux et leurs propriétés, et ce, à travers une connaissance poussée du développement des microstructures. Le terme propriétés doit être évidemment entendu ici au sens large car il désigne aussi bien les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques que les propriétés dites « d'usage » définies par le domaine d'application final des matériaux.

Dans ce cadre, il apparaît clairement que *le Génie des Procédés a un rôle majeur à jouer dans le développement de matériaux à propriétés spécifiques*, plus particulièrement pour contrôler et optimiser les interactions fortes entre leur conditions opératoires d'élaboration, leurs structures et leurs propriétés.

Dans ce contexte, les recherches que j'ai menées ces dernières années ont porté sur la mise au point et le développement de procédés permettant de réaliser *de nouveaux matériaux à base de polymères et possédant des propriétés d'usage spécifiques et contrôlées*.

Le premier chapitre de ce mémoire portera sur les orientations prises tout au long de mon parcours de recherche. La présentation plus détaillée des résultats et des avancées dans les différents domaines abordés sera ensuite donnée dans les chapitres 2 à 4. Elle s'articulera en trois parties.

La première (*chapitre 2*) concernera *les grandes lignes et les principaux concepts de la méthodologie générale que j'ai développée et qui ont été à la base de la mise au point des différents procédés étudiés*.

La seconde (*chapitre 3*) montrera comment cette méthodologie a été appliquée *pour le développement de procédés de polymérisations en milieu dispersé*, notamment dans le domaine de la polymérisation en émulsion où ils ont trouvés des applications importantes dans le milieu industriel permettant aussi bien l'élaboration de polymères de grande diffusion que la réalisation de latex entrant dans la composition de matériaux à hautes valeurs ajoutées. Pour répondre à la demande de matériaux de plus en plus exigeants en terme de propriétés d'usage nouvelles, les recherches que nous avons menées dans ce cadre ont porté plus particulièrement sur le contrôle, via le procédé, de la structure de latex obtenus par polymérisation en émulsion de plusieurs monomères.

La troisième partie (*chapitre 4*) s'attache faire le point sur les avancées relatives à *une nouvelle thématique du laboratoire centrée sur les procédés d'extrusion réactive* et que j'ai

eu la charge de développer. On parle d'extrusion réactive dès lors que l'extrudeuse, traditionnellement utilisée comme une machine de mise en forme, devient le siège de réactions chimiques en vue de l'élaboration ou de la modification de polymères. Bien que l'idée, d'utiliser une machine de transformation des matières plastiques en tant que réacteur remonte au début des années 50, elle n'a conduit à une véritable recherche scientifique que depuis une quinzaine d'années. Si aujourd'hui l'extrusion réactive est reconnue comme une discipline avec des enjeux scientifiques et technologiques importants, son développement nécessite de sortir de l'empirisme qui caractérise encore ce procédé dont la complexité est liée entre autres à son caractère multifonctionnel, à l'évolution de la rhéologie du milieu le long de l'extrudeuse, à la diversité des géométries et des modes de fonctionnement des extrudeuses,...

Je me suis donc attachée, au cours de ces dernières années, à adapter pour ce procédé les concepts méthodologiques précédemment évoqués. Ainsi, les recherches menées ont visé tout d'abord, à approfondir les connaissances des processus fondamentaux mis en jeu au cours des différentes étapes de l'extrusion tels que la fusion, le mélange, la purification, la mise en forme, ainsi que les processus réactionnels liés aux modifications chimiques subies par le(s) polymère(s). Deux exemples, d'intérêt industriel et développés en s'appuyant sur ces concepts, illustreront l'intérêt et les limites de cette méthodologie.

Enfin, après un rapide rappel des points forts de notre contribution dans les domaines de recherche considérés, je ferai le point *sur les recherches en cours et dégagerai quelques perspectives intéressantes pour les années à venir tant au niveau d'applications industrielles, qu'au niveau fondamental* pour une meilleure compréhension des processus mis en jeu.

CHAPITRE 1 : CURRICULUM VITAE ET ACTIVITES

1.1	CURRICULUM VITAE	5
1.1.1	<i>Etat civil</i>	5
1.1.2	<i>Formation</i>	5
1.1.3	<i>Expérience professionnelle</i>	5
1.2	FICHE SYNTHETIQUE DES ACTIVITES.....	6
1.3	ACTIVITES ET ENVIRONNEMENT SCIENTIFIQUE.....	8
1.3.1	<i>Activité de recherche</i>	8
1.3.2	<i>Encadrement de chercheurs.....</i>	12
1.3.3	<i>Activités d'enseignement.....</i>	12
1.3.4	<i>Activité en matière d'administration et autres responsabilités collectives</i>	13
1.4	PRODUCTION SCIENTIFIQUE.....	13
1.4.1	<i>Publications dans des revues à comités de lecture</i>	13
1.4.2	<i>Contributions à des ouvrages collectifs</i>	15
1.4.3	<i>Brevet</i>	15
1.4.4	<i>Communications avec actes</i>	15
1.4.5	<i>Communications sans actes</i>	17
1.4.6	<i>Rapports de contrat.....</i>	19
1.4.7	<i>Encadrement de thèses et DEA.....</i>	21

1.1 CURRICULUM VITAE

1.1.1 ETAT CIVIL

Sandrine HOPPE

Née le 09 mai 1966, à NANCY (54) ; nationalité : française

Célibataire

Adresse professionnelle :

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, UPR 6811, CNRS

1, rue Grandville BP 451

54001 Nancy Cedex

Tél. : 03 83 17 52 30 ; Fax : 03 83 17 51 55

E-Mail : sandrine.hoppe@ensic.inpl-nancy.fr

Adresse personnelle :

42, rue Jean Lamour

54000 NANCY

Tél. : 03 83 36 86 50

1.1.2 FORMATION

1984 **Baccalauréat série C**

1986 **DEUG A** - Université de NANCY I

1987 **Licence de Chimie-Physique** - Université de NANCY I - mention AB

1988 **Maîtrise de Chimie-Physique** - Université de NANCY I - mention B

Jun 1990 **Diplôme d'Ingénieur** des Industries Chimiques, ENSIC (classement : 5/75)

Sept.1990 **Diplôme d'Etudes Approfondies** en Génie des Procédés (ENSIC-INPL)
(Mention B ; Prix de D.E.A 1990 du Groupement Français des Polymères)
Recherche effectuée au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC)
sous la direction du Professeur F.PLA.

1990-1995 **Thèse de Doctorat** INPL en Génie des Procédés (LSGC-ENSIC)
Sujet : "*Etude des procédés d'élaboration de matériaux composites à matrice polymère et à charges minérales présentant des propriétés d'absorption aux rayonnements hyperfréquences*".
Directeurs de thèse : Pr. F. PLA et Pr J.L. GREFFE. Bourse DRET/CNRS

1993-1994 **Attachée Temporaire pour l'Enseignement et la Recherche** à l'ENSIC

1995-1997 **Stage post-doctoral** à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse)
Thème de recherche : *Génie des procédés de polymérisation (polymérisation à haute température, polycondensation à l'état solide, purification de polymères,...)*

Depuis 1998 **Chargée de recherche CNRS** au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
CR 1^{ère} classe depuis 2002
Thème de recherche : *Génie des procédés de polymérisation et de transformation de polymères par extrusion réactive*

1.1.3 EXPERIENCE PROFESIONNELLE

1988 **Stage industriel de fin de maîtrise** au Centre de Recherches de la Société ELF-AQUITAINE à Lacq. Maître de stage : M Tamet
Sujet : "*Etude de la désulfuration des gaz de fumées*"

1989 **Stage ingénieur** au Centre de Recherches des Carrières de la Société RHÔNE-POULENC à Saint-Fons (Rhône). Maître de stage : M Costantini
Sujet : "*Catalyse appliquée à l'oxydation de composés organiques*"

1.2 FICHE SYNTHETIQUE DES ACTIVITES

<p>Publications et Communications</p>	<p>Publications (revues avec comité de lecture) Communications (avec/sans actes) Rapports de contrat</p>	<p>Nombre 14 33(17/16) 19</p>
<p>Encadrement de travaux de recherche</p>	<p>Thèses (co-direction) DEA Post-doctorat Ingénieur d'étude</p>	<p>Nombre 7 19 1 1</p>
<p>Enseignement et formation continue</p>	<p>Enseignement 2^{ème} et 3^{ème} cycle (ENSIC, EEIGM, EPFL) Génie Chimique Génie des Procédés de Polymérisation Plasturgie et Rhéologie des Polymères Tutorat de Projets de Conception Industrielle Tutorat de Stages Ingénieurs Formation continue (CPIC, ENSIC) Stages du centre de perfectionnement des ingénieurs des industries chimiques (CPIC) Stage de perfectionnement pour les professeurs des classes préparatoires scientifiques (ENSIC) Master Atofina (CPIC)</p>	<p>Volume horaire cumulé Cours : 117 TD : 322 TP : 180 Cours : 32 TD : 12</p>
<p>Appartenance à des instances scientifiques et administratives</p>	<p>Membre d'instances scientifiques Membre du groupe « Polymer Reaction Engineering » de la Fédération Européenne de Génie Chimique Membre du bureau du Groupement Français des Polymères (GFP Section Grand Est) Membre d'instances administratives Membre du conseil consultatif du laboratoire Membre de la Commission de spécialistes (62^{ème} section)</p>	<p>depuis 1998 depuis 2001 1999-2001 depuis 2004</p>
<p>Valorisation de la Recherche</p>	<p>Programme technique d'innovation (N°A9903028LAT) soutenu par l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche (ANVAR) : « <i>Elaboration de polyuréthanes linéaires thermo-plastiques par extrusion réactive</i> » Dépôt de brevet : « <i>Procédé d'élaboration de nouveaux alliages nanostructurés de polymères à base de polyamides et d'élastomères</i> »</p>	<p>1999-2003 Juin 2005</p>

<p>Organisation de congrès</p>	<p>8^{ème} Congrès Francophone de Génie des Procédés Nancy, (Organisation de l'événement « Planète Jeunes » destiné aux doctorants)</p> <p>4^{ème} Colloque Franco-Québécois, Nancy</p> <p>Working Party « Polymer Reaction Engineering » de la Fédération Européenne de Génie Chimique (Organisation de 5 WP, de 1998 à 2002, avec le Pr PLA, Chairman de la WP)</p>	<p>17-19 oct. 2001</p> <p>5-6 juil. 2001</p> <p>WP annuelle 1998-2001</p>
<p>Participation à des programmes régionaux, nationaux et internationaux</p>	<p>Contrat Programme de Recherche (CPR), CNRS Projet : « Extrusion Réactive »</p> <p>Contrat de Plan Etat-Région du Pôle de Recherche Scientifique et Technique (PRST), Région Lorraine, « Matériaux-Procédés-Produits » <i>Projet : Génie des produits : conception intégrée de nouveaux matériaux et produits formulés</i></p> <p>Programme Performance, Ministère de l'Industrie <i>Projet : Etude du procédé d'élaboration de matériaux composites à base de produits carbonés</i></p> <p>6^{ème} Programme Cadre pour la Recherche et le développement Technologique (PCRT), Communauté Européenne <i>Projet : IMPULSE " Integrated Multiscale Process Units with Locally Structurated Elements "</i></p>	<p>1997-2000</p> <p>2001-2006</p> <p>2001-2004</p> <p>2005-2008</p>
<p>Coopération internationale et Séjour à l'étranger</p>	<p>Programme de coopération scientifique et technologique Franco-Québécois : <i>« Optimisation multicritère des conditions d'élaboration par voie sèche de polyuréthannes à structure contrôlée et à usage médical par extrusion réactive »</i></p> <p>Séjour au Centre de Recherche sur l'Aide à l'Évaluation et à la Décision dans les Organisations (CRAEDO, Université de Laval, Québec).</p> <p>Séjour au département de Génie Chimique de l'université d'Ottawa (Ontario) au sein de l'équipe du Professeur J.Thibault.</p>	<p>2000-2003</p> <p>25 sept.- 4 oct. 2000</p> <p>20 sept.-7 oct. 2002</p>
<p>Distinctions</p>	<p>Lauréate du prix de DEA <i>du Groupement Français des Polymères</i></p> <p>Lauréate du prix annuel <i>de la Société Industrielle de l'Est</i></p>	<p>1990</p> <p>2000</p>

1.3 ACTIVITES ET ENVIRONNEMENT SCIENTIFIQUE

La fiche synthétique précédente résume mes activités dans les domaines de la recherche, de l'encadrement de chercheurs ainsi que de l'enseignement et des responsabilités administratives. Mes activités dans ces quatre axes et le contexte scientifique correspondant sont développés plus en détails dans les paragraphes suivants.

1.3.1 ACTIVITE DE RECHERCHE

Parcours de recherche

Après avoir achevé une maîtrise de chimie-physique à l'*Université Henri Poincaré (UHP) de Nancy* et obtenu le diplôme d'ingénieur de l'*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC)*, j'ai débuté en 1990 ma formation de chercheur d'abord par un DEA puis par une thèse de doctorat sous la direction des Professeurs F.PLA et J.L.GREFFE au *Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC, Nancy)*. J'ai pu ainsi aborder les aspects fondamentaux de la mise en œuvre des procédés de polymérisation appliqués, plus particulièrement, à la production de matériaux composites présentant des propriétés d'absorption des rayonnements hyperfréquences.

En 1995, j'ai effectué, un stage post-doctoral de trois ans dans le laboratoire du Professeur A.RENKEN au *département de Génie des Procédés de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en Suisse*. J'y ai approfondi mes connaissances dans le domaine du génie des procédés de polymérisation notamment à travers l'étude de polymérisations conduites à haute température dans un réacteur continu à recyclage.

En 1998, j'ai intégré en qualité de chargée de recherche, l'équipe du Professeur F.PLA, et ai poursuivi mes recherches en génie des procédés de polymérisation, notamment dans le domaine *de la polymérisation en milieu dispersé* qui est l'un des axes majeurs de l'équipe. Par ailleurs, conformément au programme de recherche défini lors de ma candidature au CNRS, je me suis attachée au développement d'une nouvelle thématique du laboratoire, thématique centrée sur *les procédés d'élaboration et de transformation de matériaux à base de polymères par EXTRUSION REACTIVE*. L'une des ambitions de cette recherche est la mise au point et le développement de procédés permettant de réaliser *de nouveaux matériaux à base de polymères et à propriétés d'usage contrôlées*.

De 1990 à 1997 : Thèse et post-doctorat

THESE

Comme mentionné précédemment, l'objet de ma thèse a été l'étude de procédés d'élaboration de matériaux composites présentant des propriétés d'absorption des rayonnements hyperfréquences. Ces matériaux sont constitués d'une matrice polymère au sein de laquelle sont dispersées des particules conductrices de noir de carbone. Leurs propriétés dépendent de la fraction volumique, de la taille, de la forme et de la répartition spatiale des particules. Cette répartition est l'un des éléments clés à considérer lors du procédé d'élaboration car les particules de noir de carbone ont tendance à former des agglomérats et il est donc très difficile

d'en réaliser des dispersions homogènes surtout dans des milieux très visqueux comme les polymères fondus. **Deux procédés d'élaboration ont fait l'objet d'une analyse approfondie : le malaxage par extrusion et l'encapsulation des particules au cours de polymérisations radicalaires conduites en suspension.** Il s'agissait dans les deux cas d'établir les relations existant entre les conditions d'élaboration des matériaux et leur structure et comprendre l'influence de cette même structure sur les propriétés d'usage du matériau final.

Le mélange par extrusion a été réalisé dans une extrudeuse monovis choisie pour ses excellentes qualités de mélangeage. Elle comporte sur la paroi interne du fourreau des ergots de malaxage et associe un mouvement de rotation classique à un mouvement de translation permettant un mélange très efficace. En revanche, la géométrie compliquée du système rend difficile la compréhension et la simulation de l'hydrodynamique. Dans une première partie, **la modélisation du mélange des deux constituants dans l'extrudeuse a été effectuée.** Elle repose sur une approche systémique utilisant le couplage entre, d'une part, **un modèle d'écoulement du polymère fondu dans l'extrudeuse**, en l'absence du noir de carbone, et d'autre part, **un modèle de dispersion des particules du noir de carbone** qui postule une fragmentation des granules de poudre en agglomérats, suivie d'une érosion graduelle de ceux-ci.

La deuxième partie du travail a concerné **la mise au point et l'optimisation des principaux paramètres d'un procédé d'encapsulation de particules de noir de carbone dans une matrice constituée de copolymères.** L'observation par microscopie optique couplée à l'analyse quantitative d'images a permis d'identifier le type de mélange obtenu à travers la nature (agglomérats ou agrégats) et la répartition spatiale des particules de noir de carbone.

Les résultats de la thèse ont fait l'objet de trois publications et de six communications à des congrès nationaux et internationaux (cf. §1.4).

STAGE POST-DOCTORAL

Au cours du post-doctorat que j'ai effectué à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Lausanne), je me suis attachée **à développer et à modéliser un réacteur pilote de polymérisation.** Ce réacteur était constitué **d'une boucle de recyclage garnie de mélangeurs statiques** et suivie d'un réacteur piston, ce type de configuration permettant d'améliorer le mélange du milieu réactionnel et d'assurer un bon transfert de chaleur. Les études que j'ai réalisées sur ce réacteur ont concerné plus particulièrement **les polymérisations radicalaires réalisées en système homogène (en masse ou en solution) et à hautes températures.** Ces polymérisations présentent l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, cependant, leur défaut majeur est lié à **l'importance du dégagement de chaleur** qui se produit au cours de la réaction. Dans le cas des polymérisations en masse, l'élévation rapide de la viscosité du milieu provoque une autoaccélération (effet Trommsdorff) en cours de réaction qui, non seulement, peut conduire à des macromolécules de masses élevées et à un élargissement très sensible des distributions correspondantes mais aussi à une perte de contrôle de la réaction et à une prise en masse du milieu réactionnel. Réaliser la polymérisation en solution et à hautes températures (supérieures à la température de transition vitreuse du polymère) permet de diminuer le risque d'emballement thermique. Le contrôle du réacteur est alors amélioré, mais il reste encore délicat lorsque l'on travaille à haute température. Dans ce cadre, le travail que j'ai effectué a permis de montrer qu'il était possible d'assurer la stabilité cinétique et

thermique du réacteur pour une réaction radicalaire rapide et très exothermique, telle que celle du méthacrylate de méthyle à haute température.

Un second problème lié à la technique de polymérisation en milieu homogène est la difficulté d'obtenir simultanément des vitesses de polymérisation et des masses molaires élevées. Ces inconvénients ont été surmontés par l'emploi *d'amorceurs bifonctionnels* en contrôlant leur vitesse de décomposition. Cependant, la cinétique des polymérisations ainsi amorcées est complexe et pour une utilisation efficace de ces amorceurs bifonctionnels lors d'une polymérisation en réacteur continu, il est essentiel de disposer d'un modèle cinétique précis. J'ai donc, dans un premier temps, développé un modèle prenant en compte les différents processus mis en jeu. Par la suite, des expériences ont été réalisées dans le réacteur pilote continu à recyclage pour étudier l'influence de différents paramètres opératoires tels que le taux de recyclage, le temps de passage et la température sur la qualité du polymère obtenu. L'étude a permis *d'optimiser le procédé et d'obtenir, avec un taux de conversion élevé, un polymère présentant des fortes masses molaires.*

Les résultats de ce stage post-doctoral ont fait l'objet de deux publications et de quatre communications à des congrès nationaux et internationaux et de six rapports de contrat industriel (cf. §1.4).

Depuis 1998 : Chargée de recherche au LSGC

Depuis mon intégration dans l'équipe « Génie des Procédés d'Elaboration et de Transformation des Polymères » dirigée par le Professeur F.PLA, j'ai poursuivi mes recherches en génie des procédés de polymérisation, notamment dans le domaine de la polymérisation en milieu dispersé. Cette thématique est très fortement développée au sein de l'équipe depuis plusieurs années. Ma contribution a abouti notamment à l'élaboration de modèles de tendance génériques utilisables pour tout type de polymérisation en émulsion (*procédés discontinus et semi-continus avec et sans ensemencement*). Elle se poursuit, avec la collaboration du Professeur C.FONTEIX, par la mise en place de nouveaux concepts pour l'optimisation multicritère de ces procédés. Dans ce cadre, il s'agit d'obtenir le meilleur compromis possible entre tous les objectifs que l'on peut fixer en terme par exemple de productivité et de propriétés des produits élaborés. L'utilisation de systèmes d'aide à la décision permet de faire émerger la meilleure solution, à partir d'éléments subjectifs fournis par un être humain qui prend en compte des préférences définies à partir de la connaissance du procédé. *Cette démarche d'optimisation multicritère a déjà été appliquée avec succès à l'élaboration de latex à propriétés contrôlées et à propriétés d'usage spécifiques.*

Par ailleurs, conformément au programme de recherche défini lors de ma candidature au CNRS, je me suis attachée au développement d'une nouvelle thématique au laboratoire centrée sur *les procédés d'élaboration et de transformation de matériaux à base de polymères par EXTRUSION REACTIVE*. L'une des ambitions de cette recherche était la mise au point et le développement de procédés permettant de réaliser *de nouveaux matériaux à base de polymères et à propriétés d'usage spécifiques contrôlées.*

Actuellement, l'extrusion est le mode de mise en oeuvre des polymères le plus répandu. Cependant son utilisation fait le plus souvent appel à un empirisme qui s'avère parfois limitant. Lorsqu'elle est, de plus, effectuée sur un système en cours de transformation

chimique ou physico-chimique comme c'est le cas de l'*extrusion réactive*, une méthodologie et une métrologie adaptées sont absolument nécessaires, surtout dans le contexte de l'élaboration de matériaux à haute valeur ajoutée. Durant ces dernières années, je me suis donc attachée à mettre en place une stratégie impliquant le développement de concepts fondamentaux pour l'étude des relations entre la structure, les propriétés et les procédés d'élaboration de ces matériaux. Le détail de la démarche scientifique adoptée fait l'objet du chapitre 2 de ce manuscrit.

Avant d'aborder les actions menées dans cette thématique, je voudrais souligner qu'une part non négligeable de mon activité a été consacré *au choix et à la mise en place des équipements nécessaires aux développements des différents projets développés ainsi qu'à la mise au point, lorsque cela s'est avéré nécessaire, d'outils métrologiques de suivi en ligne du procédé* (cf. § 2.2). Par ailleurs, dans un contexte où la notion de développement durable prend de plus en plus d'importance, je me suis attachée à envisager le développement de l'extrusion réactive en terme de procédé fiable, intensif, propre et économique.

Le développement de la thématique d'extrusion réactive au laboratoire s'est effectué à travers la mise en place de plusieurs projets et grâce au soutien de différents organismes. Dès mon arrivée au laboratoire en 1998, ma participation au *Contrat Programme Recherche (CPR)* sur l'extrusion réactive, soutenu par le CNRS et réunissant plusieurs partenaires académiques et industriels, m'a permis de développer un premier projet sur l'élaboration de mélanges de polymères. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse codirigée avec un *laboratoire du département polymères de l'ECPM de Strasbourg*.

Par la suite, j'ai contribué à établir et à développer des relations avec les centres de recherche industriels de différentes sociétés internationales (*Total, Dow Europe, Solvay, Carbone Lorraine*) ou régionales (*MS Techniques*) ainsi que d'autres laboratoires académiques français (*Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral*) et étrangers (*Equipe du Professeur J.Thibault au Département de Génie Chimique de l'Université d'Ottawa*). Ma collaboration avec cette équipe s'est d'ailleurs traduit par deux séjours respectivement d'une et deux semaines dans le cadre d'un projet « matériaux et propriétés d'usage » soutenu par une *collaboration scientifique et technique franco-québécoise*.

Par ailleurs, je participe également dans le cadre du contrat de plan Etat-Région (*Pole de Recherche Scientifique et Technique (PRST): Matériaux-Procédés-Produits*) à d'un projet intitulé « Génie des produits : conception intégrée de nouveaux matériaux et produits formulés ». Enfin, au niveau européen, je suis impliquée dans le *6^{ème} Programme Cadre pour la Recherche et le développement Technologique (PCRT)* au sein du projet IMPULSE (Integrated Multiscale Process Units with Locally Structured Elements). Dans le cadre de ces différents projets, ma recherche s'est ainsi développée tant du point de vue fondamental qu'appliqué. *Cinq actions à caractère méthodologique* ont permis d'identifier les processus mis en jeu au cours d'un procédé d'extrusion réactive, de mettre au point des dispositifs expérimentaux spécifiques de mesure et de synthèse et enfin, de développer des outils de modélisation et d'optimisation. La méthodologie ainsi développée a été appliquée notamment pour la mise au point de procédés d'élaboration de mélanges et de composites. Dans ce cadre, mes activités ont porté sur *la structuration et la stabilisation de matériaux multiphasés. II*

s'agit d'associer de manière optimale des polymères entre eux (mélanges ou alliages) ou avec des diverses charges (composites). Selon le procédé mis en œuvre et les conditions opératoires, différentes échelles de taille peuvent être atteintes : l'échelle micrométrique (*micro-structuration*) et, à l'heure actuelle, nanométrique (*nano-structuration*).

Les résultats des activités de recherche menées depuis 1998 sont développés dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit. Ils se sont traduits par plusieurs publications à des revues internationales et par la participation à de nombreux congrès (cf. §1.4).

Par ailleurs, j'ai entrepris avec les Professeurs F.PLA et C.FONTEIX plusieurs actions de valorisation des recherches menées dans l'équipe. Ainsi, l'un des projets portant sur « *L'élaboration de polyuréthanes linéaires thermoplastiques par extrusion réactive* » a été soutenu par l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche (ANVAR) à travers un programme technique d'aide à l'innovation.

Un second projet intitulé « *Procédé d'élaboration de nouveaux alliages nanostructurés de polymères à base de polyamides et d'élastomères* » a conduit au dépôt d'un brevet (cf. §1.4.3).

1.3.2 ENCADREMENT DE CHERCHEURS

Depuis la fin de ma thèse et, plus fortement encore, depuis mon entrée au CNRS, j'ai participé de façon active *à l'encadrement de jeunes chercheurs (DEA, doctorants et post-doctorant) en co-direction avec des chercheurs confirmés. J'ai obtenu pour cela, en 2001, l'autorisation de l'INPL à co-encadrer localement des thèses.* Le détail de ces encadrements est donné par ailleurs (cf. §1.4.7).

En résumé, j'ai co-encadré dix-neuf étudiants en DEA, sept étudiants en thèse à l'INPL (dont trois thèses soutenues et pour lesquelles j'ai fait partie du jury), un étudiant en post-doctorat et un ingénieur de recherche dans le cadre du projet soutenu par l'ANVAR.

1.3.3 ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Depuis mon année d'ATER à l'ENSIC en 1993, j'ai toujours eu à cœur de maintenir une activité d'enseignement me permettant de transmettre, de manière pédagogique, les connaissances acquises au cours de mes recherches. Au cours de mon stage post-doctoral, j'ai enseigné le Génie de la Réaction Chimique aux élèves ingénieurs de l'EPFL. Actuellement, mon enseignement porte sur *le Génie des Procédés de Polymérisation et j'ai également mis en oeuvre un cours plus spécifique, basé sur la plasturgie et l'extrusion.* J'interviens plus particulièrement dans les enseignements du cycle ingénieur de l'ENSIC à travers des cours, l'encadrement de stages d'élèves ingénieurs ENSIC et FITI et l'encadrement de projets de conception industrielle et de fin d'études d'élèves ingénieurs ENSIC.

Je participe, par ailleurs, *aux stages de formations continues dispensées*, d'une part, par le CPIC (Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques) et, d'autre part, par l'ENSIC aux professeurs des classes préparatoires scientifiques. Je suis intervenue également en 2001 dans le cadre *d'un Master INPL/ATOFINA* intitulé « *Methods in Chemical and Process Engineering* ». Actuellement, l'ensemble de ces activités d'enseignement représente environ une vingtaine d'heures de cours et une trentaine de travaux dirigés par an.

1.3.4 ACTIVITE EN MATIERE D'ADMINISTRATION ET AUTRES RESPONSABILITES COLLECTIVES

De janvier 1999 à décembre 2001, j'ai fait partie du *conseil consultatif du laboratoire* (LSGC) en tant que membre élu. Depuis septembre 2004, je suis également *membre nommé de la commission de spécialistes* de l'INPL (62^{ème} section). Plus particulièrement, dans le groupe GRC (Génie de la réaction Chimique), au sein de l'équipe Génie des Procédés d'Elaboration et de Transformations des Polymères dirigée par le Professeur F.PLA, j'ai toujours participé de façon active à l'organisation et à la gestion scientifique.

Depuis mon arrivée au LSGC en 1998, j'ai également participé à *l'organisation de diverses manifestations comme le 8^{ème} Congrès Francophone de Génie des Procédés*, (Organisation de l'événement « Planète Jeunes » destiné aux doctorants) et le *4^{ème} Colloque Franco-Québécois*, qui se sont tenus à Nancy en 2002. Par ailleurs, de 1998 à 2003, j'ai contribué avec le Professeur F.PLA à *l'organisation des six Working Party «Polymer Reaction Engineering» de la Fédération Européenne de Génie Chimique* qui se sont déroulées dans différents pays européens :

- 8th EFCE WP PRE Meeting, Berlin, Allemagne, octobre 1998
- 9th EFCE WP PRE Meeting, Amsterdam, Pays-bas, juin 1999
- 10th EFCE WP PRE Meeting, Lausanne, Suisse, octobre 2000
- 11th EFCE WP PRE Meeting, Hamburg, Allemagne, octobre 2001
- 12th EFCE WP PRE Meeting, Nancy, France, octobre 2002
- 13th EFCE WP PRE Meeting, Hamburg, Allemagne, octobre 2003

Enfin, depuis 2001, je suis *membre du bureau du Groupement Français des Polymères* (GFP, Section Grand Est).

1.4 PRODUCTION SCIENTIFIQUE

1.4.1 PUBLICATIONS DANS DES REVUES A COMITES DE LECTURE

- P1** S.HOPPE, J.L.GREFFE, F.PLA
“Design of composite materials having absorbent properties at ultra-high frequency waves”
 Polym. React. Eng., DECHEMA Monographs, WILEY-VCH Verlag GmbH, **127**, 59-66, 1992
- P2** S.HOPPE, J.L.GREFFE, F.PLA
“Modeling and monitoring of two processes for the preparation of hyperfrequency-absorbent composite materials”
 Récents Progrès en Génie des Procédés, **9(38)**, 37-42, 1995
- P3** S.HOPPE, A.RENKEN
“Modeling of the free radical polymerization of methylmethacrylate up to high temperature”
 Polym. React. Eng., **6(1)**, 1-39, 1998

- P4** S.HOPPE, L.CAVIN, A.RENKEN
“Modeling of the batch polymerization of methyl methacrylate with symmetrical bifunctional initiators”
 Synt. Polym. J., **IV** (1), 20-28, 1998
- P5** S.HOPPE, I.SANTINI, F.PLA
“Preliminary studies on the synthesis of thermoplastic polyurethane for application to a reactive extrusion process”
 Récents Progrès en Génie des Procédés, **13** (64), 224-230, 1999
- P6** M.MERCIER, S.HOPPE, F.PLA, G.H.HU, B.JACQUES, T.VIVIER
« Grafting: kinetics and distribution influenced by the plastification process »
 Polym. React. Eng., DECHEMA Monographs, WILEY-VCH Verlag GmbH, **137**, 415-420, 2001
- P7** S.HOPPE, J.L.GREFFE, F.PLA
“Modelling of a kokneader for the manufacturing of composite materials having absorbent properties at ultra high frequency waves. Part 1: Modelling of flow from Residence Time Distributions investigation”
 Polym. Eng. Sci., **42** (4), 771-780, 2002
- P8** S.MASSEBEUF, C.FONTEIX, S.HOPPE, F.PLA
“Development of new concepts for the control of polymerization processes: Multiobjective optimization and decision engineering. Part I. Application to emulsion homopolymerization of styrene”
 J. Appl. Polym. Sci., **87** (14), 2383-2396, 2003
- P9** E.GINSBURGER, C.FONTEIX, S.MASSEBEUF, S.HOPPE, F.PLA, P.HOBBS, P.SWAELS
“Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butylacrylate”
 Chem. Eng. Sci., **58** (19), 4493-4514, 2003
- P10** R.RACHED, S.HOPPE, F.PLA
“Design of nanostructured PA12/polydimethylsiloxane blends by reactive extrusion”
 Polym. React. Eng., DECHEMA Monographs, WILEY-VCH Verlag GmbH, **138**, 293-298, 2004
- P11** S.HOPPE, C.SCHRAUWEN, C.FONTEIX, F.PLA
“Experimental study of maleic anhydride grafting of polypropylene by reactive extrusion under supercritical conditions”
 Polym. React. Eng., DECHEMA Monographs, WILEY-VCH Verlag GmbH, **138**, 123-130, 2004
- P12** S.HOPPE, C.SCHRAUWEN, C.FONTEIX, F.PLA
“Modelling of the emulsion terpolymerization of styrene, methyl methacrylate, and α -methylstyrene”
 Macromolecular Materials and Engineering, **290** (4), 384-403, 2005

P13 R.RACHED, C.FONTEIX, S.HOPPE, F.PLA
“New developments for the modelling and simulation of activated anionic polymerization of lauryllactam”
Chemical Engineering Science, **60** (10), 2715-2727, 2005

P14 R.RACHED, A.JONQUIERES, S.HOPPE, P.LOCHON F.PLA
“A new macroinitiator for the synthesis of triblocks copolymers PA12-b-PDMS-b-PA12”
Soumise à Journal of Applied Polymer Science

1.4.2 CONTRIBUTIONS A DES OUVRAGES COLLECTIFS

O1 S.HOPPE, C.FONTEIX, F.PLA, K.ZARAS, L. N KISS, G.VERDIER
Optimisation multicritère et aide à la décision par Rough Sets appliquées à l’extrusion de polyuréthanes à usage médical
Advances in Multicriteria decision aid, Barthélemy JP, Lenca P. (editors), ENST Bretagne, 171-183, 2005

1.4.3 BREVET

B1 S.HOPPE, R.RACHED, C.FONTEIX, F.PLA
Demande de brevet n° 0502383 du 10/03/2005 Au nom de CNRS
« *Matériau polymère renforcé, procédé pour sa préparation* »

1.4.4 COMMUNICATIONS AVEC ACTES

CA1 S.HOPPE, J.L.GREFFE, F.PLA
Design of composite materials having absorbent properties at ultra-high frequency waves
Proceedings of the 4th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Berlin (Allemagne), 12-14 octobre 1992

CA2 S.HOPPE, J.L.GREFFE, F.PLA
Modélisation et conduite de deux procédés d’élaboration de matériaux composites absorbants les ondes hyperfréquences
Communication orale. Actes du 5^{ème} Congrès Français de Génie des Procédés, Lyon (France), 19-21 septembre 1995

CA3 S.HOPPE, ARENKEN
Modelling of the radical polymerisation of methylmethacrylate up to high temperatures
Communication orale. Proceedings of the 1st European Congress on Chemical Engineering (ECCE1), Florence (Italie), 4-7 mai 1997

CA4 S.HOPPE, L.CAVIN, A.RENKEN
Modélisation de la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d’amorceurs bifonctionnels
Communication orale. Actes du 3^{ème} séminaire franco-roumain sur les polymères, Neptune-Olympe (Roumanie), 1-6 septembre 1997

- CA5** S.HOPPE, I.SANTINI, F.PLA
Preliminaries studies on the synthesis of a thermoplastic polyurethane for application to a reactive extrusion process
Communication orale. Actes du 2^{ème} Congrès Européen de Génie des Procédés (ECCE2), Montpellier (France), 5-7 octobre 1999
- CA6** M.MERCIER, S.HOPPE, F.PLA, G.H.HU, B.JACQUES, T.VIVIER
Grafting: kinetics and distribution influenced by the plastification process
Proceedings of the 7th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Hamburg (Allemagne), 8-10 octobre 2001
- CA7** M.MERCIER, B.ZUSATZ, S.HOPPE, T.VIVIER, G.H. HU, F.PLA
Local residence time distributions in an intermeshing corotating twin screw extruder
Communication orale. Proceedings of the 3rd European Congress of Chemical Engineering (ECCE3), Nuremberg (Allemagne), 26-28 juin 2001
- CA8** F.PLA, C.FONTEIX, S.MASSEBEUF, S.HOPPE
Nouveaux concepts pour la modélisation et l'optimisation des procédés de polymerization en émulsion. Part I. Application to emulsion homopolymerization of styrene
Conférence invitée. Actes de la 4^{ème} Ecole de Printemps Francophone en « Modélisation et commande procédés processus réactifs et optimisation », Casablanca (Maroc), 6-8 mai 2002
- CA9** M.MERCIER, S.HOPPE, T.VIVIER, G.H.HU, F.PLA
A model for a conveying zone of a corotating twin screw extruder based on the local residence time distribution
Communication orale. Proceedings of the 18th Annual Meeting of the Polymer Processing Society (18-PPS), Guimarães (Portugal), 16-20 juin 2002
- CA10** S.HOPPE, S.GRIGIS, F.PLA
Synthesis of biomedical thermoplastic polyurethanes by reactive extrusion
Communication orale. Proceedings of the 15th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2002), Prague (République Tchèque), 25-29 août 2002
- CA11** E.GINSBURGER, C.FONTEIX, S.MASSEBEUF, S.HOPPE, F.PLA, P.HOBBS, P.SWAELS
Mise au point d'un procédé semi-continu de copolymérisation en émulsion pour l'élaboration de latex à morphologie et fonctions d'usages contrôlées
Communication orale. Actes du 9^{ème} Congrès Français de Génie des Procédés, St Nazaire (France), 9-11 septembre 2003
- CA12** S.HOPPE, C.FONTEIX, L.N.KISS, F.PLA
An Optimization Methodology for Setting the Operating Conditions of a Reactive Extrusion Process
Communication orale. Proceedings of the 28th Symposium on Automated Systems Based on Human Skill and Knowledge, Goteborg (Suède), 22-24 septembre, 2003

- CA13** S.HOPPE, C.FONTTEIX, F.PLA, L.N.KISS, K.ZARAS
Multicriteria Optimization and Decision Making by Rough Sets Method Applied to Extrusion of Medical Use Polyurethane
Communication orale. Proceedings of the 59th MCDA « Aide Multicritère à la Décision et Optimisation », Brest (France), 29-30 avril, 2004
- CA14** S.HOPPE, C.FONTTEIX, F.PLA, N.L.KISS, K.ZARAS
Comparaison de deux méthodes multicritères pour l'aide à la décision, en vue de la production par extrusion réactive de polyuréthanes à usage médical
Conférence invitée. Actes de la 6^{ème} Ecole de printemps francophone « Contrôle et procédés de polymérisation et de cristallisation », Casablanca (Maroc), 17-19 mai 2004
- CA15** R.RACHED, S.HOPPE, F.PLA
Modelling of the elaboration of high impact polyamide-12 blends
Communication orale. Proceedings of the 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague (République tchèque), 23-26 août 2004
- CA16** R.RACHED, S.HOPPE, F.PLA
Design of nanostructured polyamide12/polydimethylsiloxane blends by reactive extrusion
Proceedings of the 8th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Hamburg (Allemagne), 3-6 octobre 2004
- CA17** S.HOPPE, C.SCHRAUWEN, C.FONTTEIX, F.PLA
Experimental study of maleic anhydride grafting of polypropylene by reactive extrusion under supercritical conditions
Communication orale. Proceedings of the 8th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Hamburg (Allemagne), 3-6 octobre 2004

1.4.5 COMMUNICATIONS SANS ACTES

- CSA1** S.HOPPE, J.L.GREFFE, H.VIVIER, F.PLA
Etude par analyse d'image du mélange de particules de noir de carbone dans une matrice polymère au cours d'un procédé d'extrusion
Ecole de Printemps : Visualisation et Génie des Procédés, Nancy (France), 25-27 mai 1993
- CSA2** S.HOPPE, F.MARTINEZ, C.SCHRAUWEN, A.PETIT, F.PLA
Modélisation des procédés de polymérisations radicalaires en chaîne à processus simples
4^{ème} Congrès Français de Génie des Procédés, Grenoble (France), 21-23 septembre 1993
- CSA3** S.HOPPE, A.RENAUDIN, M.O.SIMONNOT, J.L.GREFFE, F.PLA
Etude du mélange de particules de noir de carbone dans une matrice polymère thermoplastique au cours d'un procédé d'extrusion
4^{ème} Congrès Français de Génie des Procédés, Grenoble (France), 21-23 septembre 1993

- CSA4** S.HOPPE, J.L.GREFFE, F.PLA
Study of encapsulation of carbon black by copolymerisation in suspension
Third International Symposium on Radical Copolymers in Dispersed Media
Lyon (France), 17-21 avril 1994
- CSA5** S.HOPPE, A.PETIT, F.PLA
Elaboration de matériaux composites à propriétés furtives par un procédé de polymérisation en suspension
Colloque Groupe Français des Polymères : "Matériaux Polymères et Procédés"
Nancy (France), 21-23 novembre 1995
- CSA6** S.HOPPE, A.RENKEN
Modelling of the radical polymerisation of methylmethacrylate up to high temperatures.
Fourth meeting of the working party on Polymer Reaction engineering
Thessaloniki (Grèce), 21-22 septembre 1996
- CSA7** B.ZUSATZ, S.HOPPE, R.MULLER, F.PLA
Modélisation de l'extrusion de mélanges de polymères dans une extrudeuse bi-vis
Colloque Génie des Procédés Chimiques, Physiques et Biotechnologiques,
Toulouse (France), 26-27 novembre 1997
- CSA8** S.HOPPE, F.PLA
Elaboration par extrusion de matériaux chargés en noir de carbone et à propriétés furtives
Communication orale. 1^{ère} Biennale des Technologies et des Processus Industriels,
Paris (France), 12-16 avril 1999
- CSA9** ZUZATZ B., HOPPE S., R. MULLER, F.PLA.
Présentation d'une nouvelle méthodologie pour l'étude des procédés d'élaboration d'alliages de polymères par extrusion réactive
1^{ères} journées scientifiques, Contrat programme « Extrusion réactive »,
Serezin (France), 4-5 mai 1999
- CSA10** ZUZATZ B., HOPPE S., R. MULLER, F.PLA.
Caractérisation des mélanges de polymères réactifs par analyse quantitative d'images
2^{èmes} journées scientifiques, Contrat programme « Extrusion réactive »,
St Pierre de Chartreuse (France), 4-5 novembre 1999
- CSA11** ZUZATZ B., HOPPE S., R. MULLER, F.PLA.
Distributions de Temps de Séjours (DTS) locales et globales dans une extrudeuse
3^{èmes} journées scientifiques, Contrat programme « Extrusion réactive »,
Mittelwhir (France), 10-11 mai 2000
- CSA12** ZUZATZ B., HOPPE S., R. MULLER, F.PLA.
Modélisation du mélange de polymères réactifs dans une extrudeuse bi-vis
Journée "Polymère du Grand-Est" GFP, Mulhouse (France), 23 juin 2000
- CSA13** ZUZATZ B., HOPPE S., R. MULLER, , F.PLA
Modélisation des Distributions de Temps de Séjours (DTS) en extrudeuse bi-vis
Working Party on Polymer Reaction Engineering, Lausanne (Suisse), 21-22 oct. 2000

CSA14 ZUZATZ B., HOPPE S., R. MULLER, F.PLA.

Distributions de Temps de Séjours (DTS) locales et globales dans une extrudeuse
4^{èmes} journées scientifiques, Contrat programme « Extrusion réactive »,
S^tRaphaël (France), 6-8 novembre 2000

CSA15 S.HOPPE , F.ESCHENRODER ,F.PLA,T.VIVIER, D.KLEIN, J. BOUSQUET

Reactive Extrusion in Supercritical Conditions
Process Innovation and Process Intensification (PI)² Conference, Edinburgh (Scotland,
UK), 9-13 septembre 2002

CSA16 R RACHED, S.HOPPE, R. RAHOUADJ, F.PLA, C. CUNAT

*Etude morphologique et mécanique de matériaux polymères nanostructurés à base
de polyamide 12 et de polydimethylsiloxane*
19^{ème} colloque DEPOS (DEformation des POLymères Solides), Poitiers (France), 13-
15 octobre 2004

1.4.6 RAPPORTS DE CONTRAT

R1 S.HOPPE, J.L. GREFFE, F.PLA

« *Etude des procédés d'élaboration de matériaux composites à matrice
polymère et à charges minérales présentant des propriétés d'absorption aux
rayonnements hyperfréquences* »
Rapport annuel, Contrat DRET/CNRS, Septembre 1991

R2 S.HOPPE, J.L. GREFFE, F.PLA

« *Etude des procédés d'élaboration de matériaux composites à matrice
polymère et à charges minérales présentant des propriétés d'absorption aux
rayonnements hyperfréquences* »
Rapport annuel, Contrat DRET/CNRS, Octobre 1992

R3 S.HOPPE, J.L. GREFFE, F.PLA

« *Etude des procédés d'élaboration de matériaux composites à matrice
polymère et à charges minérales présentant des propriétés d'absorption aux
rayonnements hyperfréquences* »
Rapport de fin de contrat, Contrat DRET/CNRS, Janvier 1995

R4 S.HOPPE, C.SPULHER, A.RENKEN

“*Macro- and micro-mixing phenomena in Buss Kneader*”
Rapport annuel, Contrat BUSS/DSM, Mars 1996

R5 S.HOPPE, C.SPULHER, A.RENKEN

« *Etude de la modélisation de la polymérisation à l'état solide des polyamides et
des polyesters* »
Rapport annuel, Contrat BASF, Janvier 1996

R6 S.HOPPE, C.SPULHER, A.RENKEN

« *Etude de la polycondensation en fluide supercritique* »
Rapport annuel, Contrat BASF, Janvier 1997

- R6** S.HOPPE, L.CAVIN, A.RENKEN
« *Etude la polymérisation amorcée par des amorceurs bifonctionnels dans un réacteur tubulaire à recyclage* »
Rapport annuel, Contrat ENICHEM, Novembre 1997
- R7** S.HOPPE, A.RENKEN
“*Production of Polymers with a Low Residual Monomer and Solvent Content (LOWRESCO)*”
Rapport annuel, Contrat BRITE-EURAM, Septembre 1997
- R8** S. GRIGIS, C.FONTEIX, S.HOPPE, F.PLA
« *Mise au point d'un procédé de fabrication de polyuréthanes thermoplastiques du procédé* »
Rapport annuel, Projet innovation soutenu par l'ANVAR, Mars 1999
- R9** F.ESCHENRODER, S.HOPPE, F.PLA
« *Reactive extrusion under supercritical conditions* »
Rapport de fin de contrat, Atofina, Septembre 2000
- R10** S. GRIGIS, C.FONTEIX, S.HOPPE, F.PLA
« *Procédé de fabrication de polyuréthanes thermoplastiques élastomères par extrusion réactive : modélisation, optimisation multicritère et conduite du procédé* »
Rapport annuel, Projet innovation soutenu par l'ANVAR, Mars 2000
- R11** M.MERCIER, S.HOPPE, G.H.HU, F.PLA
« *Etude du greffage et de la plastification du polystyrène en vue de l'amélioration d'un procédé d'extrusion réactive* »
Rapport annuel de contrat Atofina, Septembre 2001
- R12** S. GRIGIS, C.FONTEIX, S.HOPPE, F.PLA
« *Mise au point d'un procédé de fabrication de polyuréthanes thermoplastiques élastomères par extrusion réactive : modélisation, optimisation multicritère et conduite du procédé* »
Rapport final, Projet innovation soutenu par l'ANVAR, Février 2001
- R13** M.MERCIER, S.HOPPE, G.H.HU, F.PLA
« *Etude du greffage et de la plastification du polystyrène en vue de l'amélioration d'un procédé d'extrusion réactive* »
Rapport de fin de contrat Atofina, Décembre 2002
- R14** O.PIERNOT, S.HOPPE, G.H.HU, F.PLA
« *Etude d'un procédé de dévolatilisation de traces d'anhydride maléique au sein d'une matrice polypropylène à l'aide d'une extrudeuse bi-vis* »
Rapport de fin de contrat Solvay, Septembre 2002
- R15** S. GRIGIS, C.FONTEIX, S.HOPPE, F.PLA
« *Mise au point d'un procédé de fabrication de polyuréthanes thermoplastiques élastomères par extrusion réactive : modélisation, optimisation multicritère et conduite du procédé* »
Dossier de valorisation pour le transfert de technologie, Projet innovation soutenu par l'ANVAR, Mars 2002

- R16** T.BASTIEN., S.HOPPE, F.PLA
« *Elaboration de matériaux composites pour la fabrication d'échangeurs de chaleur* »
Rapport annuel, Contrat Ministère de l'Industrie, Octobre 2003
- R17** M.NOBELEN., S.HOPPE, F.PLA
« *Mise au point d'un procédé de fabrication d'alliages de polymères par extrusion réactive dans des conditions supercritiques* »
Rapport annuel, Contrat Total, Octobre 2003
- R18** R.RACHED, S.HOPPE, F.PLA
« *Mise au point, modélisation et optimisation multicritère d'un procédé d'élaboration par extrusion réactive de matériaux polymères nanostructurés à fonctions d'usage contrôlées* »
Rapport annuel, Contrat de plan « Etat-Région Lorraine », Octobre 2003
- R19** S.HOPPE, C.FONTIEX F.PLA
« *Procédé d'élaboration de nouveaux alliages nanostructurés de polymères à base de polyamides et d'élastomères* »
Dossier de valorisation pour le transfert de technologie, Octobre 2004

1.4.7 ENCADREMENT DE TRAVAUX DE RECHERCHE

Co-encadrement de sept thèses

Depuis la mise en place de la thématique extrusion réactive au laboratoire en janvier 1998, *j'ai participé à l'encadrement de 7 thèses. Quatre thèses sont achevées et trois sont en cours.* Pour les quatre premières thèses (T1-T4), ma participation à l'encadrement se situe à hauteur de 30%. J'ai participé en tant qu'examinateur au jury de ces quatre thèses qui ont été soutenues à Nancy respectivement en 2001 (B.Zusatz), 2002 (O.Piernot et M.Mercier) et 2005 (R.Rached). Les trois thèses (T5-T7) pour lesquelles j'ai obtenu une autorisation de co-encadrement local de l'INPL ont débuté en octobre 2002 pour deux d'entre elles (M.Nobelen, T.Bastien) et en octobre 2003 pour la troisième (G.Kanaan).

T1 Thèse de M^{elle} Bénédicte Zusatz dirigée par le Professeur F.Pla et en collaboration avec l'ECPM de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (Professeur R.Müller) menée dans le cadre du Contrat Programme de Recherche « Extrusion réactive » soutenu par le CNRS.

Sujet : Modélisation de l'extrusion de mélanges de polymères réactifs dans une extrudeuse bivis
Soutenue à l'INPL-Nancy le 1^{er} juin 2001

T2 Thèse de M. Olivier Piernot dirigée par les Professeurs F.Pla et G.H.Hu et en collaboration avec la société Solvay (Bruxelles, Belgique).

Sujet : Etude d'un procédé de dévolatilisation de traces d'anhydride maléique au sein d'une matrice polypropylène à l'aide d'une extrudeuse bivis

Soutenue à l'INPL-Nancy le 8 novembre 2002

T3 Thèse de M^{elle} Mathilde Mercier dirigée par les Professeurs F.Pla et G.H. Hu et en collaboration avec la société TotalFinaElf (Serquigny, France).

Sujet : Etude expérimentale et modélisation d'un procédé d'élaboration par extrusion réactive de mélanges de polymères compatibilisés

Soutenue à l'INPL-Nancy le 11 décembre 2002

T4 Thèse de M. Rabih Rached dirigée par le Professeur F.Pla menée dans le cadre du 6^{ème} contrat de plan état-région Lorraine (PRST : « matériaux-procédés-produits » : Conception intégrée de nouveaux matériaux et produits formulés).

Sujet Modélisation et optimisation multicritère d'un procédé d'élaboration par extrusion réactive de matériaux polymères nanostructurés à fonctions d'usage contrôlées

Soutenue à l'INPL-Nancy le 14 septembre 2005

T5 Thèse de M. Matthieu Nobelen dirigée par le Professeur F.Pla en collaboration avec la société TotalPetrochemicals (Feluy, Belgique).

Sujet : Mise au point d'un procédé de fabrication d'alliages de polymères par extrusion sous conditions supercritiques

Débutée à l'INPL-Nancy le 1^{er} octobre 2002

T6 Thèse de M. Thierry Bastien dirigée par le Professeur F.Pla en collaboration avec la société Carbone Lorraine dans le cadre d'un projet « Performance » soutenu par le ministère de l'industrie.

Sujet : Mise au point d'un nouveau procédé de fabrication de tubes en graphite

Débutée à l'INPL-Nancy le 1^{er} octobre 2002

T7 Thèse de M. Georges Kanaan dirigée par le Professeur F.Pla en collaboration la société Dow Chemicals SA

Sujet Etude d'un procédé continu d'élaboration de copolymère polyol

Débutée à l'INPL-Nancy le 1^{er} octobre 2003

Co-encadrement d'un post-doctorant

Dans le cadre d'un projet soutenu par la société TotalFinaElf et intitulé « *Greffage de polyoléfines par extrusion réactive en conditions supercritiques* », **j'ai participé à hauteur de 50% à l'encadrement d'un post-doctorant.**

P-D1 Post-doctorant, M. Frank Eschenröder, embauché pour une durée de 21 mois

Du 1^{er} décembre 1998 au 30 août 2000

Co-encadrement d'un ingénieur

Dans le cadre du projet d'innovation soutenu par l'ANVAR et intitulé « *Elaboration de polyuréthanes linéaires thermoplastiques par extrusion réactive* », **j'ai participé à hauteur de 50% à l'encadrement d'un ingénieur d'études.**

- I1** Ingénieur d'études, M. Sébastien Grigis, embauché pour une durée de 18 mois
Du 1^{er} décembre 1999 au 30 juin 2001

Direction de 19 diplômes d'études approfondies

Dans le cadre des projets en développement au laboratoire sur les thématiques d'extrusion réactive et de procédés de polymérisation, *j'ai participé à l'encadrement de dix-neuf DEA.*

- D1** Saudemont T. (septembre 1992)
Elaboration de matériaux composites par un procédé d'encapsulation
- D2** Renaudin A. (septembre 1993)
Etude de l'élaboration de matériaux à base de noir de carbone et absorbants aux ondes hyperfréquences
- D3** Rouge A. (septembre 1997)
Etude de la polymérisation radicalaire du styrène initiée par un amorceur bifonctionnel dans un réacteur tubulaire à recyclage
- D4** Obert J.P. (septembre 1998)
Optimisation d'un procédé de fabrication de mélanges-mâtres
- D5** Santini I. (septembre 1998)
Etudes préliminaires à l'élaboration d'un polyuréthane thermoplastique linéaire par extrusion réactive
- D6** Crispin J.O. (septembre 1999)
Elaboration par extrusion réactive d'un polyuréthane élastomère thermoplastique
- D7** Breteau A. (octobre 2000)
Contrôle en ligne de réaction de polymérisations en émulsion
- D8** Fillaudeau A. (septembre 2000)
Contribution à l'étude d'un procédé de polymérisation en émulsion
- D9** Desprez C. (septembre 2001)
Elaboration de matériaux composites à base de polymères thermoplastiques et de graphite exfolié
- D10** Cabiling L.A. (juin 2001)
Etude d'un procédé de formulation d'adhésifs à partir d'une émulsion de copolymères
- D11** Brison A.L (octobre 2001)
Etude d'un procédé de polycondensation en milieu dispersé
- D12** Pithioud J.M. (septembre 2001)
Etude de la compatibilisation de silicones avec des polymères thermoplastiques

D13 Guilnard M. (septembre 2001)

Etude du greffage et de la plastification du polystyrène en vue de l'amélioration d'un procédé d'extrusion réactive

D14 Ammour M. (septembre 2002)

Elaboration de matériaux composites à base de polymères thermoplastiques et de graphite exfolié

D15 Rached R. (septembre 2002)

Elaboration de matériaux nanostructurés à base de polyamide et d'élastomères

D16 Bastien T. (septembre 2002)

Etude préliminaire à l'élaboration de matériaux composites pour la fabrication d'échangeurs de chaleur

D17 Kanaan C. (septembre 2003)

Etude de matériaux composites à base graphite exfolié

D18 Swoboda B. (septembre 2004)

Etude d'un procédé d'alliages de polymères à base de polyamide

D19 Leblanc J. (septembre 2005)

Etude d'un procédé de fonctionnalisation de polymère par extrusion en conditions supercritiques

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE DEVELOPPEE

2.1	INTRODUCTION	27
2.2	EXPERIMENTATION	27
2.2.1	<i>Equipements et techniques de caractérisation des produits</i>	27
2.2.2	<i>Stratégie élaborée</i>	28
2.3	MODELISATION	29
2.3.1	<i>Choix de la structure du modèle</i>	29
2.3.2	<i>Identification paramétrique</i>	30
2.4	OPTIMISATION MULTICRITERE	31
2.4.1	<i>Introduction</i>	31
2.4.2	<i>Développements théoriques et concepts</i>	32
2.4.3	<i>Couplage de la procédure d'optimisation multicritère avec un modèle</i>	33
2.5	AIDE A LA DECISION	34
2.5.1	<i>Introduction</i>	34
2.5.2	<i>Outils d'aide à la décision</i>	34

2.1 INTRODUCTION

Cette section décrit la méthodologie développée en vue d'atteindre la maîtrise la plus complète possible des procédés de polymérisation et de transformation des polymères.

L'étape initiale de mise au point d'un procédé nécessite de disposer, voire de concevoir, des équipements adaptés et correctement instrumentés (§2.2.1). L'analyse des réactifs et des produits, hors ligne ou en ligne lorsque cela est possible, est également un aspect très important pour le suivi du procédé. Un des points cruciaux pour accéder à une bonne compréhension du procédé étudié et par la suite parvenir à sa modélisation, son optimisation et son contrôle est de réaliser des expériences sélectionnées pertinemment et menées de la manière la plus rigoureuse possible. Cet aspect sera développé dans partie consacrée à la stratégie expérimentale (§2.2.2). Les deux parties suivantes (§2.3 et 2.4) aborderont de manière plus spécifique les problèmes liés à la modélisation et à l'optimisation multicritère.

2.2 EXPERIMENTATION

2.2.1 EQUIPEMENTS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PRODUITS

Une des caractéristiques des procédés de polymérisation ou de transformation des polymères est la viscosité importante du milieu (soit parce que celle-ci augmente au cours de la polymérisation soit parce que l'on met en oeuvre un polymère à l'état fondu et donc relativement visqueux). Cette viscosité et son augmentation possible imposent des choix technologiques quasiment incontournables. Tant que la viscosité reste faible, ce qui est le cas de la polymérisation en milieu dispersé ou de la polymérisation en milieu homogène à faible conversion, des réacteurs de type cuve agitée peuvent être utilisés. Dans le second cas, l'augmentation de viscosité limite rapidement la qualité des transferts de matière et de chaleur. Dès que la viscosité excède 50 Pa.s, un changement de technologie doit être envisagé. On peut, par exemple, employer des réacteurs de type tubulaire, garni ou non de mélangeurs statiques, avec ou sans recyclage. Ici encore, la viscosité peut devenir telle que l'écoulement et le transfert de chaleur deviennent très difficiles à maîtriser. Il est alors envisageable de conduire la réaction *dans une extrudeuse, outil traditionnellement réservé à la mise en forme mais qui connaît aujourd'hui un développement nouveau en tant que réacteur pour des procédés dits d'extrusion réactive*. La description de ces différents équipements ayant contribué à l'élaboration des matériaux à base de polymères est donnée plus en détails dans l'annexe A.

Il faut noter ici qu'après mon post-doctorat à l'EPF Lausanne, mon arrivée au LSGC s'est traduite par ma participation au choix et à l'acquisition des divers équipements nécessaires aux développements des différents projets dont j'ai été chargée. L'achat, en 1998, de la première extrudeuse baxis pilote a pu être ainsi réalisé grâce à un Projet Fédérateur de Recherche (PFR) soutenu par la Région Lorraine et qui a associé plusieurs partenaires universitaires et industriels. Par la suite, le soutien financier de la Région Lorraine et de l'Etat à travers un Plan Pluriformation (PPF) et deux Prestations Technologiques de Réseau (PTR) a permis de compléter le parc d'appareils. Ainsi, nous disposons à l'heure actuelle d'une mini-extrudeuse couplée à un dispositif de mesure en ligne du couple de torsion et un malaxeur adapté aux études préalables à l'échelle micropilote.

Les soutiens de la Région Lorraine et de l'Etat et du ministère de l'Industrie respectivement dans le cadre du contrat Plan-Etat-Région 2001-2006 et du programme Performance viennent de renforcer la thématique, grâce à l'achat d'une presse à injecter, et d'une extrudeuse monovis. Par ailleurs, lorsque cela s'est avéré nécessaire, *nous avons développé au laboratoire, avec l'aide des différents services concernés, des équipements annexes* (comme, par exemple, un dispositif d'injection des fluides supercritiques) *et des outils métrologiques spécifiques* (comme, par exemple, un dispositif pour la mesure des distributions de temps de séjours locaux en ligne sur l'extrudeuse).

Enfin, le besoin d'approfondir les connaissances des relations entre la structure et les propriétés des matériaux élaborés a conduit à étendre le parc des appareils d'analyse du laboratoire avec l'acquisition notamment d'un rhéomètre, d'un calorimètre différentiel à balayage, et d'un dispositif d'analyses thermo-mécaniques dynamiques.

2.2.2 STRATEGIE ELABOREE

Une fois les étapes de définition et de mise en place d'un procédé achevées, son étude doit se poursuivre par la réalisation d'un certain nombre d'essais expérimentaux. L'objectif visé est d'approfondir les connaissances du procédé et de collecter suffisamment de données pour permettre *in fine* sa modélisation et son optimisation. A ce stade, une stratégie expérimentale rigoureuse se révèle indispensable. Elle doit conduire à :

- choisir les conditions expérimentales des essais et la chronologie de leur réalisation permettant de recueillir les données les plus informatives compte tenu du but poursuivi et des informations disponibles a priori,
- déterminer la structure du modèle à développer, en s'assurant que les paramètres et les prédictions de ce dernier pourront être estimés, avec la meilleure précision possible, à partir des expériences envisagées.

Une stratégie expérimentale bien menée doit donc permettre d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences procurant ainsi un gain significatif en temps et en coût.

La première étape d'investigation doit débiter par une série d'expériences exploratoires réalisées afin d'identifier les paramètres opératoires les plus influents. Si la connaissance du procédé est encore faible et si l'on veut seulement en déterminer les plages de fonctionnement et/ou comparer les effets des différents facteurs et leurs interactions mutuelles, on peut réaliser des expériences selon, par exemple, un plan d'expérience factoriel complet ou réduit. L'étude des résultats est alors effectuée à travers une analyse de la variance, le modèle sous-jacent étant du premier ordre, additif et linéaire vis-à-vis des paramètres.

La stratégie expérimentale doit conduire par la suite à déterminer les expériences les plus pertinentes à réaliser et dont on souhaite minimiser le nombre. Deux approches peuvent être envisagées suivant que l'on privilégiera :

- *la qualité prévisionnelle du modèle mathématique postulé* (isovariance de la prévision par rotation, précision uniforme),
- *la qualité des coefficients du modèle* (précision, justesse, indépendance,...)

Le choix des expériences est primordial pour la modélisation ultérieure du procédé. En effet, les erreurs sur les réponses prédites proviennent de quatre origines, l'erreur commise sur les réponses mesurées, l'emplacement des points expérimentaux dans le domaine d'étude, le modèle mathématique choisi a priori et enfin, la position du point dont on calcule la réponse prédite. ***La position des points expérimentaux et le modèle choisi a priori sont donc indissociables et c'est ce couple qui répond à un critère d'optimalité choisi (isovariance de la prévision, D-optimalité, G-optimalité,...).*** La définition et l'utilisation de ces critères sont détaillées en annexe B.

2.3 MODELISATION

Lors de l'étude d'un procédé de polymérisation, de transformation ou d'élaboration de matériaux polymères, la modélisation doit permettre de décrire *in fine* avec une précision plus ou moins grande les relations existant entre les paramètres opératoires du procédé et les propriétés du produit ou matériau final. On se trouve alors confronté au triptyque classique « procédé-structure-propriétés ». Il est donc nécessaire ***d'établir non seulement les relations entre le procédé et la structure du matériau mais aussi celles liant cette structure et les propriétés correspondantes.*** Le terme de propriétés étant entendu ici au sens large puisqu'il englobe aussi bien les propriétés physico-chimiques, thermo-mécaniques que les propriétés applicatives qui dépendent de l'usage final du produit ou du matériau réalisé.

Le modèle global du procédé sera donc l'agrégation de plusieurs modèles qui pourront avoir des structures différentes suivant le degré de connaissance acquis et l'objectif poursuivi. Quoi qu'il en soit, la construction d'un modèle paramétrique à partir de données expérimentales comporte essentiellement les six grandes étapes suivantes :

- le recueil des données expérimentales,
- le choix d'une (ou plusieurs) structures de modèles,
- le choix d'un critère de qualité,
- l'optimisation de ce critère pour obtenir des valeurs optimales des paramètres,
- l'évaluation de l'incertitude sur les paramètres estimés,
- l'analyse critique des résultats.

Bien entendu, une modélisation ne consiste pas forcément à aborder chacun de ces points dans cet ordre. On peut réfléchir au type de modèle employé avant toute collecte des données expérimentales. De même, la phase d'analyse critique des résultats obtenus correspond à un état d'esprit qui doit être constamment présent au cours de l'étude. Par ailleurs, des itérations dans le processus sont souvent nécessaires.

Les aspects liés au recueil des données expérimentales ayant été abordés, les prochains paragraphes aborderont plus particulièrement les problèmes relatifs au choix de la structure du modèle et à l'identification paramétrique qui lui est associée.

2.3.1 CHOIX DE LA STRUCTURE DU MODELE

Suivant le degré de connaissance du procédé étudié, on s'orientera vers différentes structures de modèle. Dans le cas extrême où la connaissance du procédé est inexistante, des modèles

dits de type « boîte noire » (ou encore modèles de représentation ou de comportement) peuvent être utilisés. A l'inverse, on parlera de modèle connaissance ou phénoménologique lorsque, à travers une analyse cartésienne qui va segmenter le problème en parties accessibles où les lois de la physique s'appliquent clairement, on pourra construire un ensemble de portée générale où tous les sous-systèmes seront compréhensibles. Les paramètres qui interviennent dans les équations définissant la structure mathématique du modèle auront alors un sens physique. Bien entendu, ces deux types de modèle ne sont pas à opposer. En effet, rares sont les cas où le modèle est purement de connaissance ou de représentation. De plus, pour des raisons de simplicité ou d'économie, de réduction de taille du problème, un modèle local de représentation peut être utilisé. On parlera alors de processus de réduction de modèle

Modèles de connaissance

Pour ce type de modèle, la caractérisation des connaissances doit permettre de décomposer le système en sous-systèmes et d'utiliser le maximum d'informations a priori disponibles sur les phénomènes physiques et/ou chimiques mis en jeu. La structure mathématique du modèle sera alors établie à partir de l'écriture :

- de la cinétique des processus chimiques et physiques,
- des équilibres thermodynamiques,
- de l'hydrodynamique du ou des réacteur(s),
- des bilans de matière et d'énergie.

On aboutit alors généralement à un système d'équations algèbro-différentielles dont il faut identifier les paramètres lorsque ceux-ci ne sont pas connus.

Modèles de comportement

Ce type de modèle peut être utile lorsque la connaissance des relations entre le procédé et la structure ou la structure et les propriétés est faible ou lorsque l'on cherche un modèle relativement simple permettant un temps de calcul rapide. Les principaux types de modèles de comportement utilisés au cours de nos différentes études sont des polynômes du second degré linaires vis-à-vis des paramètres et des réseaux de neurones.

2.3.2 IDENTIFICATION PARAMETRIQUE

Une fois le choix du modèle effectué, il s'agit d'en identifier les paramètres. Cette identification est réalisée en minimisant le critère du maximum de vraisemblance qui dépend de la différence entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales. Si les mesures ne concernent qu'une seule grandeur, on utilise un critère quadratique de la forme :

$$J = \sum_{\text{données}} (y_{\text{jexp}} - y_{\text{jmod}})^2 \quad (\text{Eq. 2-1})$$

Dans la plupart des cas, les variances d'erreurs de mesure, σ_j^2 , ne sont pas connues. Le critère utilisé dans un système non linéaire dépend des hypothèses effectuées sur les erreurs expérimentales. A partir de la fonction de densité de probabilité des erreurs de mesure, \tilde{f} ,

l'estimation des paramètres par le maximum de vraisemblance s'obtient par maximisation (ou minimisation de l'opposé) du logarithme :

$$\text{MIN } J(\theta) = -\ln \left\{ \prod_{j=1}^N \prod_{i=1}^{n_{\text{jexp}}} \tilde{f}(y_{\text{jmod}}(t_{ij}, \theta) - y_{\text{jexp}}(t_{ij})) \right\} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

où y_{jmod} et y_{jexp} désignent respectivement les valeurs expérimentales et simulées au point j et au temps t_{ij} correspondant, θ étant le vecteur des paramètres du modèle.

Si l'on considère les erreurs de mesure comme des variables aléatoires indépendantes et suivant une distribution gaussienne $N(0, \sigma_j^2)$, le log-vraisemblance est alors déduit :

$$J(\theta) = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{n_{\text{jexp}}}{2} \ln(2\pi\sigma_j^2) + \frac{1}{2\sigma_j^2} \sum_{i=1}^{n_{\text{jexp}}} (y_{\text{jmod}}(t_{ij}, \theta) - y_{\text{jexp}}(t_{ij}))^2 \right\} \quad (\text{Eq. 2-3})$$

Pour une matrice de covariance diagonale, minimiser le critère précédent revient à minimiser le critère suivant :

$$J(\theta) = \sum_{j=1}^N n_{\text{jexp}} \cdot \ln \left[\sum_{i=1}^{n_{\text{jexp}}} (y_{\text{jmod}}(t_{ij}, \theta) - y_{\text{jexp}}(t_{ij}))^2 \right] \quad (\text{Eq. 2-4})$$

Ce critère ne tient plus compte d'éventuels poids ou variances d'erreur. L'introduction du logarithme permet de s'affranchir du problème d'échelle engendré par les différents types de mesures disponibles. Ainsi, toutes les mesures expérimentales sont traitées de la même façon. **La recherche du minimum de la fonction J à p paramètres soumis à m contraintes est effectuée en utilisant une méthode d'optimisation donnée (Box, Gauss-Newton, Levenberg et Marquardt,...).**

L'incertitude sur les paramètres estimés est donnée par le domaine de confiance, qui est déterminé par l'utilisation d'un test de Fischer-Snedecor avec un risque donné :

$$J(\theta) \leq J(\hat{\theta}) \left[1 + \frac{P}{n-p} F_d(p, n-p) \right] \quad (\text{Eq. 2-5})$$

où p est le nombre de paramètres et $\hat{\theta}$ le vecteur des paramètres identifiés. $F_d(p, n-p)$ est la valeur de la fonction de Fischer-Snedecor de degrés de liberté p et $n-p$.

2.4 OPTIMISATION MULTICRITERE

2.4.1 INTRODUCTION

De plus en plus d'applications industrielles dans le domaine des matériaux à base de polymères sont concernées par l'optimisation multicritère. En effet, il est rare que l'on cherche à optimiser la fabrication d'un matériau sur un seul critère comme par exemple un critère technique. En réalité, on cherchera, par exemple, à optimiser simultanément la productivité et la qualité du produit tout en minimisant les coûts d'investissement et de fabrication. Cependant, ces critères sont souvent contradictoires, de telle sorte que les propriétés optimales ne peuvent être obtenues simultanément. **L'objectif est alors de déterminer le meilleur compromis parmi tous les critères définis.**

En Génie Chimique, l'optimisation multicritère correspond usuellement à la minimisation d'un critère unique obtenu par combinaison linéaire (Courcoux, 1995) ou empirique (Azzaro-Pantel, 1998) des différents critères. Les poids des paramètres de cette combinaison sont fixés *a priori*. Certains auteurs préfèrent optimiser un critère donné et transformer les autres en contraintes (Logothetis, 1988). Ces différentes démarches se ramènent toujours à une optimisation monocritère. En revanche, *l'optimisation multicritère, au sens de Pareto, permet de fournir un ensemble de compromis non dominés* (§ 2.4.2),.

Récemment, plusieurs publications ont fait état d'une optimisation multicritère au sens de Pareto tant pour des procédés de polymérisation (Sareen, 1995 ; Garg, 1999 ; Bhaskar, 2000, Nayak, 2003 ; Raha, 2004), que pour d'autres applications (Nagrath, 2005). Très peu abordent cependant *le problème du choix d'une solution particulière en fonction des préférences d'un décideur*, particulièrement en utilisant les outils de Génie Décisionnel (Kiss, 2002 ; Thibault, 2003 ; Muniglia, 2004 ; Massebeuf, 2003 ; Fonteix, 2004). Cet aspect du problème sera évoqué par la suite (§ 2.5)

2.4.2 DEVELOPPEMENTS THEORIQUES ET CONCEPTS

Position du problème

Un problème d'optimisation multicritère peut être représenté mathématiquement de la façon suivante :

$$\text{OPT } (f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)) \text{ avec } x \in \mathcal{R}^k \quad (\text{Eq. 2-6})$$

soumis aux contraintes : $g_i(x) \leq 0$ pour $i=1..l$

x représente un vecteur de variables d'action ou de décision de dimension k , f_i les fonctions à optimiser simultanément, g_i et h_i respectivement des contraintes d'inégalités et d'égalités qui peuvent limiter le domaine des variables d'action.

De façon standard, l'optimisation multicritère peut se ramener à la minimisation simultanée de plusieurs fonctions (une maximisation étant équivalente à la minimisation de l'opposé du critère). La solution optimale d'un problème d'optimisation multicritère, celle où toutes les fonctions atteignent l'optimum global, n'existe pratiquement jamais. Chaque critère a généralement un optimum différent. Les techniques classiques d'optimisation d'un seul critère ne sont donc pas adaptées à ce problème. La définition de concepts introduits par Pareto (Pareto, 1896) permet de déterminer un ensemble de solutions appelées optimales multicritères ou optimales au sens de Pareto.

Concept de domination et d'optimalité

La domination au sens de Pareto est définie de telle manière *qu'une solution n'en domine une autre que si et seulement si elle est meilleure pour au moins un critère et si elle est aussi bonne pour tous les autres critères.* L'optimum multicritère est donc l'ensemble des points qui ne sont dominés par aucun autre du domaine de recherche. Dans l'espace des variables, cet ensemble est appelé *zone de Pareto*. Son image dans l'espace des critères est

appelée *front de Pareto*. Lorsque certaines ou toutes les variables sont réelles, la zone de Pareto est un domaine continu connexe ou non. Le nombre de points qui la compose est infini. Cependant, *sa représentation à des fins d'information du décideur industriel et de traitement informatisé ne peut être qu'un ensemble fini de points*. Pour résoudre ce problème, des algorithmes à stratégie d'évolution, comme l'algorithme évolutionnaire présenté ci-après sont utilisés pour accéder à un ensemble de solutions potentielles.

L'algorithme évolutionnaire est un outil capable de générer un ensemble de points approximant la zone de Pareto (cf. Annexe B). Il nécessite de définir une fonction dont l'optimum est la zone de Pareto elle-même. Cette fonction est le nombre de fois que le point considéré est dominé par un autre dans la population en cours. En pratique, le nuage de points approximant la zone de Pareto peut déborder légèrement de celle-ci. La précision de cette image augmente avec le nombre de points. Cependant le temps de calcul augmente également, et un compromis doit être choisi. Cet ensemble de points est une information intéressante pour un décideur industriel. En effet, tout point de fonctionnement situé en dehors de la zone de Pareto est dominé et doit être proscrit, puisqu'il existe de meilleures conditions opératoires. L'ensemble des points approximant la zone de Pareto renseigne donc le responsable industriel sur ce qu'il ne faut pas faire.

2.4.3 COUPLAGE DE LA PROCEDURE D'OPTIMISATION MULTICRITERE AVEC UN MODELE

Un modèle de simulation peut directement s'inscrire dans la procédure d'optimisation multicritère (figure 2.1). L'initialisation propose aléatoirement plusieurs vecteurs d'entrée X avant d'entrer dans la boucle d'optimisation. En sortie du modèle de simulation, la fonction de domination $F(X)$ de chaque vecteur d'entrée est calculée. La boucle d'optimisation est répétée jusqu'à ce que tous les vecteurs d'entrée soient non dominés.

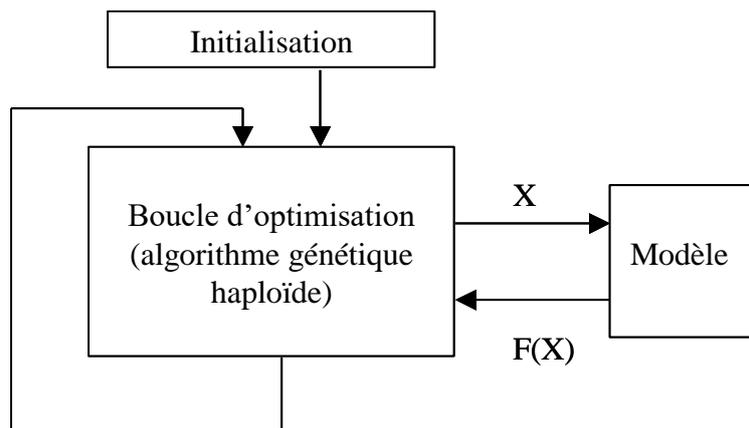


Figure 2.1 : Couplage modèle / procédure d'optimisation

2.5 AIDE A LA DECISION

2.5.1 INTRODUCTION

Nous venons de voir que *l'optimisation simultanée de plusieurs critères amène à considérer plusieurs solutions, formant ainsi une zone de compromis*. La zone de Pareto est obtenue sans donner d'indication préalable quant à la préférence d'un critère par rapport à un autre ou d'un point par rapport à un autre. Cependant, parmi les nombreuses solutions possibles, il est intéressant de formuler un choix final permettant d'isoler une meilleure solution. Pour ceci, un modèle de décision humaine doit être choisi. Pour effectuer ce choix, il faut introduire *une notion subjective : la définition de préférences par un être humain, appelé décideur*. Celle-ci doit permettre d'élaborer un système d'aide à la décision. La solution dépendra donc des paramètres de décision du décideur.

2.5.2 OUTILS D'AIDE A LA DECISION

Dans le cadre de nos études, deux méthodes différentes permettant de classer un grand nombre de solutions potentielles ont été utilisées.

La première est une méthode d'agrégation partielle, appelée bilans de flux. Le principe général de cette méthode repose sur *la comparaison deux à deux de toutes les solutions non dominées pour définir d'éventuels surclassements entre elles et répondre ainsi aux préférences et contraintes fixées par un décideur*. La méthode des bilans de flux est inspirée d'une structure ELECTRE (Roy, 1978) pour agréger les préférences d'un décideur à partir de la connaissance de la valeur de chacun des critères pour tous les points, et du procédé PROMETHEE (Brans, 1985) qui permet de faire la synthèse des surclassements définis auparavant. Cette approche permet de relier les préférences de façon la plus réaliste possible. Pour chaque critère k , un poids, w_k , un seuil d'indifférence, q_k , un seuil de préférence, p_k , et un seuil de veto, v_k , sont définis. A partir de ces paramètres spécifiés par un décideur, un indice de concordance et un indice de discordance pour chaque critère k sont calculés avant de déduire un degré de surclassement entre deux alternatives. Le classement total de tous les points de la zone de Pareto est ensuite déduit par un bilan entre le flux sortant et le flux entrant des degrés de surclassement. La détermination de ces seuils et poids peut être réalisée par différentes méthodes (Nijkamp, 1981 ; Eckenrode, 1965).

La seconde approche, dite par « rough sets », utilise un classement préalable d'un petit nombre de points. Il s'agit d'une méthode simple et rapide à mettre en œuvre qui donne des résultats approximatifs mais tout à fait acceptables dans le cadre de la plupart des études (Grecco *et al*, 1999). La définition du profil de préférences du décideur ne nécessite qu'une information simple à obtenir. En effet, cette technique *conduit à un système expert simple à partir du classement par le décideur d'un nombre restreint de cas extraits de la zone de Pareto*. Des règles, résultant de la comparaison deux à deux des alternatives classées par le décideur, sont ainsi établies et présentées sous la forme d'une table. A partir de cette dernière, il est alors possible de classer tous les points de la zone de Pareto, du meilleur au pire et de visualiser ensuite aisément la meilleure solution ainsi que les x % meilleures solutions.

CHAPITRE 3 : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROCEDES DE POLYMERISATION EN MILIEU DISPERSE

3.1	POSITION DU PROBLEME.....	37
3.2	FORMULATION D'UNE PEINTURE-EMULSION.....	37
3.2.1	<i>Liant : les latex structurés</i>	38
3.2.2	<i>Propriétés des peintures.....</i>	41
3.3	ELABORATION DE PEINTURES-EMULSION A PROPRIETES SPECIFIQUES	42
3.3.1	<i>Objectif.....</i>	42
3.3.2	<i>Modélisation du procede d'elaboration des latex structurés.....</i>	42
3.3.3	<i>Optimisation des conditions d'élaboration de latex à propriétés contrôlées.....</i>	45
3.4	CONCLUSION.....	49

3.1 POSITION DU PROBLEME

Dans le domaine de la production des matériaux polymères, la polymérisation radicalaire en émulsion occupe une place privilégiée de part les avantages offerts tant au niveau du procédé que des produits. En effet, le procédé, basé sur la synthèse de macromolécules dans une multitude de sites dispersés, permet d'obtenir simultanément une vitesse et un degré de polymérisation élevés ainsi qu'un contrôle relativement aisé des échanges thermiques. Au niveau des produits, les latex obtenus (dispersions colloïdales stables de particules de polymère) peuvent atteindre des taux de solides de 50 % voire 60 % et sont largement utilisés industriellement, que se soit sous forme de poudres séchées ou en l'état. Très employés dans le domaine des peintures, adhésifs, et encres, les latex entrent aujourd'hui dans la formulation de matériaux de plus en plus techniques (supports pour molécules biologiques, latex magnétiques...) et, dans un milieu industriel très concurrentiel, doivent donc être sans cesse perfectionnés.

Dans ce contexte, il apparaît donc indispensable de maîtriser la structure des latex élaborés qui va conditionner les propriétés physico-chimiques et par conséquent les propriétés d'usage visées. Grâce aux progrès importants accomplis, tant dans la connaissance des mécanismes de ces polymérisations en milieu hétérogène que dans la caractérisation des propriétés des colloïdes, nous montrerons qu'il est aujourd'hui possible, en optimisant les procédés d'élaboration, d'adapter avec succès les caractéristiques des latex aux applications finales envisagées.

L'exemple choisi ici pour illustrer la démarche suivie est celui de l'élaboration de peintures acryliques en phase aqueuse qui viennent se substituer aux peintures classiques à base de solvants organiques et répondent ainsi aux exigences des nouveaux critères environnementaux, en particulier sur la réduction des COV (composés organiques volatils). Nous montrerons comment la démarche d'optimisation multicritère décrite précédemment (chapitre 2) a permis de mettre au point un latex de structure cœur-écorce (ou core-shell) présentant les propriétés mécaniques visées.

3.2 FORMULATION D'UNE PEINTURE-EMULSION

Une peinture-émulsion à base aqueuse se compose d'un latex au sein duquel sont dispersés des pigments, des charges et un certain nombre d'adjuvants conférant à la peinture certaines propriétés (couleur, résistance aux rayonnements UV,...). Lors de l'application de la peinture, le film de polymère, obtenu par coalescence des particules de latex, servira de liant aux différentes charges. Le contrôle de la synthèse du latex et de sa structure est essentiel pour l'obtention des propriétés mécaniques visées pour le revêtement final. *La description de la formulation et de l'élaboration des peintures à base aqueuse a été détaillée dans les thèses de E.Ginsburger (2001) et Y.Sabin (2004) préparées au sein de notre équipe.* Nous rappellerons simplement dans les paragraphes qui suivent le principe général du procédé de synthèse des latex structurés élaborés ainsi que les liens existants entre leurs propriétés physico-chimiques et les propriétés applicatives des peintures correspondantes.

3.2.1 LIANT : LES LATEX STRUCTURES

L'élaboration de latex cœur-écorce peut être réalisée via un procédé semi-continu de polymérisation en émulsion dont nous présentons le principe dans les paragraphes suivants.

POLYMERISATION EN EMULSION

Le milieu réactionnel d'une polymérisation en émulsion est généralement constitué par *de l'eau, un ou plusieurs monomères peu solubles dans l'eau, un émulsifiant et un générateur de radicaux*. Il se forme alors trois phases :

- l'eau dans laquelle est dissoute une faible quantité de monomères et d'émulsifiant,
- des gouttelettes de monomères, dont la taille est de l'ordre de 1 μm ,
- des micelles de monomères et d'agent tensioactif dont le diamètre est de l'ordre de 100 \AA .

Le partage des monomères entre ces trois phases est contrôlé par l'équilibre thermodynamique et dépend de nombreuses variables telles que la structure chimique des monomères, leur solubilité dans l'eau et la structure et les propriétés de l'émulsifiant employé. Le générateur de radicaux est soluble dans l'eau exclusivement où il se décompose en radicaux libres. Ceux-ci attaquent le monomère dissous dans l'eau à faible concentration, ce qui forme des oligomères actifs. Dès qu'ils atteignent une certaine taille, ces oligomères deviennent insolubles dans l'eau et précipitent en formant une particule de polymère (nucléation homogène) ou sont captés par une micelle, qui devient active (nucléation micellaire). La croissance des particules de polymère continue ensuite grâce à la diffusion du monomère. Pour assurer leur stabilisation, les particules de polymère captent l'émulsifiant disponible au détriment des micelles inactives qui disparaissent. Quand tout l'émulsifiant a été consommé, il n'y a plus formation de nouvelles particules. Elles croissent jusqu'à épuisement des gouttelettes de monomère. On obtient ainsi un latex, fine dispersion de particules colloïdales de polymère dans l'eau. Le nombre et la taille des particules peuvent être contrôlés en agissant sur les concentrations en émulsifiant, en amorceur et les conditions opératoires de synthèse.

PROCEDES D'ELABORATION DES LATEX STRUCTURES

Les latex structurés sont le plus souvent obtenus par polymérisation en émulsion semi-continue. Dans ce cas, différentes méthodes d'ajout des monomères et des surfactants permettent de contrôler aussi bien la composition chimique que la morphologie des particules. On peut également agir par ce biais sur les propriétés des macromolécules élaborées (composition chimique, masses molaires, température de transition vitreuses). Par ailleurs, ce mode de fonctionnement permet un meilleur contrôle de la vitesse de polymérisation et donc de l'exothermicité des réactions mises en jeu.

Le principe général du procédé semi-continu est le suivant. Avant le début de la polymérisation, une faible quantité de réactif est placée dans le réacteur, constituant le pied de cuve. Il est composé d'eau, d'une faible quantité de monomères et de surfactants et parfois de semences (particules de petites tailles) dont le but est de réguler l'étape de formation des particules ou de pallier les problèmes de reproductibilité de cette étape. La nucléation commence après l'introduction d'une faible quantité d'amorceur. Elle est suivie d'une opération appelée « alimentation » ou « coulée » qui consiste en l'introduction, tout au long

de la polymérisation, des monomères conservés dans des cuves sous forme libre ou pré émulsifiée avec de l'eau et du tensioactif. Selon la vitesse d'alimentation, on distingue deux régimes de fonctionnement du réacteur :

- le régime d'excès en monomère, obtenu pour une vitesse d'alimentation élevée. La vitesse de polymérisation est alors maximale et indépendante de la vitesse d'alimentation du réacteur. Les particules sont gonflées et saturées en monomères.
- le régime en manque de monomère, obtenu pour une vitesse d'alimentation inférieure à la vitesse de polymérisation. Les particules ne sont alors pas saturées en monomères. La concentration en monomères, ainsi que la vitesse de polymérisation, sont directement proportionnelles à la vitesse d'alimentation.

Pour obtenir un latex structuré, plusieurs coulées, de composition en monomères différentes, peuvent être effectuées et ce, généralement en régime de manque en monomère. En effet, comme il a été rappelé précédemment, les particules ne sont pas, dans ce cas, gonflées de monomères à saturation. Dans de telles conditions, la conversion instantanée est presque complète, et la composition des copolymères est pratiquement constante et égale à celle du mélange de monomères coulé en continu. *Entre deux coulées, des étapes intermédiaires dites de cuisson destinées à convertir totalement les monomères, peuvent être effectuées.* A la fin de la dernière étape de cuisson, il est également possible de réaliser plusieurs phases de traitement chimique du latex destinées à consommer tous les monomères résiduels, à contrôler le pH, à empêcher la prolifération des bactéries par l'ajout d'un agent biocide, etc...

MONOMERES UTILISES

Pour la réalisation de peinture émulsion à base aqueuse, les monomères utilisés se divisent en deux catégories, *les monomères principaux qui déterminent les propriétés principales des latex* et *les monomères fonctionnels qui sont ajoutés en petite quantité et jouent un rôle particulier.* Les monomères principaux sont le plus souvent de type vinylique, tels que le styrène, l'acrylonitrile ou des acrylates mono ou bi-substitués tels que l'acrylate de butyle. Parmi les monomères fonctionnels on peut citer les acides carboxyliques (principalement l'acide acrylique) qui permettent de stabiliser le latex, de diminuer l'absorption d'eau du film et de favoriser l'adhésion sur un substrat. D'autres monomères comme les acrylamides sont susceptibles de réticuler les macromolécules synthétisées et permettent d'obtenir des films présentant de bonnes propriétés mécaniques.

STABILITE DES MORPHOLOGIES

Les premiers travaux menés sur les latex structurés assuraient que les polymérisations effectuées en deux étapes via un procédé semi-continu menaient toutes à des structures cœur-écorce (ou core/shell). Ceci supposait implicitement que le polymère synthétisé initialement se trouvait au centre de la particule, entouré par le polymère synthétisé lors de la seconde étape. Les progrès techniques en microscopie, surtout à partir des années 1980, ont permis, par l'observation directe des particules synthétisées, d'observer qu'une grande variété de morphologies pouvait être obtenue. Lee et Rudin (1992) ont recensé les morphologies possibles de particules (Figure 3.1). Les plus stables d'un point de vue thermodynamique sont

les morphologies cœur-écorce, champignon et inverse. Les autres morphologies sont obtenues lorsque la cinétique de polymérisation est grande devant celle de la diffusion des macromolécules ce qui se produit si la viscosité au cours de la seconde étape est trop grande. Lorsque l'on s'écarte des conditions d'équilibre thermodynamique, le polymère synthétisé lors de la deuxième étape se trouve divisé en petits domaines bloqués par la trop forte viscosité du polymère semence de la première étape.

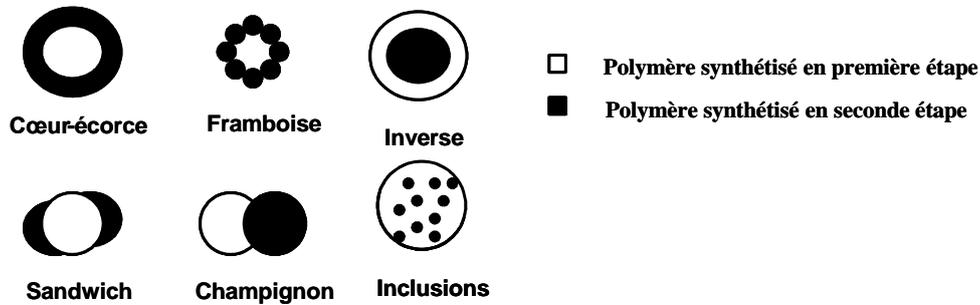


Figure 3.1 – Exemples de morphologies obtenues par le procédé semi-continu

Les paramètres affectant la thermodynamique du système sont la polarité de la surface de la particule, la taille du cœur et les fractions volumiques occupées par le cœur et par l'écorce. Les facteurs influençant la cinétique de changement de morphologie sont le mode d'addition des monomères et l'utilisation d'agents de réticulation. L'approche thermodynamique réside en un nivellement des énergies libres des morphologies cœur-écorce et cœur-écorce inversé. Alternativement, la morphologie cœur-écorce peut être préservée si la barrière cinétique d'inversion est rehaussée (Figure 3.2) :

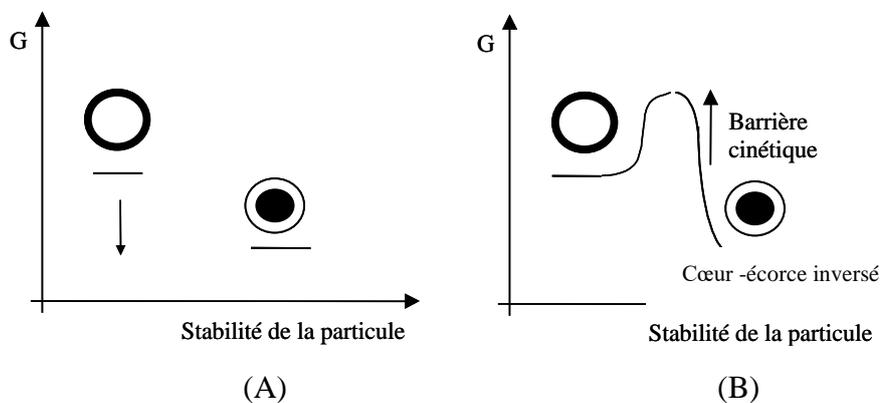


Figure 3.2 - Contrôle de la morphologie : approches thermodynamique (A) et cinétique (B)

Pour contrôler cinétiquement cette morphologie cœur-écorce, on peut déterminer un mode d'addition des monomères approprié et utiliser des agents de réticulation.

Le mode d'ajout de la deuxième étape de polymérisation influence grandement la morphologie des particules. En effet, dans ce cas, la quantité de monomères présents dans le milieu peut être minimisée. Ainsi, on peut limiter la diffusion du monomère dans les particules déjà obtenues et donc renforcer la barrière cinétique d'inversion. Avec ce type de procédé, peu d'inclusions du polymère formé dans la deuxième étape sont observées dans le cœur des particules (en comparaison à un ajout de monomère de en une seule étape dans un réacteur fermé).

Une autre méthode pour renforcer la barrière cinétique d'inversion consiste à introduire des agents de réticulation dans les deux étapes de la polymérisation et à confiner ainsi de manière irréversible la particule dans une morphologie cœur-écorce. Ainsi, une réticulation du cœur est nécessaire pour ajuster sa viscosité et réduire la diffusion des monomères provenant de la deuxième étape alors qu'une réticulation de l'écorce est nécessaire pour obtenir un état de surface homogène.

3.2.2 PROPRIETES DES PEINTURES

Une peinture est *une substance plastique fluide qui, appliquée en couche mince sur un matériau forme sur celui-ci un revêtement solide, adhérent et durable*. Les propriétés de ce dernier dépendent de nombreux facteurs et résultent, entre autres :

- des propriétés, de la nature et de la quantité des ses constituants,
- de la géométrie et de l'état de dispersion des pigments, charges et additifs,
- des interactions entre les charges et le latex, de la nature de l'interface film –charges...

La définition des concentrations pigmentaires volumiques (CPV) totale et critique ainsi que les différentes étapes intervenant dans le processus de dispersion des charges et des additifs au sein du liant sont données en *annexe C*. Nous rappellerons ici les conditions d'application des peintures et les critères d'obtention d'une résistance mécanique adéquate.

Conditions d'application d'une peinture

La connaissance des conditions d'application d'une peinture à base aqueuse est primordiale pour réaliser un revêtement de bonne qualité.

Ces conditions, résumées sur la Figure 3.3, dépendent principalement des conditions de filmification du latex pur, elles-mêmes réglées par deux paramètres :

- **la température** : la filmification ne peut avoir lieu que si les particules sont suffisamment déformables. *Cette température minimale, qui est de l'ordre de la température de transition vitreuse, T_g , est appelée température minimale de filmification (TMF)*,
- **le temps** : selon la température de filmification, les particules doivent avoir suffisamment de temps avant l'évaporation de l'eau pour former un réseau compact.

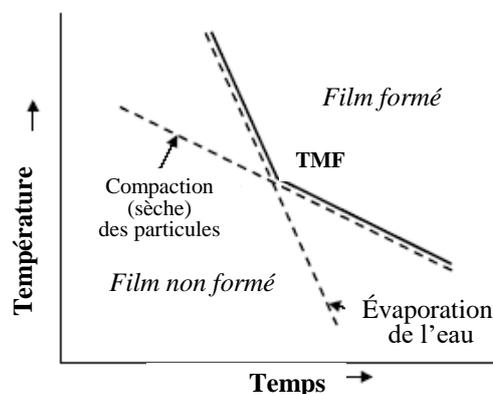


Figure 3.3 - Influence du temps et de la température sur la formation des films de latex

Résistance mécanique

Généralement, les peintures-émulsion doivent présenter des températures d'application les plus faibles possibles et des propriétés mécaniques performantes pour résister par exemple à l'abrasion au lavage humide. Cependant l'obtention simultanée de ces deux critères est souvent contradictoire. Comme rappelé précédemment, la température minimale de formation du film de latex est de l'ordre de la température de transition vitreuse, T_g . Plus la T_g des particules est basse, plus celles-ci se déforment facilement et recouvrent les particules de pigment. La CPV critique est ainsi augmentée car il faut moins de latex pour lier les particules de pigments. Malheureusement, les particules ayant une faible valeur de T_g ne présentent pas des propriétés mécaniques très importantes. *Traditionnellement, les peintures-émulsion à base aqueuse sont donc constituées de latex possédant des particules de polymère de haute T_g auxquels sont ajoutés des agents de coalescence. Nous montrerons dans les exemples qui vont suivre qu'il est possible de s'affranchir de ces agents en contrôlant la composition de l'écorce des latex synthétisés.*

3.3 ELABORATION DE PEINTURES-EMULSION A PROPRIETES SPECIFIQUES

3.3.1 OBJECTIF

L'exemple qui va être présenté illustre comment il est possible d'élaborer des peintures émulsion à base aqueuse présentant à la fois, une température d'application la plus basse possible et de bonnes propriétés mécaniques, tout en s'affranchissant, pour des raisons économiques ou sanitaires, de l'utilisation de certains composants tels que des agents de coalescence ou certains monomères fonctionnels. Il est possible de parvenir à cet objectif par l'emploi de latex à structure contrôlée de type cœur-écorce. *En effet, en utilisant un procédé semi-continu et en faisant varier la composition chimique des monomères de chaque coulée, on peut obtenir des particules de latex présentant, depuis le cœur jusqu'à l'écorce, des températures de transition vitreuse variables.* Cette technique permet ainsi de faire varier à volonté la rigidité ou la souplesse des deux phases ainsi que leurs volumes (et donc le diamètre du cœur et l'épaisseur de l'écorce des particules). Des cœurs de particules rigides permettront de renforcer la résistance mécanique de la peinture tandis qu'une écorce plus souple favorisera le contact entre les particules durant l'opération de séchage.

La démarche qui a été développée pour contrôler et optimiser la structure des latex via les conditions opératoires du procédé est présentée §3.3.3. Elle ne pouvait se faire sans une modélisation complète du procédé d'élaboration comme cela est décrit ci-dessous (§ 3.3.2).

3.3.2 MODELISATION DU PROCEDE D'ELABORATION DES LATEX STRUCTURES

Les latex structurés cœur-écorce sont obtenus selon un procédé de copolymérisation en émulsion semi-continu. Le mode opératoire comprend une étape d'ensemencement suivie de deux coulées successives interrompues par une cuisson intermédiaire. Une cuisson finale est réalisée en fin de procédé. La température est maintenue constante durant l'étape d'ensemencement et la phase de cuisson finale. Elle est diminuée d'une dizaine de degrés pour les deux coulées et l'étape de cuisson intermédiaire afin de mieux contrôler l'exothermie due à la polymérisation. Selon l'objectif à atteindre les débits d'alimentation des coulées ainsi

que les durées des différentes opérations peuvent être modifiées. La figure 3.4 donne un exemple des profils de températures et de débits utilisés pour ce type de procédé. Les proportions en monomères des deux coulées peuvent également être différentes l'une de l'autre ce qui permet d'obtenir des particules dont le cœur et l'écorce présentent des températures de transition vitreuses variables. L'étape d'ensemencement permet de déterminer le nombre de particules formées initialement. *Les quantités de monomères versés à chaque coulée permet quant à elle de fixer les volumes de chaque phase, et donc le diamètre du cœur et l'épaisseur de l'écorce des particules.*

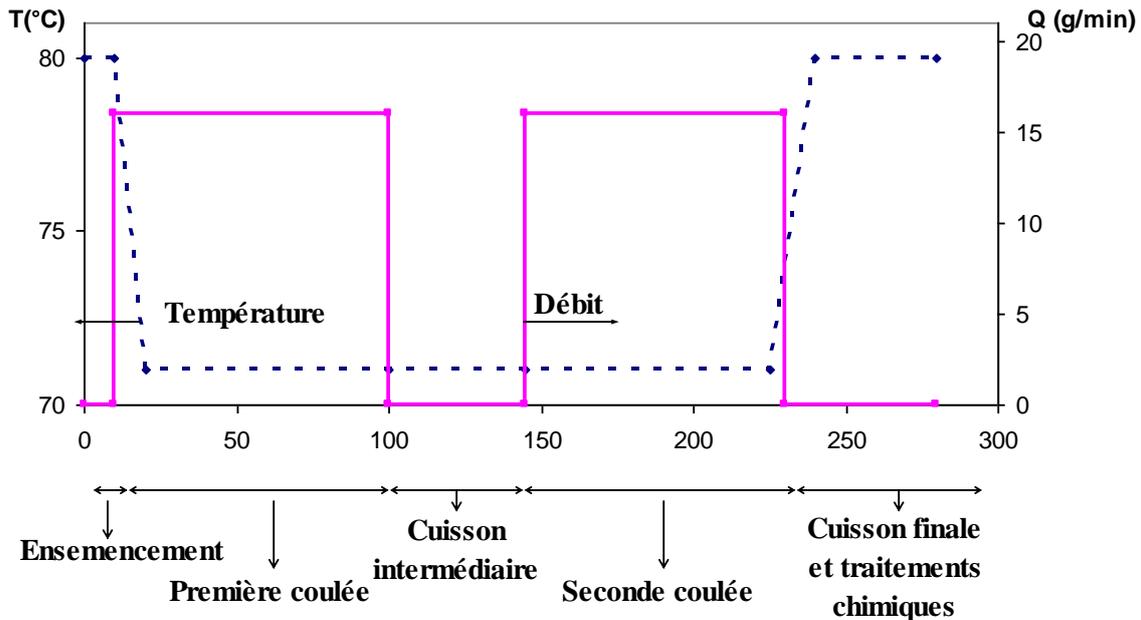


Figure 3.4 – Exemple de profils de température et de débit utilisés pour le procédé de copolymérisation en émulsion semi-continu

Dans un premier temps, pour élaborer le modèle de copolymérisation en émulsion, une approche typique du génie des procédés a été suivie. Elle a consisté successivement en :

- l'énoncé des hypothèses sur les mécanismes réactionnels et des phénomènes physico-chimiques mis en jeu,
- l'écriture des bilans de population des espèces présentes dans le milieu réactionnel, bilans effectués à partir des hypothèses précédentes,
- la mise en place de sous-modèles particuliers pour évaluer l'évolution de certaines propriétés lors de la polymérisation (gonflement des particules par le monomère, effets de viscosité intraparticulaire, effet des tailles des particules, calcul des températures de transition vitreuse).

Le modèle ainsi décrit dépend donc de plusieurs paramètres cinétiques ou physiques. L'identification des paramètres cinétiques et physiques a été réalisée grâce à une série d'expériences conduites en réacteur fermé et représentatives des différents phénomènes gouvernant une polymérisation en émulsion. *L'écriture complète du modèle est donnée dans la thèse de Y.Sabin (2004) et a fait l'objet d'une publication (Ginsburger et al., 2003).* Le modèle permet de déterminer les conversions partielles en monomères, les masses molaires moyennes en nombre et en poids du polymère ainsi que sa température de transition vitreuse.

Ce modèle a été ensuite étendu et validé sur un procédé semi-continu pour l'élaboration de latex structurés de type cœur-écorce pour lesquels la composition des deux coulées est identique.

Par exemple, pour une copolymérisation de styrène et d'acrylate de butyle, les figures 3.5 et 3.6 donnent, respectivement, les variations des concentrations résiduelles en monomères au cours de la polymérisation (les profils de température et de débits correspondants étant donnés figure 3.4) et les profils modélisés de la température de transition vitreuse au sein d'une particule. On peut constater que les valeurs simulées rendent bien compte des valeurs expérimentales.

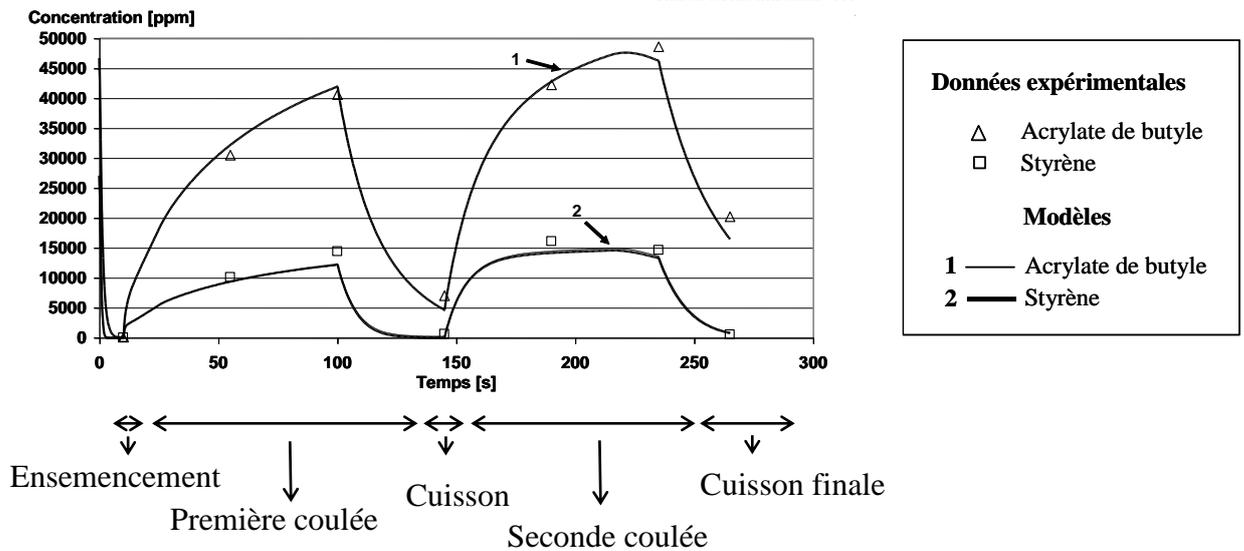


Figure 3.5 - Profils calculés et expérimentaux des concentrations résiduelles en monomères

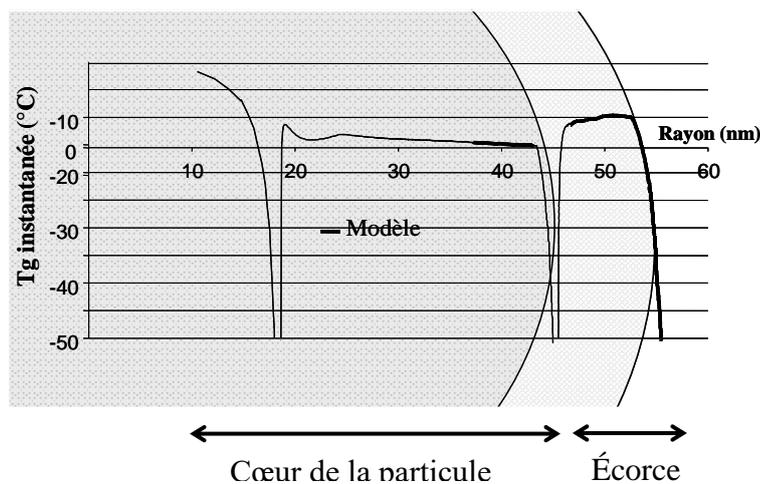


Figure 3.6 - Profils modélisés de la température de transition vitreuse au sein d'une particule de latex (depuis le cœur jusqu'à l'écorce)

3.2.3 OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ELABORATION D'UN LATEX

Pour illustrer comment il est possible de contrôler la structure d'un latex via les conditions opératoires du procédé, nous allons prendre l'exemple d'une peinture-émulsion réalisée en utilisant un latex comportant des particules composées, d'une part, de deux polymères principaux de Tg très différentes (polyméthacrylate de butyle de Tg basse, -54°C, et polystyrène de Tg élevée, 100 °C) et, d'autre part, de deux monomères fonctionnels.

L'objectif final était d'élaborer un latex en s'affranchissant de l'utilisation d'un agent de mouillage et présentant des propriétés mécaniques similaires voire améliorées par rapport à un latex de référence dont la formulation fait intervenir cet agent. Le latex de référence a été élaboré par polymérisation en émulsion en réacteur fermé. La totalité des monomères ont été introduits dès le départ de la réaction provoquant par conséquent une dérive de la composition des particules formées. Afin de mieux contrôler le développement de la morphologie de ces particules, la solution choisie a été l'élaboration d'un latex à partir des mêmes réactifs mais utilisant un procédé semi-continu dans les conditions de température et de débits indiquées figure 3.4.

Les résultats d'études préliminaires (Ginsburger, 2001) ont montré que les propriétés d'usage (température minimale de filmification et résistance à l'abrasion humide) du latex élaboré dans ces nouvelles conditions dépendaient fortement des masses molaires et de la composition chimique du copolymère. *Le modèle développé pour simuler la morphologie et la composition des particules de latex (cf § 3.3.2) a montré notamment que l'obtention d'un profil élevé de Tg instantanée lors de la deuxième coulée des monomères était un élément clé du problème.*

Afin de trouver les conditions opératoires permettant de contrôler ce profil, une procédure d'optimisation multicritère a été mise en place. L'objectif était d'obtenir un palier de Tg instantanée le plus élevé possible lors de la deuxième coulée de monomère (

). Pour y parvenir, l'optimisation multicritère a nécessité, dans un premier temps de définir un certain nombre de critères, qui étaient à minimiser ou à maximiser selon les cas. Dans un second temps, des variables d'actions susceptibles d'agir sur la qualité des latex obtenus ont été déterminées.

Dans le cas qui nous intéresse, six critères ont été introduits. Le premier impératif est l'obtention d'une Tg maximale élevée. Le critère correspondant, f_1 , devait donc être maximisé. Posséder une Tg instantanée élevée était une condition nécessaire mais insuffisante car des profils déviants, en amont et en aval du premier critère f_1 , pouvaient être obtenus.

Après plusieurs essais, quatre critères f_2 , f_3 , f_4 et f_5 ont été ajoutés afin de simuler le profil avec précision et permettre ainsi la définition d'un profil de Tg large et élevé (

). Un dernier critère a été ajouté, f_6 , afin de vérifier, qu'en cas de dysfonctionnement, la température de montée adiabatique T_{ad} du milieu réactionnel ne dépasserait pas 100°C, cette dernière étant donnée par la relation :

$$T_{ad}(t) = T(t)_r + m_r(t) \frac{(m_{ABU}(t) \cdot \Delta H_{ABU} + m_{St}(t) \cdot \Delta H_{St})}{Cp_m} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

où Cp_m et m_r désignent respectivement la capacité calorifique et la masse du milieu réactionnel et ΔH_{Abu} et ΔH_{St} les enthalpies de polymérisation du styrène et de l'acrylate de butyle.

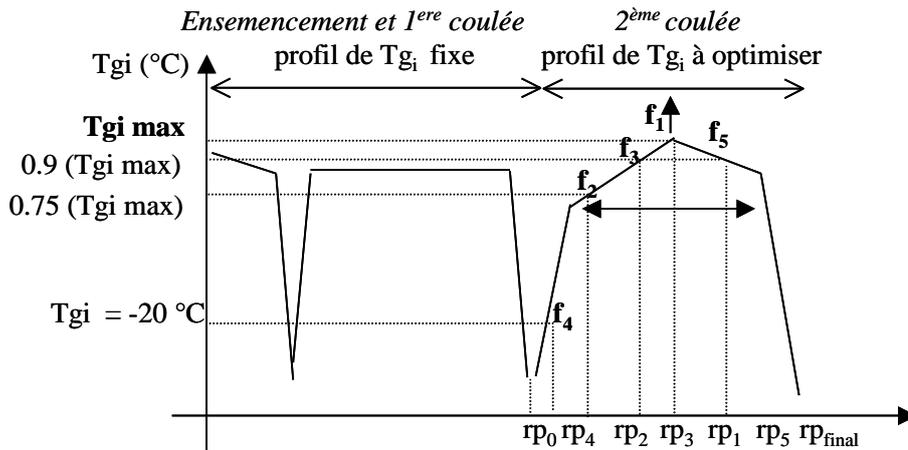


Figure 3.7 - Définition des critères permettant d'obtenir un profil de température de transition vitreuse large et élevé

Pour obtenir le type de profil de T_g instantanée voulu, deux variables d'actions ont été choisies : le débit d'alimentation, Q , et la température de réaction, Tr . Par souci de flexibilité, l'alimentation de la seconde coulée a été divisée en six étapes consécutives au cours de laquelle une même masse m de pré-émulsion était ajoutée ($m = m_{\text{préémulsion}}/6$). La variable d'action directement traitée a été la durée de coulée t_i de chaque ajout ($\forall i \in \{1, \dots, 6\}$, $Q_i = m/t_i$ et $t_i \geq t_{i+1}$). A chacune des durées de coulées t_i ($i = [1, \dots, 6]$), un domaine de recherche a été attribué ($120 \text{ s} \leq t_i \leq 1800 \text{ s}$; $t_{i+1} \leq t_i$). Pour la température réactionnelle, l'intervalle de recherche était tel que Tr soit compris entre 65°C et 80°C . La figure 3.8 montre le profil de débit d'ajout de la deuxième coulée qui a été adopté pour mener à bien la démarche d'optimisation.

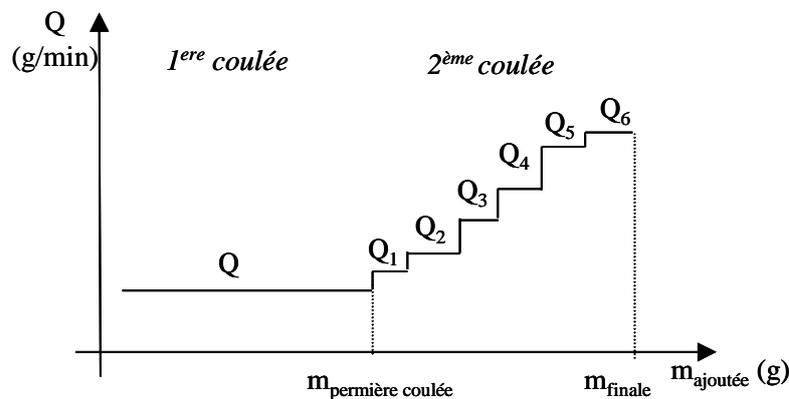


Figure 3.8 - Profil d'ajout de la pré-émulsion adopté pour l'optimisation multicritère

Les résultats de l'optimisation multicritère ont montré que la zone de Pareto obtenue était très grande et constituait pratiquement, pour les premiers débits d'alimentations, tout l'espace de recherche. *Pour formuler un choix final permettant d'isoler une meilleure solution dans cette zone de compromis il a été fait appel à des outils d'aide à la décision. Le système d'aide à la décision choisi ici est basé sur la méthode des bilans de flux (cf. chap.2, § 2.5.2).* Pour utiliser cette méthode et classer toutes les solutions potentielles suivant les préférences d'un décideur, des poids et des seuils d'indifférence, de préférence et de veto ont été successivement définis pour chaque critère..

Après élimination des solutions potentielles ne validant pas la contrainte de sécurité ($T < 100^{\circ}\text{C}$), un classement total des solutions de la zone de Pareto a pu alors être généré

La figure 3.9 représente deux exemples dans l'espace des variables d'entrées du meilleur (\blacktriangle) et du plus mauvais (\blacksquare) des résultats obtenus, alors que la figure 3.10 les représentent dans l'espace des critères (front de Pareto).

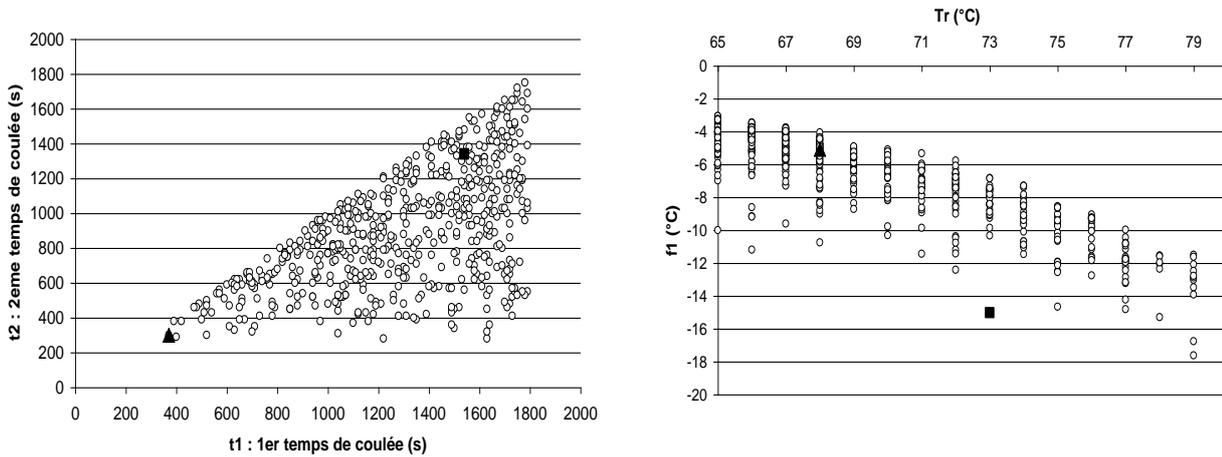


Figure 3.9 - Meilleure (σ) et plus mauvaise (ν) solutions du front de Pareto obtenu (projection dans l'espace des variables d'entrées)

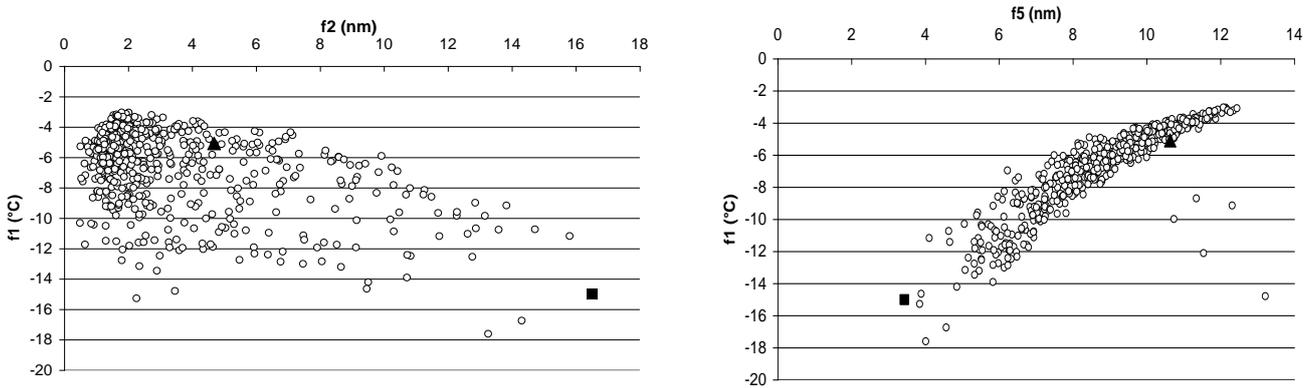


Figure 3.10 - Meilleure (σ) et plus mauvaise (ν) solutions du front de Pareto obtenu (projection dans l'espace des critères)

La température réactionnelle et les six temps de coulées ainsi optimisés ont permis d'obtenir le profil de Tg souhaité au sein des particules de latex (figure 3.11).

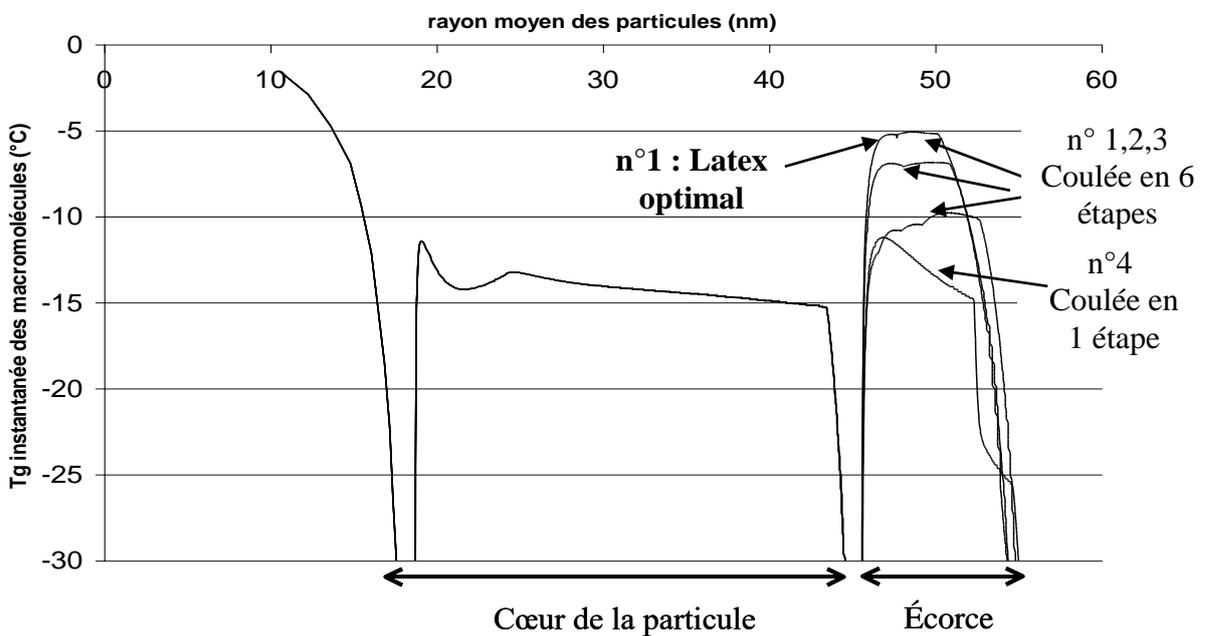


Figure 3.11 - Evolution de la Tg instantanée en fonction du rayon de la particule pour quatre latex réalisés avec des profils de coulées différents

(n°1,2,3 : latex obtenus avec des coulées en 6 étapes ; n°1 latex obtenu avec la coulée optimale ; n°4 : latex obtenu avec une coulée en 1 étape)

Grâce à la procédure d'optimisation multicritère couplée à un système d'aide à la décision, il a été donc possible de contrôler via le procédé la structure fine du latex servant de liant dans les peintures acrylates à base aqueuse. Dans le cas présenté ci-dessus, cela s'est révélé très intéressant puisque cela a permis de s'affranchir de l'emploi d'un agent de mouillage tout en améliorant les propriétés applicatives des peintures et notamment leur résistance à l'abrasion humide.

3.3.4 Morphologie des latex

Des études supplémentaires ont permis d'approfondir encore les liens existants entre les propriétés physico-chimiques des particules de latex et les propriétés d'usage des peintures correspondantes. Pour cela, des latex de structures différentes ont été élaborés selon des conditions opératoires bien déterminées par le même procédé semi-continu que celui décrit dans l'exemple précédent.

La quantification des relations entre structures des particules et propriétés applicatives de la peinture a été réalisée en utilisant des modèles de types polynomiaux. Ces modèles couplés au modèle de la copolymérisation en semi-continu peuvent être alors utilisés dans une procédure d'optimisation multicritère de latex. Ils permettent, d'ores et déjà, de fournir des résultats intéressants. *Y.Sabin (2004) a ainsi montré qu'il est possible de réaliser un latex présentant une résistance à l'abrasion humide équivalente à un latex de référence mais en s'affranchissant d'un polymère fonctionnel coûteux.*

3.3 CONCLUSION

En conclusion, nous avons montré ici qu'il est possible de contrôler via le procédé la structure de latex entrant dans la composition de peintures. Ainsi les dimensions des particules du latex et le profil de température de transition vitreuse au sein du cœur et de l'écorce de celles-ci peuvent être modulés en faisant varier la température réactionnelle et les durées des coulées successives en monomères. La mise en oeuvre de l'optimisation multicritère couplée à l'utilisation d'outils du Génie décisionnel permet alors de déterminer les conditions opératoires de synthèse de latex à structure déterminée conduisant à des peintures aux propriétés applicatives désirées.

La méthodologie employée ici pour des latex utilisés dans le domaine des peintures pourrait être étendue à d'autres domaines tels que par exemple le domaine médical avec l'élaboration de particules utilisées pour la libération contrôlée de principes actifs. Cependant, même s'il est aujourd'hui possible d'établir des liens quantitatifs entre structure des latex et leurs propriétés applicatives par l'intermédiaire de modèles simples, ceux-ci sont encore loin d'être parfaitement compris. Des recherches interdisciplinaires faisant intervenir, entre autres, la physico-chimie, la science des matériaux et celle des procédés sont donc indispensables si l'on veut parvenir à développer des matériaux aux propriétés innovantes.

Les recherches qui ont été effectuées dans le cadre des polymérisations en émulsion ont données lieu à 3 publications, 2 communications avec actes et 3 communications sans actes (cf. §1.4.1 et 1.4.4).

CHAPITRE 4 : EXTRUSION REACTIVE : UN PROCEDE MULTIFONCTIONNEL

4.1	INTRODUCTION.....	53
4.2	DETERMINATION DES TEMPS DE SEJOUR.....	55
4.2.1	<i>Mesure en ligne des distributions de temps de séjours locales.....</i>	<i>55</i>
4.2.2	<i>Modélisation d'une zone de transport.....</i>	<i>59</i>
4.2.3	<i>Conclusion.....</i>	<i>60</i>
4.3	MISE EN CONTACT DES REACTIFS.....	61
4.3.2	<i>Introduction des réactifs.....</i>	<i>61</i>
4.3.3	<i>Modélisation de la réaction de greffage durant un processus de plastification. ..</i>	<i>62</i>
4.3.4	<i>Réaction de greffage en présence d'un gaz en conditions supercritiques</i>	<i>64</i>
4.4	EXTRACTION DES MOLECULES RESIDUELLES	68
4.4.1	<i>Position du problème.....</i>	<i>68</i>
4.4.2	<i>Mécanisme de dévolatilisation en extrudeuse</i>	<i>68</i>
4.4.3	<i>Détermination de la configuration optimale de la zone de dévolatilisation</i>	<i>69</i>
4.5	ELABORATION DE MATERIAUX A PROPRIETES CONTROLEES	76
4.5.1	<i>Position du problème.....</i>	<i>76</i>
4.5.2	<i>Procédé d'élaboration des TPU.....</i>	<i>76</i>
4.5.3	<i>Optimisation multicritère des TPU</i>	<i>78</i>
4.6	ELABORATION DE MATERIAUX NANOSTRUTURES	84
4.6.1	<i>Réalisation de mélanges classiques : compatibilisation in situ de polymères immiscibles.....</i>	<i>85</i>
4.6.2	<i>Réalisation de mélanges à l'échelle nanométrique : une nouvelle stratégie d'élaboration.....</i>	<i>86</i>

4.1 INTRODUCTION

Classiquement, l'extrusion est un procédé continu consistant à mettre en forme ou à transformer des polymères au sein d'un système vis/fourreau. On parle *d'extrusion réactive* dès lors que l'extrudeuse devient le siège de réactions chimiques en vue de l'élaboration ou de la modification de polymères. Elle s'adresse plus particulièrement :

- aux réactions pour lesquelles la cinétique est compatible avec les temps de séjour relativement courts des fluides dans l'extrudeuse (de l'ordre de quelques minutes)
- aux systèmes limités par la cinétique physique (milieux visqueux, mélanges solide-liquide,...)
- aux situations industrielles confrontées au passage d'un système discontinu vers un système continu pour :
 - développer de nouveaux matériaux,
 - accroître la qualité des produits élaborés et la productivité du procédé,
 - diminuer l'impact environnemental (réactions conduites en l'absence de solvant, confinement du volume réactionnel) et augmenter la sûreté du procédé.

Par ailleurs, bien que l'extrusion réactive puisse être réalisée avec une extrudeuse monovis, ce sont généralement les **extrudeuses bvis corotatives** qui sont préférées en raison de leur caractère **modulaire**. Les vis et les fourreaux sont alors réalisés par assemblage en série de modules élémentaires dont le séquençage et les caractéristiques géométriques sont facilement modifiables (figure 4.1), permettant ainsi d'intégrer dans un même appareil des fonctions spécifiques (fusion, mélange, transport, dévolatilisation, mise en forme...).

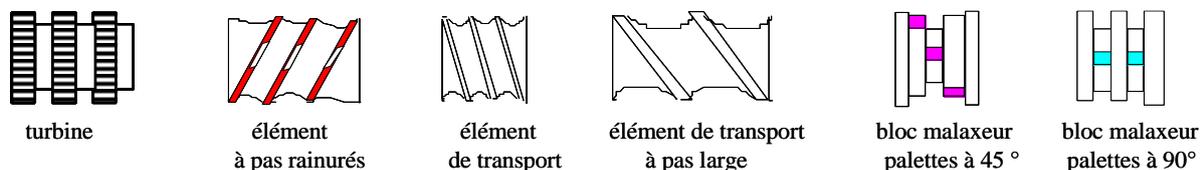


Figure 4.1 - Exemple d'éléments de vis utilisés en extrudeuses bvis

En ce sens, l'extrudeuse peut être alors qualifiée de **réacteur multifonctionnel**. Il est même possible d'utiliser une ou plusieurs extrudeuse en série pour élaborer entièrement un objet depuis les matières premières jusqu'à la mise en forme finale. A titre d'exemple, le schéma de principe d'un procédé d'élaboration d'un polypropylène (PP) renforcé par des nodules de polyamide (PA) est donné en figure 4.2.

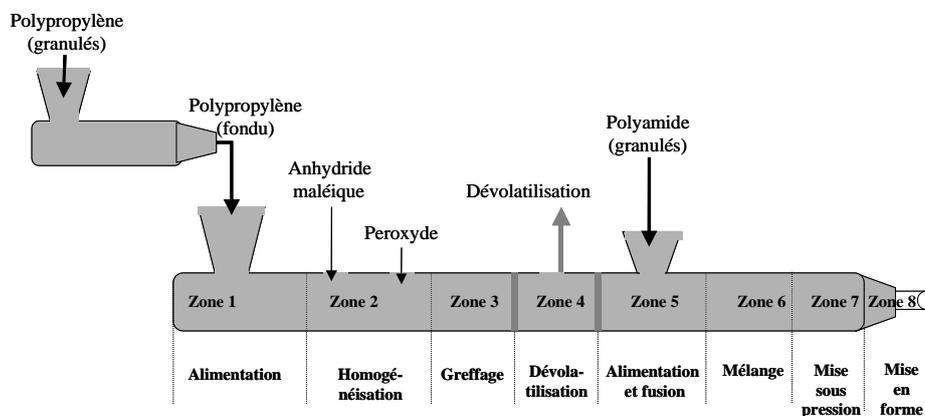


Figure 4.2 – Elaboration séquencée en extrudeuse d'un mélange polypropylène-polyamide

Après une étape de fusion et de mélange avec différents additifs dans une première extrudeuse, le PP est introduit dans une seconde extrudeuse au sein de laquelle sont ajoutés successivement les réactifs (peroxyde et anhydride maléique (AM)) qui vont permettre la modification du PP par greffage d'AM (obtention d'un PP greffé AM ou PP-g-AM). Afin que l'AM n'ayant pas réagi ne vienne perturber la suite des opérations, son extraction est réalisée lors d'une étape de dévolatilisation. Le PP-g-AM et le PA sont alors mélangés et la compatibilisation est réalisée, à l'interface des deux polymères, par réaction de l'AM et des fonctions amines. Finalement, le passage à travers la filière permet la décharge et la mise en forme du matériau.

Cet exemple illustre bien quelques unes des caractéristiques de l'extrusion réactive. Elle permet, d'une part, *d'effectuer des réactions en l'absence de solvant*, évitant ainsi des opérations ultérieures de séparation et l'émission de composés organiques volatils (COV) et, d'autre part, *de choisir les lieux d'introduction ou d'extraction des réactifs*. La mise en contact des réactifs dans un milieu non dilué, est une opération non triviale. Quelles sont les conditions qui vont permettre de favoriser un micromélange optimum entre des molécules de petites tailles et les macromolécules ? Est-il possible d'améliorer la diffusion des réactifs dans le polymère fondu, par exemple en utilisant un gaz en conditions sub ou supercritique ? Comment s'effectuent les réactions à l'interface entre deux polymères ? Ce sont, entre autres, quelques unes des questions auxquelles il est nécessaire de répondre pour parvenir à maîtriser parfaitement le procédé. Ceci est d'autant plus vrai que l'évolution de la rhéologie du milieu et le caractère modulaire des vis (qui permet de faire varier les conditions de pressions et de contraintes), engendrent des écoulements complexes tout au long de l'extrudeuse.

En résumé, le développement de l'extrusion réactive ne pourra se faire sans la levée de plusieurs verrous technologiques et scientifiques tels que :

- le manque de connaissances sur les données thermocinétiques, voire thermorhéologiques, des réactions et milieux mis en œuvre, et ce, d'autant que l'extrudeuse bivi-vis opère dans des conditions (concentration, temps, température) notablement différentes de celles mises en œuvre classiquement
- la nécessité de rendre compatible la cinétique des processus chimiques avec les temps de résidence, et de comprendre les couplages forts entre l'évolution des réactions et les phénomènes de transfert et de transport en extrudeuse bi-vis
- l'obligation de prendre en compte l'évolution de la rhéologie associée aux transformations chimiques, modifiant les mécanismes de mélanges, les échanges de chaleur et la dissipation visqueuse.

Enfin, rappelons que si l'extrusion réactive a déjà été appliquée avec succès, depuis les années cinquante, à la dégradation contrôlée de polymère (Janssen *et al.*, 1998), à la fonctionnalisation de divers polymères (Thompson, 1995), ainsi qu'à la synthèse de polyuréthanes (Cassagnau *et al.*, 1999 ; Bouilloux, 1991) ou de polyesters (Regel *et al.*, 1996), de nombreux champs d'application de ce procédé restent ouverts notamment dans le domaine de l'élaboration de matériaux, domaine guidé à l'heure actuelle par une triple exigence :

- l'optimisation des caractéristiques des matériaux existants (en terme par exemple d'allègement, de fiabilité, de qualités sensorielles...) et des procédés de mise en œuvre associés,

- la préservation de l'environnement en favorisant les procédés d'élaboration non polluants et le recyclage des produits,
- la conception de matériaux nouveaux qui seront utilisés dans les technologies de demain (matériaux dits " intelligents ", matériaux à propriétés spécifiques innovantes)

Les recherches que nous avons menées dans le domaine de l'extrusion réactive seront présentées en deux temps. Dans une première partie à caractère plus fondamental, nous présenterons les études réalisées pour parvenir à la mesure des temps de séjours global et locaux ainsi qu'à leur modélisation. Puis, nous exposerons les résultats de recherches effectuées en vue d'une meilleure compréhension des mécanismes qui peuvent être mis en jeu dans une extrudeuse lors de la mise en contact des réactifs et de l'extraction de molécules résiduelles. Dans une deuxième partie, nous montrerons comment des matériaux à structure et à propriétés applicatives contrôlées ont pu être élaborés grâce à la mise en œuvre de l'optimisation multicritère et des outils du Génie décisionnel. Les deux exemples présentés seront respectivement la synthèse de polyuréthanes pour le domaine médical et l'élaboration de matériaux nanostructurés présentant d'excellentes propriétés d'absorption aux chocs.

4.2 DETERMINATION DES TEMPS DE SEJOUR

Comme souligné précédemment, l'utilisation de l'extrudeuse comme réacteur chimique nécessite de connaître de façon précise les temps de séjour des réactifs et des produits au sein de l'appareil. Il devient alors possible de déterminer les conditions opératoires (débit, vitesse de rotation des vis, température) et le profil de vis qui permettront de conduire une réaction à son terme ou, tout du moins, d'atteindre le taux de conversion maximal. Par ailleurs, la connaissance des distributions de temps de séjour (DTS) est également un moyen de caractériser l'hydrodynamique des fluides dans les différentes zones de fonctionnement de l'extrudeuse et de fournir des informations précieuses lors de la modélisation du procédé.

De nombreux auteurs (Janssen, 1979 ; Ganzeveld *et al.*, 1994 ; De Graaf *et al.*, 1997) se sont penchés sur le problème de la mesure des DTS en extrudeuse. *Ces mesures sont généralement des mesures globales réalisées en sortie de l'extrudeuse. Peu d'auteurs ont étudié la possibilité de mesurer des temps de séjours locaux (Oberlehner et al., 1994).* En s'appuyant sur les travaux de ces derniers auteurs, nous montrerons ici comment a été mis au point un système de détection des DTS locales et quelles sont les informations qui peuvent être obtenues tant sur le plan expérimental que théorique.

4.2.1 MESURE EN LIGNE DES TEMPS DE SEJOUR LOCAUX

Classiquement, la détermination des DTS s'effectue en utilisant un traceur, injecté en faible quantité, à l'entrée du système étudié et détecté à sa sortie grâce à une propriété physico-chimique caractérisant sa concentration. Idéalement, ce traceur ne doit pas modifier l'écoulement du fluide principal. Rappelons que la fonction caractérisant la DTS, $E(t)$, s'obtient en divisant la concentration du traceur mesurée au temps t , $c(t)$, par la quantité totale de traceur détectée :

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad \text{Eq. 4-1}$$

Les moments de la distribution des temps de séjour permettent de caractériser de manière quantitative cette dernière. Ainsi, le moment d'ordre 1 par rapport à l'origine, noté t_m , représente temps de séjour moyen de la matière dans le réacteur.

$$t_m = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad \text{Eq. 4-2}$$

Différentes techniques ont été déjà utilisées pour déterminer les DTS (Weiss et Stomato, 1989). Parmi celles-ci, la spectroscopie de fluorescence nous est apparue comme la technique la plus précise car elle permet de détecter des très faibles concentrations en traceur.

La figure 4.3 montre le schéma du dispositif de mesure des DTS qui a été mis au point dans notre laboratoire. Une description détaillée en est donnée par ailleurs (thèses de B. Zusatz (2001) et M. Mercier (2002) soutenues au laboratoire).

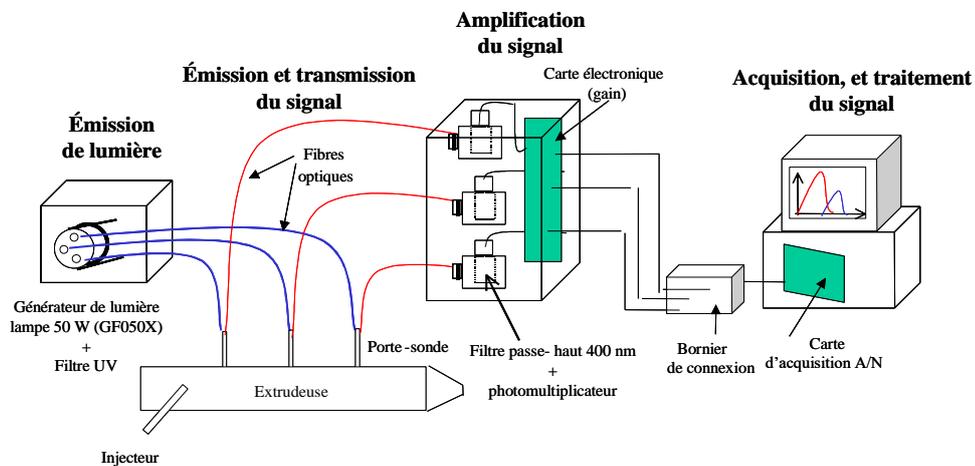


Figure 4.3 – Schéma global du système de détermination des DTS locales

En résumé, le dispositif de mesure complet comprend deux systèmes pour :

- **L'injection du traceur** : un traceur fluorescent est introduit à l'état solide à la trémie sous forme de granulés. Il peut aussi être injecté à l'état fondu par l'intermédiaire d'un piston à air comprimé dans différentes zones du fourreau de l'extrudeuse.
- **La détection du traceur** : l'excitation des molécules fluorescentes est réalisée à l'aide d'une source lumineuse monochromatique à partir d'un générateur de lumière UV. La longueur d'onde du signal de la réponse du traceur est sélectionnée par l'intermédiaire de filtres interférentiels. Les signaux sont émis et transmis grâce à des fibres optiques en silice résistantes aux températures élevées. Un hublot de protection positionné en bout de chacun d'entre eux, permet aux fibres de supporter des pressions de l'ordre de 100 bars et d'être isolées du polymère fondu.

Le système offre donc la possibilité d'effectuer des mesures locales, en multipliant les points d'injection du traceur et ceux de sa détection le long de l'extrudeuse.

Il a été validé sur l'extrudeuse bivis Clextral BC21 avec le profil de vis décrit en figure 4.4 et en utilisant comme traceur fluorescent, un polyéthylène greffé avec une molécule d'anthracène.

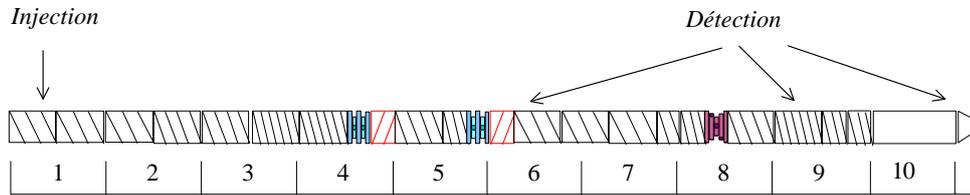


Figure 4.4 - Profil de vis utilisé pour la validation du système de mesure des DTS locales et globales

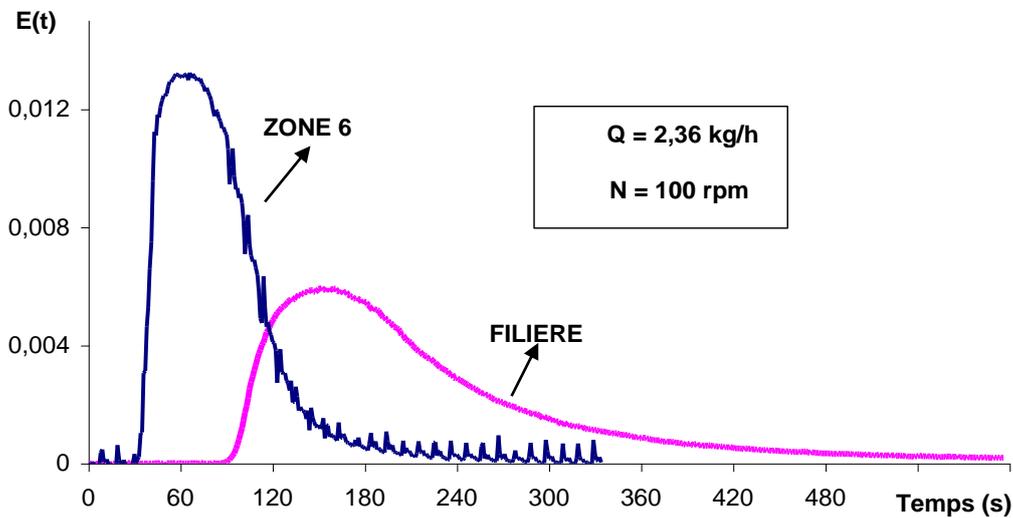


Figure 4.5 - DTS globale et locale obtenues respectivement à la filière et en zone 6, $Q=2,36 \text{ kg/h}$, $N=100 \text{ tr/min}$

Comme on peut l'observer sur la figure 4.5, la qualité des signaux obtenus dépend du taux de remplissage dans les zones de détection. En effet, la détection dans des zones non remplies offre un signal bruité dû à la rotation des vis.

Concernant le traceur, les études effectuées ont permis de montrer que :

- les mesures réalisées en utilisant comme traceur, d'une part, un mélange maître constitué de molécules fluorescentes et du polymère étudié, ou, d'autre part, d'une molécule fluorescente greffée sur le polymère, ne présentaient que peu de différences
- la mesure des DTS sur un système en cours de réaction pouvait s'avérer parfois délicate. Ainsi, il a été montré que, par exemple, lors du greffage du PP par de l'AM, ce dernier pouvait réagir avec la molécule fluorescente par une réaction de Diels-Alder se produisant très rapidement entre le cycle central de l'anthracène et la double liaison de l'AM. atténuant ainsi fortement le signal de réception. Cet obstacle a pu être surmonté dans ce cas précis en utilisant une molécule de phénanthrène à la place de l'anthracène.

S'il s'est avéré que la technique mise au point ici est fiable et précise, la détection des signaux dans certaines zones de fonctionnement est parfois difficile comme par exemple dans la zone de fusion où le système est biphasique ou dans les zones de transport non remplies. Nous avons montré que, sous certaines conditions, la technique de convolution et de déconvolution des signaux peut être alors être appliquée

En effet, la fonction de distribution des temps de séjour $E(t)$, introduite par Danckwerts (1953), est telle que $E(t)dt$ est la fraction du débit de sortie contenant des molécules d'âge compris entre t et $t+dt$. $E(t)$ peut également être assimilée à une **densité de probabilité du temps de séjour t dans le débit de sortie**. Or, en statistique, le produit de convolution est utilisé pour calculer la probabilité pour que deux évènements, de lois de probabilité indépendantes, se produisent simultanément. Nauman et Buffham (1983) ont ainsi proposé d'appliquer cette théorie statistique pour calculer la fonction de DTS d'un système constitué de n sous-systèmes en série dont les fonctions de DTS locales sont connues.

Considérons un système composé de n éléments en série de fonctions de DTS locales notées $E_1(t)$, $E_2(t)$, $E_n(t)$ statistiquement indépendantes. Chen *et al.*, (1993) ont indiqué que cette indépendance statistique nécessitait un mélange parfait, à deux dimensions ou une concentration uniforme à la frontière située entre chaque sous-système. De plus ces éléments doivent être des systèmes fermés. D'un point de vue hydrodynamique, ces conditions impliquent que les flux dans chaque sous-système soient indépendants (Chen *et al.*, 1995).

Dans ces conditions, la fonction de DTS globale $E(t)$ est égale au produit de convolution des fonctions locales. Dans le domaine des temps, ce produit se traduit par la relation :

$$E(t) = \int_0^t E_1(\tau_1) \int_0^{t-\tau_1} E_2(\tau_2) \dots \times \int_0^{\tau_{n-3}-\tau_{n-2}} E_{n-1}(\tau_{n-1}) E_n(\tau_{n-2} - \tau_{n-1}) d\tau_{n-1} \times \dots d\tau_2 d\tau_1 \quad \text{Eq. 4-3}$$

Le profil utilisé pour la validation de la théorie de convolution est présenté sur la figure 4.6.

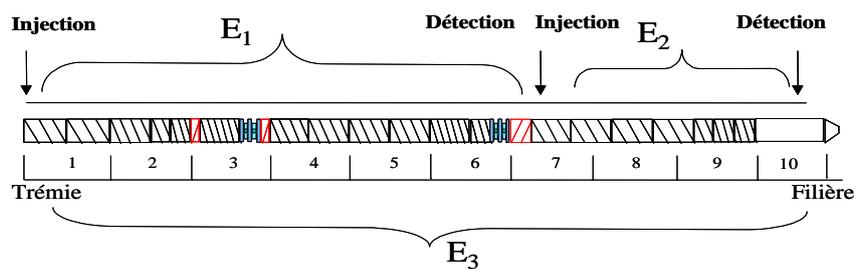


Figure 4.6 - Profil de vis utilisé pour la validation de la théorie de la convolution

Les zones délimitées par la trémie et la zone 7, d'une part, et par la zone 7 et la filière, d'autre part, sont supposées indépendantes grâce à la présence d'un élément de mélange et d'un élément de pas inverse placés à la frontière entre ces deux zones. En théorie, la fonction de DTS globale E_3 doit être égale au produit de convolution de la fonction locale E_1 correspondant à la zone trémie-zone 7 avec la fonction E_2 , correspondant au reste du profil de vis.

A titre d'exemple, la figure 4.7 montre que, dans le cas du PE haute densité, les courbes de distribution, issues du produit de convolution et des données expérimentales, se superposent parfaitement.

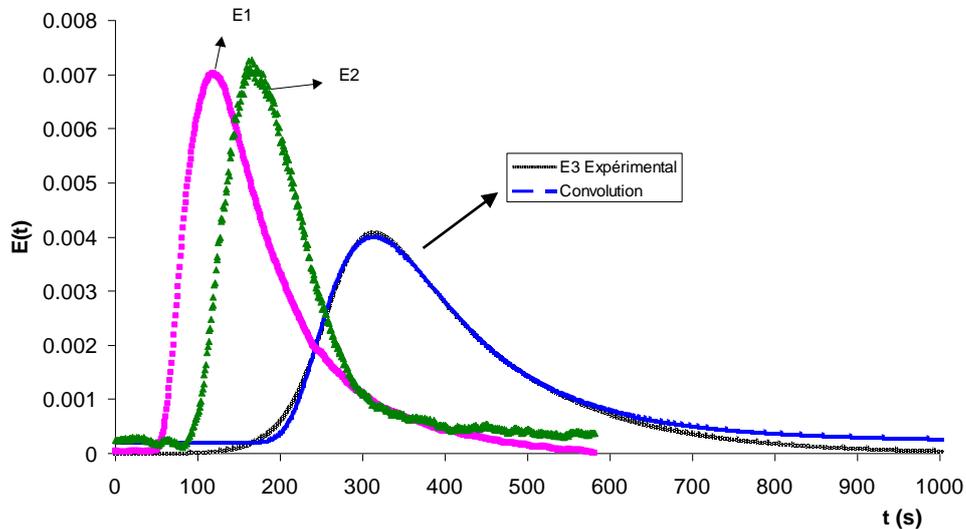


Figure 4.7 - Validation réalisée avec du PEhd

Traceur: PEhd + AntOH (1% poids) - $Q = 2,5 \text{ kg/h}$ - $N = 200 \text{ tr/mn}$

Ces résultats montrent que la théorie de convolution peut être appliquée pour calculer la fonction de DTS globale d'un système constitué par différents éléments de vis. De même, la technique de déconvolution des signaux, qui consiste à déterminer une fonction locale à partir de la fonction globale et des autres fonctions locales est complémentaire de la méthode de convolution et a également été validée.

4.2.2 MODELISATION D'UNE ZONE DE TRANSPORT

La théorie de convolution a permis de développer un modèle pour déterminer le temps de séjour moyen d'une zone de transport de l'extrudeuse. Ce modèle a été établi en s'appuyant sur les résultats obtenus, d'une part, par Kalyon (1995) et Chiruvella *et al.* (1996) et d'autre part, Pinto et Tadmor (1970).

Kalyon (1995) et Chiruvella *et al.* (1996) se sont intéressés au mélange dans différents types d'extrudeuses et en particulier dans les zones de transport d'une extrudeuse bivi-rotative. Ils ont noté que la zone engrenante, située entre les deux vis, était caractérisée par un mélange et un taux de cisaillement relativement intenses. Or le polymère pénètre dans cette zone engrenante à chaque demi-tour de vis. En supposant le mélange suffisamment intense à la frontière entre chaque demi-tour pour les rendre indépendants, il a été choisi de simuler **la fonction de DTS d'une zone de transport de l'extrudeuse par le produit de convolution de fonctions de DTS locales de chaque demi-tour de vis.**

Pour modéliser ces fonctions, nous avons utilisé le modèle développé par Pinto et Tadmor (1970) qui décrit le comportement hydrodynamique d'un fluide dans un chenal de vis rempli d'une extrudeuse monovis.

Le modèle global est donc basé sur la convolution des DTS de n demi-tours de vis identiques. Il a été validé par des mesures de DTS locales de zones de transport remplies de l'extrudeuse. La figure 4.8 présente les résultats obtenus, avec quatre expériences réalisées dans des conditions opératoires différentes de vitesse de rotation des vis, N , et de débit, Q .

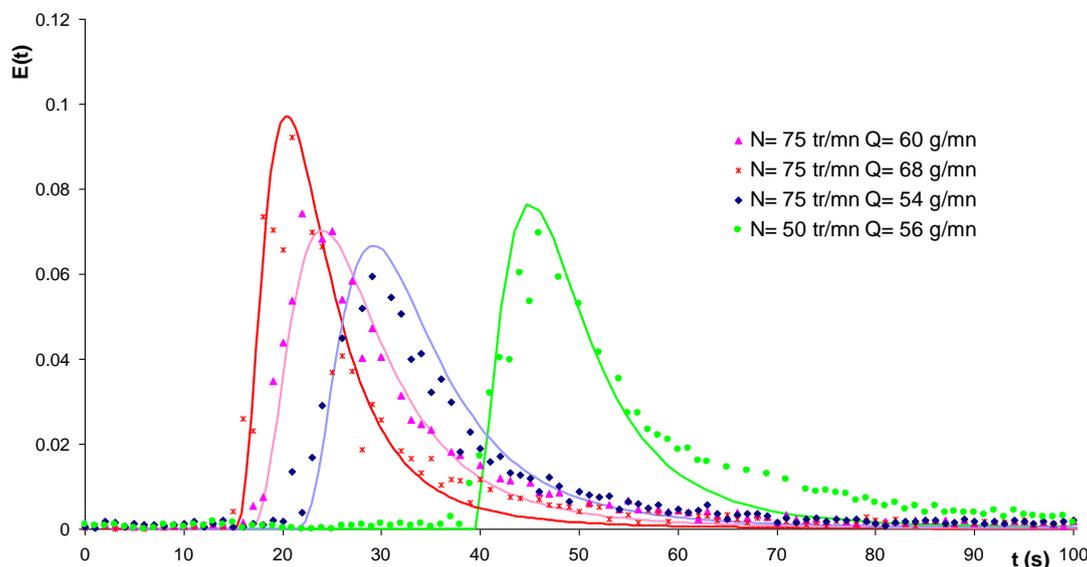


Figure 4.8 - Modélisation d'une zone de transport par la convolution de 8 demi-tours de vis pour différentes conditions opératoires

Pour toutes les conditions testées, la modélisation de la DTS par superposition statistique de 8 demi-tours de vis permet de simuler correctement la fonction de DTS d'une zone de transport effectivement constituée de 4 tours complets de vis soit 8 demi-tours de vis.

4.2.3 CONCLUSION

Grâce à un dispositif s'appuyant sur le principe de la mesure de la fluorescence émise par une molécule utilisée comme traceur, il est possible de mesurer les distributions de temps de séjour global et locaux au sein d'une extrudeuse. Ces informations s'avèrent particulièrement utiles pour assurer un contrôle correct du procédé d'extrusion réactive.

Par ailleurs, la modélisation d'une zone de transport a été réalisée. Il serait intéressant d'étendre cette modélisation à d'autres zones comme les zones de mélanges et de fusion constituées généralement d'éléments à pas inverses et de blocs malaxeurs. ***La connaissance des taux de cisaillements locaux engendrés dans chacune des zones serait également d'une grande utilité pour parvenir à une modélisation plus complète du procédé d'extrusion réactive.*** Des recherches supplémentaires seraient donc à effectuer dans ce sens.

Enfin, signalons que les travaux exposés dans cette section ont fait l'objet d'une publication, de 12 communications avec et sans actes (cf. §1.4.1 et 1.4.4).

4.3 MISE EN CONTACT DES REACTIFS

Pour illustrer l'importance de la mise en contact des réactifs sur le déroulement d'une réaction en extrudeuse, nous avons choisi de présenter ici le cas de la réaction de greffage d'une petite molécule sur un polymère thermoplastique.

Le greffage radicalaire à l'état fondu est l'une des méthodes les plus répandues pour fonctionnaliser des polymères. Cependant, les réactions de greffage ont toujours des rendements limités et de nombreuses questions subsistent sur leur mise en oeuvre optimale dans une extrudeuse. Dans ce qui suit, nous donnerons les résultats d'une étude réalisée en prenant comme système modèle un polymère thermoplastique amorphe sur lequel viendra se greffer une molécule très réactive et présentant l'avantage d'être facilement dosable. Une des limitations du greffage radicalaire étant liée à la faible diffusion des réactifs au sein du polymère fondu, nous nous sommes interrogés également sur l'emploi de gaz en conditions supercritiques comme « solvant », neutre et facilement extractible, pour réduire cette limite.

4.3.1 INTRODUCTION DES REACTIFS

Lorsque l'on veut conduire une réaction de greffage radicalaire sur un polymère dans une extrudeuse, il est nécessaire en premier lieu de faire un choix sur le lieu d'introduction des réactifs. Si la molécule à greffer se présente sous forme liquide, il peut sembler a priori judicieux, pour un bon contact entre les différents réactifs, de réaliser son introduction une fois le polymère fondu. Dans le cas d'un réactif à l'état solide, celui-ci peut être introduit sous forme de poudre à l'aide d'un doseur pondéral, dans la zone de la trémie avec les granulés du polymère ou dans une zone d'introduction secondaire après la zone de fusion du polymère.

Des études antérieures ont déjà mentionné le fait que l'introduction des réactifs avant la zone de fusion semblait plus intéressante car la réaction de greffage se produit alors majoritairement dans la zone de fusion. Pour vérifier ces observations et essayer de mieux comprendre les interactions entre les processus de fusion, de mélange et de réaction, une étude approfondie du greffage du *m*-isopropenyl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate (*m*-TMI) sur un polymère totalement amorphe, le polystyrène (PS) a été réalisée. Le *m*-TMI est porteur d'une double liaison permettant le greffage radicalaire sur une chaîne carbonée et d'un groupement isocyanate pouvant réagir très rapidement avec des fonctions alcool ou amine (figure 4.9). Cette double réactivité du *m*-TMI fait de cette molécule un monomère particulièrement intéressant pour la fonctionnalisation de polymères et leur compatibilisation réactive avec un autre polymère.

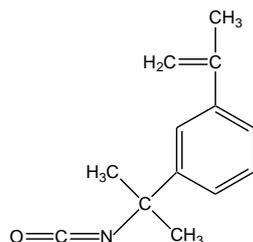


Figure 4.9 - Molécule de *m*-isopropenyl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate (*m*-TMI)

Afin de mettre en évidence l'influence des conditions de plastification sur la réaction de greffage, deux conditions extrêmes de greffage ont été mises en oeuvre dans un mélangeur interne à vitesse de rotation des vis et température constantes :

- dans la première condition, le PS a été préalablement plastifié, jusqu'à obtenir une stabilisation du couple de torsion, l'amorceur et le m-TMI ont été ensuite introduits.
- dans la seconde, tous les réactifs ont été introduits en même temps dans le malaxeur.

A temps de séjour constant dans le malaxeur, il est apparu que le rendement de greffage dans le premier cas était de 8% et dans le second cas atteignait 12 %. L'introduction simultanée des réactifs offre donc de meilleurs résultats.

Un plan d'expériences complet (M. Mercier, 2001) a alors été réalisé pour confirmer ces résultats dans différentes conditions opératoires (température, vitesse de rotation des rotors, pourcentage des réactifs) et tenter de modéliser les couplages entre, d'une part, les processus physiques (plastification du polystyrène et homogénéisation du milieu réactionnel) et, d'autre part, les processus chimiques (la réaction de greffage)

Le détail complet des résultats est donné dans les chapitres 5 et 6 de la thèse de M. Mercier (2001). Nous résumons ici la démarche entreprise pour réaliser la modélisation et les résultats obtenus.

4.3.2 MODELISATION DE LA REACTION DE GREFFAGE DURANT UN PROCESSUS DE PLASTIFICATION.

Pour réaliser la modélisation des différents processus mis en jeu, le schéma suivant a été retenu : le milieu réactionnel est assimilé à un réacteur semi-fermé constitué du polymère plastifié, du monomère et de l'amorceur que l'on supposera alors parfaitement mélangés (figure 4.10). Le volume réactionnel, V_f , augmente au cours du temps, le réacteur étant alimenté par le polymère solide, P_{solide} , à une vitesse correspondant celle de la plastification du PS (passage du PS de l'état solide à l'état fondu, P_f). L'étape de solubilisation et d'homogénéisation des réactifs est schématisée par une alimentation de la matrice plastifiée à partir d'un réservoir constitué d'amorceur (A_r) et de monomère (M_r) que l'on supposera initialement parfaitement mélangés

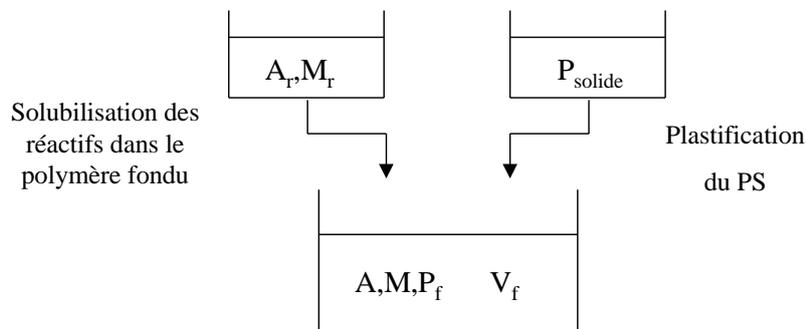


Figure 4.10 – Schématisation du système réactionnel au cours des processus de plastification et de mélange de l'amorceur et du monomère dans le polymère fondu

Le greffage dans le mélangeur interne comprend :

- Une phase d'inhibition au cours de laquelle le polymère est entièrement solide. Pendant cette phase, la solubilisation des réactifs ne peut s'effectuer, tandis que l'amorceur se décompose dans la phase constituée par le monomère.
- Une étape pendant laquelle le polymère plastifié alimente le volume réactionnel. Parallèlement, le monomère et l'amorceur se solubilisent dans la matrice plastifiée jusqu'à ce que le « réacteur réservoir » soit épuisé. La réaction de greffage se déroule alors dans un réacteur semi-fermé.
- Au delà de ces étapes de plastification et de mélange, la réaction de greffage se déroule dans un système fermé entièrement plastifié et homogène.

La mise en équation de ces différentes étapes est développée en annexe D. Précisons cependant que l'étape de plastification a fait l'objet d'une étude à part entière développée dans le chapitre 4 de la thèse de M. Mercier (2001).

La figure 4.11 indique l'influence de la prise en compte des processus de plastification et de mélange sur la cinétique de greffage. Dans les conditions indiquées dans la légende, le rendement final de greffage prévu par le modèle précédemment décrit est de 12,5%. Ce résultat est en très bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement de 12 %.

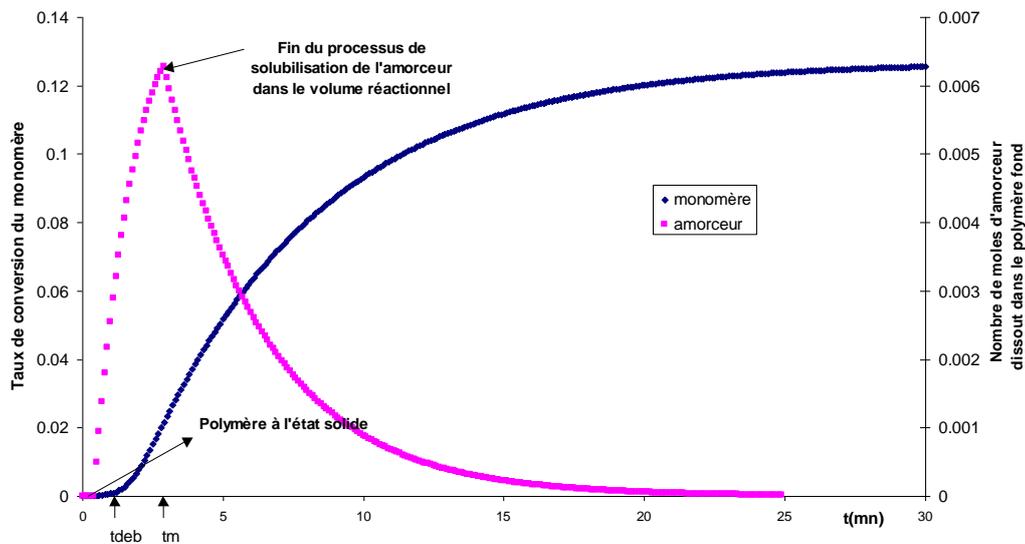


Figure 4.11 – Prédiction du taux de conversion du *m*-TMI et du nombre de moles d'amorceur solubilisés dans la matrice plastifiée (1% *m*-TMI ; 0,5% DHBP ; 160°C ; 50 tr/min)

La plastification ne débute qu'après un temps d'inhibition (t_{deb}). Avant cela, l'amorceur se décompose dans la phase constituée par le monomère mais la conversion du monomère est nulle. Pendant le processus d'homogénéisation, l'amorceur se solubilise dans le polymère plastifié et alimente ainsi le volume réactionnel. L'amorceur non encore solubilisé et encore présent dans la phase monomère, ne peut initier les chaînes de PS plastifiées et se décompose dans la phase constituée par le monomère. La cinétique de greffage s'en trouve alors ralentie et l'efficacité de greffage est moindre.

La fin de la solubilisation des réactifs, à t_m , correspond à l'arrêt de l'alimentation du volume réactionnel en peroxyde. En dessous de ce point, le volume réactionnel est alimenté en amorceur. Au-delà du temps de mélange, tout l'amorceur est solubilisé dans le PS. Sa décomposition dans le volume réactionnel se poursuit.

La figure 4.12 montre l'influence de la vitesse de mélange des réactifs sur la cinétique de greffage et sur le rendement final. Plusieurs vitesses de rotation des rotors sont simulées, correspondant à différents temps de mélange, t_m .

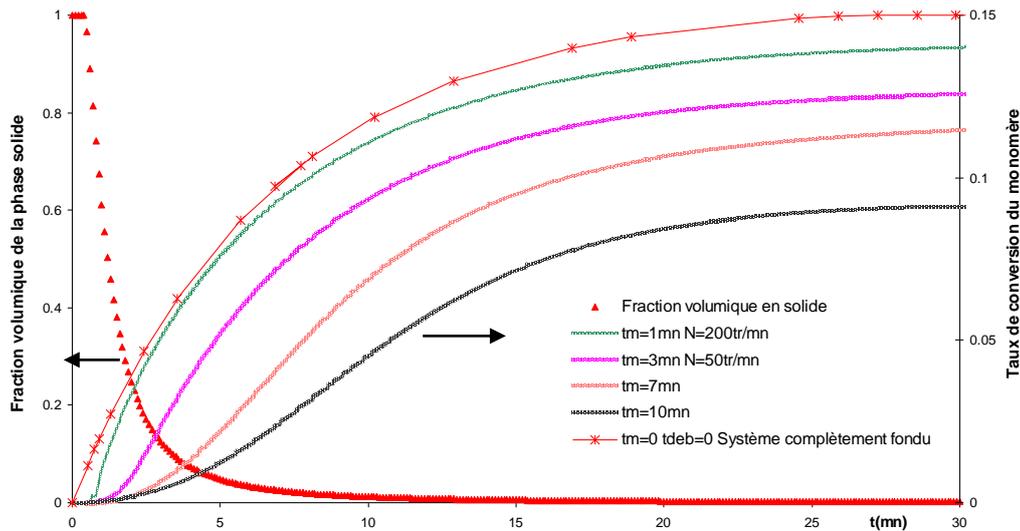


Figure 4.12 – Cinétique de greffage pour différents temps de mélange

$$T=160^{\circ}\text{C}; X_{TMI}= 1\%; X_{\text{peroxyde}}= 0,5\%$$

On constate que la vitesse de mélange des réactifs influe de façon notable sur la cinétique de greffage et sur le rendement du greffage. Le passage de la vitesse de rotation de 50 à 200 tr/min conduit à une accélération de la cinétique réactionnelle et à une augmentation du taux de greffage de 12,5 à 14%. La probabilité de mise en contact de l'amorceur et des chaînes de PS plastifiées est donc augmentée. La figure 4.12 montre bien que la prise en compte des processus physiques implique un ralentissement de la cinétique de greffage.

4.3.4 Réaction de greffage en présence d'un gaz en conditions supercritiques

Comme nous venons de le souligner, la diffusion des réactifs dans un polymère fondu peut s'avérer, à la cause de la viscosité importante du milieu réactionnel, une étape limitante lors d'une réaction de greffage. *Une idée pour améliorer la mise en contact des réactifs repose sur l'emploi, non pas d'un solvant liquide traditionnel, générateur de COV, mais d'un gaz neutre employé en conditions supercritiques et facilement extractible lors d'une simple étape de dépressurisation.*

L'utilisation de gaz en conditions supercritiques a déjà été étudiée pour des réactions de polymérisations et /ou d'extraction de COV. Cependant peu d'études ont été menées dans le cadre de la fonctionnalisation d'un polymère au sein d'une extrudeuse. Pour évaluer l'intérêt de cette technique, une étude a été menée sur le greffage d'AM sur du PP. Comme dans

l'exemple précédent, cette réaction est limitée par les processus diffusionnels de la molécule à greffer mais également par l'existence d'une réaction compétitive de coupure des chaînes de PP par β -scission.

Dans le cadre de nos études, le choix du fluide à utiliser s'est porté sur le dioxyde de carbone en condition supercritique qui suscite un intérêt scientifique et industriel croissant en raison de son rôle de solvant pour des technologies propres. Ce gaz présente un point critique à 73 bar et 31 °C. Au-dessus de ces valeurs de pression et de température, il se trouve dans un état dit supercritique monophasé, intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux. Dans cet état, ses propriétés particulières (il a le pouvoir de pénétration d'un gaz et le pouvoir d'extraction d'un liquide) sont ajustables (plus la pression augmente, plus la densité est élevée, plus le pouvoir solvant est important) et le rendent particulièrement attractif dans les domaines de la mise en forme et de la modification chimique des polymères. Enfin, sa faible toxicité et réactivité, son ininflammabilité et sa haute pureté à faible coût permettent une manipulation en sécurité.

Une installation permettant la mise sous conditions supercritiques de CO₂ et son injection dans l'extrudeuse a été réalisée dans notre laboratoire (figure 4.13).

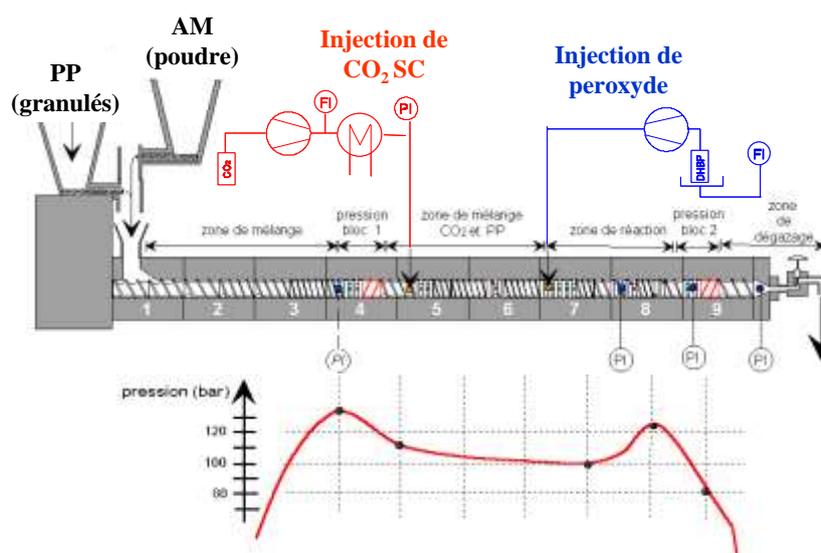


Figure 4.13 - Schéma de l'installation d'extrusion réactive en conditions supercritiques et profil de pression le long du fourreau.

Une des difficultés majeures dans la mise au point et le contrôle du procédé est de parvenir à atteindre et stabiliser la pression (>73 bars) dans l'extrudeuse. Dans notre cas, des pressions comprises entre 100 et 120 bars ont pu être maintenues dans la zone de réaction de l'extrudeuse dans les conditions suivantes :

- (i) Deux bouchons dynamiques de polymère (vis totalement remplies) ont été générés (zone 4 et 9 de l'extrudeuse, figure 4.13) grâce à la présence d'éléments à pas de vis inverse précédés ou non d'éléments malaxeurs. Le premier bouchon permet d'éviter la fuite de gaz vers la trémie, le second en appui avec une vanne placée à la filière permet de maintenir et de moduler la pression dans la zone de réaction

- (ii) Une série de blocs malaxeurs ont été disposés après les points d'injection du CO₂ et du peroxyde pour assurer la dissolution du CO₂ et l'homogénéisation du milieu réactif.

L'injection de CO₂ a pour effet de diminuer la viscosité du polymère et par conséquent la température de mise en oeuvre du polymère toutes conditions opératoires égales par ailleurs. Ainsi, pour une un débit et une vitesse de rotation des vis données, on a pu observer une diminution de la température allant jusqu'à 20 °C lorsque le CO₂ est injecté. La diminution de la viscosité est la conséquence de deux mécanismes. Le CO₂ absorbé entre les chaînes macromoléculaires provoque une augmentation du volume libre entre les molécules ce qui se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse. De plus, certains auteurs suggèrent que le CO₂ pourrait agir comme un lubrifiant moléculaire réduisant les frottements entre les chaînes.

Une série d'expériences a été menée avec différentes concentrations en CO₂ (0-18 wt%) en faisant varier les concentrations d'AM et de peroxyde jusqu'à, respectivement, 6 et 5 wt%. La quantité d'AM greffé a été mesurée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FT-IR. Le taux de dégradation du PP a été suivi en mesurant la viscosité du PP greffé obtenu. Pour chacune des concentrations en CO₂, l'augmentation en peroxyde conduit à une augmentation du taux de greffage (figure 4.14) mais aussi une dégradation du PP plus importante à cause des réactions de β -scission (*cf* la diminution de la viscosité, figure 4.15). Ce phénomène se traduit par la rupture du bouchon de polymère et des fuites de CO₂ à la trémie.

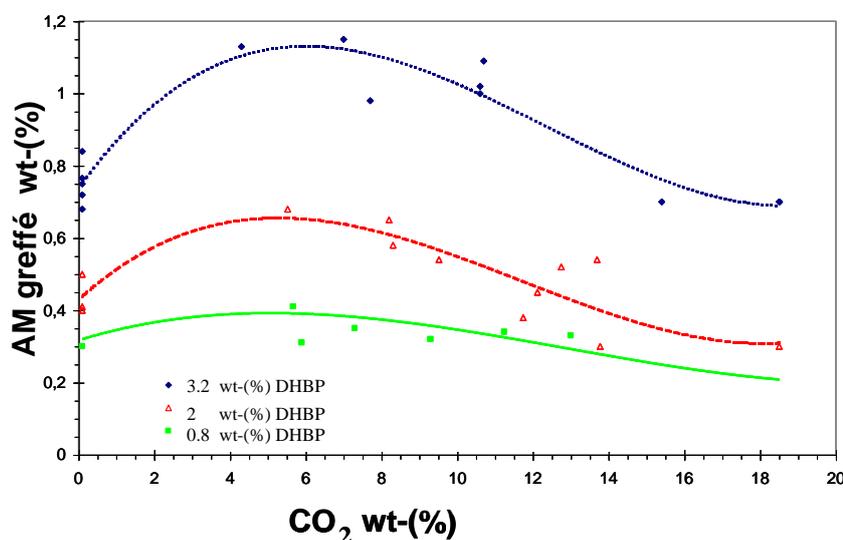


Figure 4.14 - Taux de greffage d'AM en fonction de la concentration de SC-CO₂ pour différentes concentrations en peroxyde.

Une amélioration du taux de greffage est observée lorsque la concentration en AM est augmentée. Le maximum est obtenu pour une concentration d'environ 6 wt% de CO₂ en conditions supercritiques. Cependant, comme le montre la figure 4.15, aucune sélectivité significative entre la réaction de greffage et celle de dégradation n'est observée puisque lorsque des forts taux de greffage sont obtenus, le PP greffé a une faible viscosité, signe de la diminution de la longueur des chaînes par coupure selon le processus de β -scission.

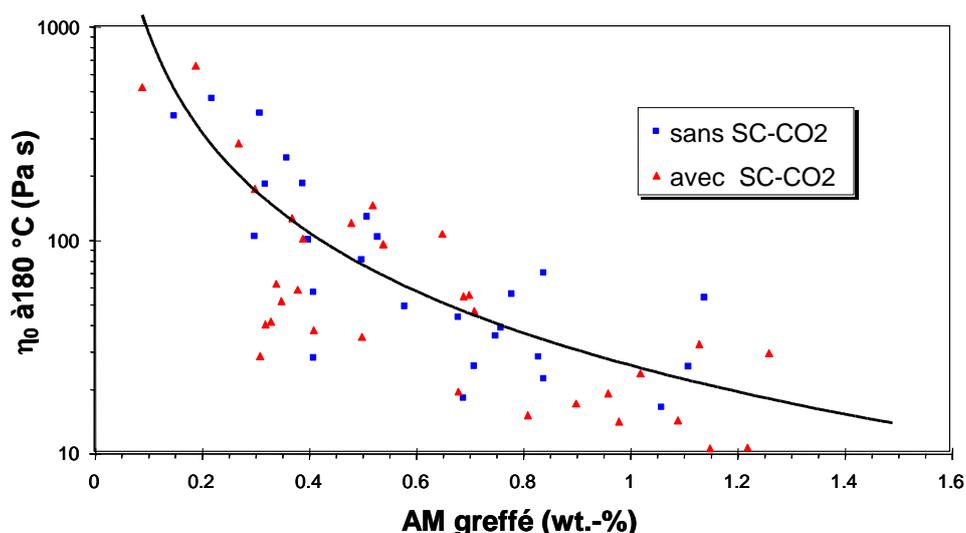


Figure 4.15 - Viscosité du PP greffé en fonction du taux de greffage d'AM en l'absence ou en présence de CO₂ supercritique.

4.3.5 CONCLUSION

Grâce à une meilleure compréhension des mécanismes de mise en contact des réactifs dans l'extrudeuse, un modèle global représentatif du processus de greffage, basé sur le couplage entre, d'une part, les processus physiques de plastification et de mélange, et, d'autre part, les processus chimiques, a pu être développé. Ce modèle permet de prédire correctement le rendement du greffage et montre que les processus physiques tels que plastification et le mélange influencent notablement la cinétique de greffage puisque ces mécanismes conditionnent la probabilité de rencontre entre les réactifs. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication et d'une communication avec acte actes (cf. §1.4.1 et 1.4.4).

L'utilisation d'un gaz en conditions supercritiques peut être une solution pour améliorer la diffusion des petites molécules au sein du polymère fondu. Les premières études reportées en détail dans une publication et une communication (cf. §1.4.1 et 1.4.4) sur le greffage d'anhydride maléique sur du polypropylène n'ont pas encore permis d'obtenir des résultats significatifs sur la sélectivité des réactions. *Cependant, des études complémentaires sont en cours pour essayer de mieux comprendre et d'améliorer la mise en contact du polymère fondu et du gaz en conditions supercritiques (thèse en cours de M.Nobelen). La recherche se poursuit également sur l'intérêt de l'utilisation de CO₂ pour d'autres systèmes réactifs (DEA de J.Lebanc, 2005).*

4.4 EXTRACTION DES MOLECULES RESIDUELLES

L'extraction des molécules résiduelles (désignées également par le terme de COV ou composés organiques volatils) est une opération essentielle au cours de la synthèse ou la modification de polymères par extrusion réactive. En effet, la présence de composé résiduel dans un polymère peut perturber les opérations ultérieures que celui-ci doit subir. Dans le cas où l'on envisage, par exemple, des opérations séquencées dans l'extrudeuse (comme celles décrites précédemment pour le greffage d'AM sur PP suivi de la compatibilisation du PP greffé avec du PA), l'AM libre, dont le coefficient de diffusion est plus élevé, peut entrer en compétition avec l'AM greffé lors de la réaction avec les groupements amines du PA. Par ailleurs, si le matériau élaboré par extrusion doit être par la suite mis en forme par moulage par injection, une émission incontrôlée de COV peut se produire dans la vis d'injection ou dans le moule dégradant ainsi la qualité de l'objet final.

4.4.1 POSITION DU PROBLEME

Le phénomène de dévolatilisation de COV en extrudeuse procède selon un mécanisme de transfert de matière d'une phase liquide, généralement visqueuse, vers une phase gazeuse. Les limitations rencontrées dans ce cadre sont de deux ordres. La première est d'ordre thermodynamique : pour une pression et une température données, il existe une teneur limite au-dessous de laquelle il n'est plus possible de descendre et qui correspond à la solubilité de l'espèce volatile dans le polymère. La seconde, d'ordre cinétique, est liée à la forte viscosité des polymères à l'état fondu et aux faibles valeurs du coefficient de diffusion des COV qui en découlent.

D'un point de vue « procédé », une des difficultés principales consiste à *pouvoir quantifier le flux de transfert de matière lors de l'extraction*. Dans le cas de solutions peu visqueuses (<10 Pa.s), Poizat (1992) a recensé les différentes méthodes de détermination du coefficient de transfert de masse. Malheureusement dans le cas de système fortement visqueux (>100 Pa.s), les méthodes de détermination de ce coefficient de transfert sont quasiment inexistantes. *Par conséquent, dans le cas de géométries complexes comme celles de l'extrudeuse, toute la difficulté consiste à prédire la vitesse du transfert de matière, l'enjeu étant de trouver les conditions opératoires permettant d'approcher le plus rapidement possible l'état d'équilibre thermodynamique.* Il faut souligner, par ailleurs, que l'opération de dévolatilisation est d'autant plus difficile à effectuer si l'on cherche à éliminer *des traces de composés volatils* (teneurs inférieures à 100 ppm) puisque la force motrice de dévolatilisation (différence entre la pression partielle de COV régnante et celle à l'équilibre) diminue alors notablement. C'est ce dernier point que nous avons plus particulièrement étudié, l'objectif visé étant de mieux comprendre le mécanisme de diffusion des COV pour essayer d'améliorer leur extraction.

4.4.2 MÉCANISME DE DÉVOLATILISATION EN EXTRUDEUSE

Concrètement, la dévolatilisation en extrudeuse est effectuée en plaçant sous vide une zone plus ou moins longue des vis. La désorption du composé volatil s'effectue alors dans une zone

non remplie de l'extrudeuse, au niveau :

- de la poche tournante de polymère qui est poussée par le filet des vis,
- des films de polymère qui sont étalés sur le fourreau de l'extrudeuse et sur le corps de la vis.

Le passage du composé volatil de la phase polymère fondu à la phase vapeur pourra se faire consécutivement à une réduction de pression partielle du composé volatil et/ ou à l'augmentation de la température du fluide permettant ainsi de déplacer l'équilibre thermodynamique. Les températures maximales permises sont en général dictées par la dégradation thermique potentielle du polymère. Le niveau de vide pouvant être atteint dépend quant à lui de l'efficacité de la pompe utilisée mais, généralement, la limite inférieure est de l'ordre de quelques millibars. En ce qui concerne la cinétique de l'extraction des matières volatiles, la plupart des auteurs (Collins et al, 1985 ; Cassidy et Bigio, 1991) qui ont étudié la dévolatilisation, que ce soit avec des extrudeuses mono ou bivis, s'accordent pour énoncer qu'il est nécessaire :

- de créer une surface spécifique d'échange polymère-vapeur la plus importante possible,
- d'assurer un bon renouvellement de cette surface d'échange,
- et enfin, de garantir un temps de séjour suffisant pour assurer la diffusion des espèces volatiles.

Dans une extrudeuse, ces points sont gouvernés par le débit, la vitesse de rotation de la vis mais aussi le profil de vis choisi (types d'éléments et longueur des zones sous vide) et du système de vide (notamment le nombre, la taille et la position des événements). L'influence des deux premiers paramètres a fait l'objet de nombreuses études (Biesenberger, 1980 ; Secor, 1986 ; Wang, 1995) et les résultats obtenus au cours de nos études réalisées à l'aide d'une extrudeuse bivis BC21 Clextral ont confirmé les tendances observées par les auteurs cités. En résumé, le débit permet de contrôler le temps de séjour et le taux de remplissage de la vis. Sa diminution permet d'augmenter ces deux derniers paramètres. Le choix d'une valeur optimum de débit est alors le résultat d'un compromis entre la productivité et l'efficacité de la dévolatilisation. En ce qui concerne la vitesse de rotation des vis, si son augmentation permet d'améliorer le renouvellement de la surface d'échange, elle peut aussi induire des élévations locales de températures et conduire à la dégradation du polymère.

Ceci étant, il nous a donc paru intéressant d'approfondir les aspects relatifs à la configuration des vis. Comment choisir un profil qui permette à la fois la création d'une surface maximum et son renouvellement rapide ? A cette fin une étude a été menée sur un mélange synthétique constitué de polypropylène et d'anhydride maléique.

4.4.3 DETERMINATION DE LA CONFIGURATION OPTIMALE DE LA ZONE DE DEVOLATILISATION

Mise au point d'une méthode d'analyse de traces

L'étude approfondie de l'influence de la configuration de la zone de dévolatilisation nécessite de pouvoir *doser de façon très précise les traces d'AM résiduelles* dans le polymère. *Pour cela, une méthode originale d'analyse a été mise au point permettant de mesurer des teneurs en AM de l'ordre de quelques ppm.* La description précise de cette méthode est donnée dans la thèse d'Olivier Piernot (2002). Nous n'en rappellerons ici que les grandes

lignes. Dans un premier temps, une extraction de l'AM doit être effectuée. L'échantillon à analyser est tout d'abord placé à chaud dans un mélange acétone-chloroforme-HCL (50v :49.5 :0.5v). Le chloroforme sert à gonfler le PP pour faciliter l'extraction et dissoudre l'AM, l'acétone vise à augmenter la solubilité de l'AM pour le milieu d'extraction. L'acide chlorhydrique enfin permet d'hydrolyser l'AM en acide maléique. Cette étape d'extraction est suivie du transfert des acides maléique et fumarique par trois extractions successives à l'aide d'une solution aqueuse de soude 1M. La teneur en acides est alors déterminée par polarographie à tension sinusoïdale surimposée par réduction de ces derniers en acide succinique. *Par cette méthode, il est possible de quantifier aisément des teneurs en AM dans le PP jusqu'à 20 ppm et de détecter la présence de traces d'AM de l'ordre de 5 ppm.*

Influence du profil de vis

Si l'augmentation de la surface d'échange semble être une solution appropriée pour améliorer l'efficacité de la dévolatilisation, la question du renouvellement de cette surface est souvent peu abordée. Pourtant, la mesure de teneur résiduelle en AM, W_f , lorsque l'on fait varier la vitesse de rotation des vis, à débit fixé, montre que ce paramètre est encore plus important que le temps de séjour. Les résultats du tableau 4.1 montre que même si le temps de séjour diminue lorsque l'on augmente la vitesse de rotation des vis cela est largement compensé par l'augmentation de la fréquence de renouvellement de la surface exposée au vide.

N (trs/min)	100	200	300	400	500	600
\bar{t}_s (s)	45.5	30	26.5	25	23.5	22
Nombre de passages dans la zone engrenante	152	200	265	333	392	440
Teneur résiduelle en AM, W_f (ppm)	151	114	103	89	75	65

Tableau 4.1 – Temps de séjour, nombre de passage dans la zone engrenante et teneur résiduelle en AM libre en fonction de la vitesse de rotation des vis

Puisque dans certains cas, il n'est pas possible de travailler à la vitesse maximale de rotation des vis, nous avons cherché à intensifier ce renouvellement soit en travaillant avec éléments de transport à pas plus courts soit en ajoutant des éléments de malaxage entre des éléments de transport. Cependant, cette solution, et ce, quel que soit le nombre de palettes utilisées et leur disposition, n'a pas été probante et a même contribué à diminuer l'efficacité de dévolatilisation ce qui peut s'expliquer par :

- un plus grand volume de polymère dans l'extrudeuse qui réduit la surface volumique dans la zone sous vide,
- une accumulation locale de matière contre les palettes qui engendre davantage de possibilités de mélange par retour et conduit à une dilution de l'AM en amont des palettes et à une réduction de la force motrice de dévolatilisation,
- une section disponible pour l'évacuation des vapeurs moins grande, ce qui conduit à une plus grande perte de conductance le long de la vis et à un gradient de pression non négligeable.

Pour confirmer cette dernière hypothèse, une mesure de vide au niveau de chaque fourreau a été réalisée et a démontré *l'existence d'un gradient de pression le long de la vis*. Ceci montre que la force motrice de dévolatilisation n'est pas constante. Il peut arriver que cette dernière s'annule ce qui signifie un arrêt de l'extraction des volatils comme le montre les graphes de la figure 4.16.

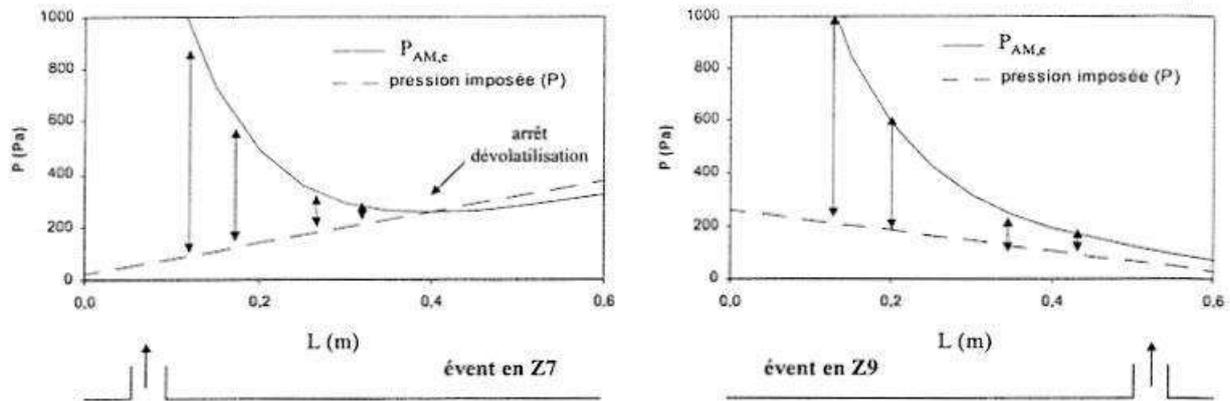


Figure 4.16 – Distribution de la force motrice de dévolatilisation le long de la zone sous vide de l'extrudeuse en fonction de la position de l'évent.

Influence du profil de pression

Afin de mieux comprendre l'influence du gradient de pression le long de la zone sous vide, une série d'expériences ont été effectuées et un modèle pour la dévolatilisation de traces d'AM a été développé en supposant que la désorption de l'AM est régie par un processus de diffusion moléculaire et en négligeant toute éventuelle formation de bulles.

La quasi-totalité des modèles existants, tant en extrudeuse monovis (Latinen, 1962 ; Coughlin et Canevari, 1969 ; Roberts, 1970 ; Biesenberger, 1980) qu'en extrudeuse bisis (Todd, 1974 ; Collins *et al.* 1985 ; Seccor, 1986 ; Wang, 2000), sont dérivés du modèle exponentiel de Latinen (1962). Dans notre cas, ce modèle a été complété pour tenir compte *de la teneur résiduelle d'AM à l'équilibre qui ne peut plus être négligée dans le cas de la dévolatilisation de traces*. De plus, *la variation de pression le long de la zone d'extraction* a été également prise en compte.

Le modèle repose sur l'écriture du bilan effectué sur le polymère et la phase vapeur. Le système correspondant est représenté de schématiquement sur la figure 4.17.

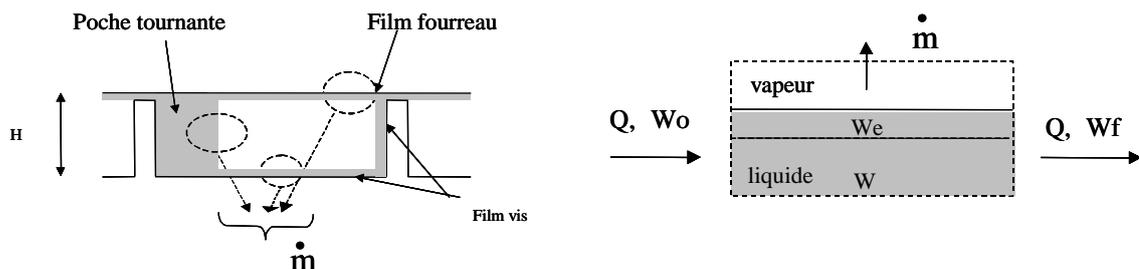


Figure 4.17- Représentation simplifiée de l'ensemble des flux d'AM existants au sein de l'extrudeuse

Le polymère entre dans la zone sous vide avec un débit Q et une teneur initiale en AM égale à W_0 . La surface du polymère en contact avec le vide est supposée contenir une teneur résiduelle égale à la teneur en AM à l'équilibre, W_e . L'existence d'un gradient de concentration ($W_0 - W_e$) en AM dans le polymère, provoque la diffusion de ce composé vers l'interface, où il est vaporisé de façon à maintenir en permanence à l'interface une teneur W_e . Le flux d'AM résultant, noté \dot{m} (exprimé en kg/s) est supposé être évacué sans difficulté particulière, c'est-à-dire que la résistance au transfert de matière en phase vapeur est considérée comme nulle.

Le bilan de masse sur l'AM est alors effectué sur une longueur $dz = dL/\sin\phi$. L'angle d'hélice de la vis (ϕ) permet de relier une longueur donnée de vis sous vide (L) à son abscisse curviligne (z) le long du chenal. En utilisant l'aire interfaciale par unité de volume (S_V), on aboutit à l'équation suivante :

$$W(z) = \left(W_0 - \frac{b}{K_w} + \frac{a}{K_w E_{xl}} \right) \exp(-E_{xl} z) + \frac{az + b}{K_w} - \frac{a}{K_w E_{xl}} \quad \text{Eq. 4-4}$$

avec $E_{xl} = \frac{k S \Omega \sin\phi \rho_{PP}}{Q}$ Eq.

4-5

$$k = \sqrt{\frac{4DN}{0,67\pi}} \quad \text{Eq. 4-6}$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad \text{Eq. 4-7}$$

k représente le coefficient de transfert de matière au sein du polymère, D_0 le coefficient préexponentiel de diffusion et E_d , l'énergie d'activation de la diffusion du système AM/PP.

Afin de déterminer la teneur résiduelle en sortie d'extrudeuse, cette expression doit être utilisée une première fois en amont de l'évent et une seconde fois en aval de celui-ci. Cette expression peut être décomposée en deux parties :

- la partie exponentielle qui caractérise toujours l'intensité de la décroissance de la teneur en AM résiduel le long de la vis,
- la seconde partie caractérise la teneur qu'il est possible d'atteindre à l'équilibre, celle-ci dépendant de l'intensité du gradient de pression (via le coefficient a) et de la position relative de l'évent (longueur sous vide de part et d'autre de l'évent), c'est-à-dire des valeurs de z .

On peut remarquer que dans la zone où a est positif (partie aval par rapport à l'évent), il existe une valeur de z pour laquelle la force motrice s'annule et pour laquelle la dévolatilisation cesse. Si la l'abscisse curviligne (z) sous vide après l'évent de dégazage est supérieure à cette valeur critique, il existera une fraction de zone sous vide en fin d'extrudeuse qui ne contribue pas à la dévolatilisation comme on l'a montré figure 4.16.

L'identification des paramètres a été menée sur une vingtaine d'expériences. Les différentes tentatives ont montré qu'il n'était pas possible de dissocier D_0 et S . En effet, toute une gamme de valeurs peuvent être obtenues pour chacun de deux paramètres, mais le produit

$\sqrt{D_0} S$ est toujours sensiblement constant quelle que soit l'identification. Ce terme, qui est proportionnel au coefficient de transfert de masse k . Les résultats concernant l'estimation des paramètres sont reportés dans le tableau 4.2.

Paramètres	Signification	Valeurs "optimales"	Valeurs typiques
$\sqrt{D_0} S$	Coefficient de transfert volumique ($s^{-1/2}$)	$3,25 \cdot 10^{-2}$	-
E_D	Energie d'activation de diffusion ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	12,7	$< 24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
χ	Coefficient de Flory Huggins	4,41	0,5 – 4,5

Tableau 4.2 – Valeurs optimales des paramètres

Disposant de valeurs estimées des différents paramètres, il est nécessaire de les comparer avec ceux disponibles dans la littérature pour d'autres systèmes.

- $\sqrt{D_0} S$

Pour des taux de remplissage compris entre 20 et 50%, S est de l'ordre de $0,05 \text{ m}^2$, ce qui conduit à un ordre de grandeur de $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour D_0 . Zielinski et Dudda (1992) ont déterminé de nombreuses valeurs de D_0 , comprises entre $4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ et $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, qui sont du même ordre de grandeur que la valeur identifiée pour le système AM/PP.

- E_D

La valeur de $10,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, identifiée ici, est cohérente avec les observations de Duda (1983) qui recense des valeurs d'énergie d'activation de diffusion égales au maximum à $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- χ

La valeur du coefficient de Flory Huggins est logiquement supérieure à 0,5 pour ce système non totalement miscible. Cette valeur élevée d'environ 4,3 n'est pas surprenante pour ce système constitué d'une molécule comportant des groupements hydrophiles au sein d'une matrice PP totalement hydrophobe. A titre d'exemple, il est possible de citer le couple eau/PS, qui possède une valeur de χ déterminée par chromatographie gazeuse inverse, de 4,4 à 162°C (Gundert et Wolf, 1989).

Positionnement de l'événement

Le modèle proposé prenant en compte l'existence d'un gradient de pression le long de la zone de dévolatilisation, il a été possible de déterminer par simulation la position optimale de l'événement de dégazage pour trois expériences effectuées avec 3 débits différents (4,5, 7 et 9 kg/h). La vitesse de rotation des vis a été fixée à 600 tr/min, la température à 200°C et le vide à 1 mbar. L'évolution de la teneur résiduelle en sortie d'extrudeuse, en fonction de la position de l'événement, est représentée sur la figure 4.18.

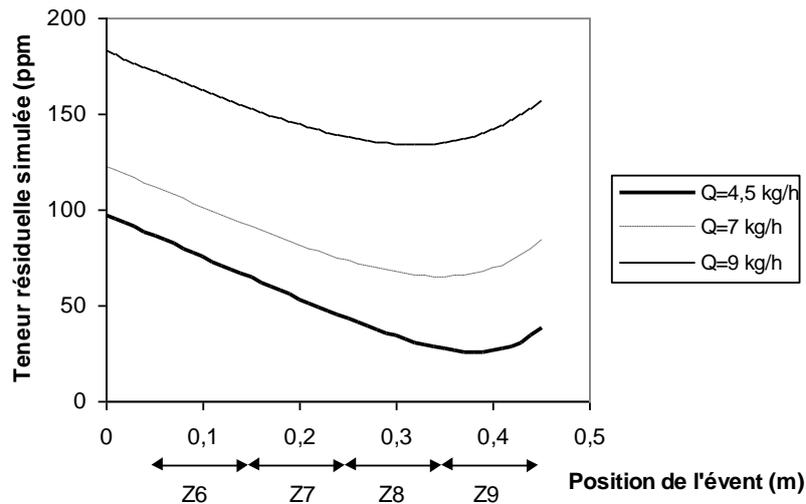


Figure 4.18– Evolution de la teneur résiduelle en AM simulée en sortie d'extrudeuse en fonction de la position de l'événement le long de la zone de dévolatilisation ($N=600\text{tr/min}$, $T=200^\circ\text{C}$, $P=1\text{mbar}$, $W_0=4000\text{ ppm}$)

Ces résultats montrent que pour chaque débit, il existe une position optimale de l'événement, située d'autant plus près de la fin de la zone sous vide que le système est proche de l'état d'équilibre. Ceci montre la nécessité de conserver les vides les plus poussés en fin de zone de dévolatilisation afin de pouvoir extraire au mieux les dernières traces résiduelles d'AM.

Utilisation de plusieurs événements

Une autre solution envisageable pour limiter le gradient de pression au sein de l'extrudeuse a consisté à utiliser plusieurs événements de dégazage, non isolés par des bouchons de polymère, et tous connectés à une même pompe à vide. Dans ces conditions, les gradients de pression s'étendent sur des distances moins longues de part et d'autre des événements, et le niveau de vide obtenu est globalement meilleur sur l'ensemble de la zone sous vide.

Utilisation d'un agent de stripping

Augmenter l'aire interfaciale entre le polymère et la vapeur peut également être un moyen d'améliorer l'efficacité de la dévolatilisation de traces de COV. Cela peut être réalisé par le choix judicieux d'éléments de vis. Cependant, l'étude que nous avons menée sur l'influence du pas des éléments de transports utilisés dans la zone de dévolatilisation n'a pas donné de résultats significatifs (chapitre 5, thèse d'Olivier Piernot, 2002). L'augmentation de la surface d'échange obtenue en augmentant le pas des éléments de transports est compensée par la diminution du taux de renouvellement de cette surface. Il existe donc toujours un compromis à trouver selon les conditions opératoires choisies.

Une autre manière d'augmenter significativement l'aire interfaciale d'échange est d'introduire dans le système un agent de stripping qui peut être un solvant volatil ou un gaz inerte. La présence de cet agent de stripping sous forme de bulles de gaz qui s'expansent doit permettre la formation d'une mousse de polymère à l'état fondu, capable d'augmenter de façon significative la surface de contact entre le polymère et la phase vapeur. De la qualité de

la mousse va essentiellement dépendre le succès de l'ajout de l'agent de stripping. Par ailleurs, à pression donnée dans la zone de dévolatilisation, l'existence d'une pression partielle en gaz inerte induit la réduction de la pression partielle en AM et par conséquent une augmentation de la force motrice. En outre, la diffusion des COV dans le polymère va être facilitée grâce à une diminution de la viscosité du milieu, entraînant la réduction du coefficient de diffusion.

Une étude a été réalisée afin de déterminer l'intérêt de l'utilisation d'un agent de stripping, en l'occurrence du CO₂ en conditions sub ou supercritique. L'ensemble des résultats figure dans le chapitre 6 de la thèse d'Olivier Piernot (2002). En résumé, les expériences réalisées ont montré que, pour des longueurs sous vide identiques, l'ajout de CO₂ permet d'obtenir une meilleure efficacité de dévolatilisation. Selon la viscosité du polymère employé, du profil de vis et, dans une moindre mesure de la teneur en CO₂ injecté, les teneurs résiduelles en AM sont réduites de l'ordre de 20 à 50% par rapport aux expériences réalisées sans CO₂. Cet effet bénéfique n'est pas du à un simple effet de réduction de la pression partielle en AM ou à la fluidification du milieu mais aussi à la formation d'une mousse de polymère au niveau de la zone d'extraction. *Les gains de dévolatilisation obtenus sont meilleurs dans le cas de polymères de viscosité élevée car cela permet d'obtenir des pressions plus élevées et offrent, pour la mousse, des temps d'expansion supérieurs en raison d'une meilleure tenue à l'état fondu. Cependant, si l'introduction de CO₂ génère un gain certain de dévolatilisation, celle-ci nécessite d'utiliser une longueur de vis plus importante pour injecter et homogénéiser ce dernier avec le polymère.* Des calculs comparatifs réalisés à l'aide du modèle décrit précédemment ont montré que, pour des longueurs dédiées à la dévolatilisation égales, le gain de dévolatilisation n'est plus que de 10%.

4.4.4 CONCLUSION

La compréhension et la modélisation des phénomènes de diffusion des espèces volatiles dans la zone d'extraction de l'extrudeuse ont permis d'améliorer les conditions opératoires de dévolatilisation dans l'extrudeuse. Ainsi, une configuration adaptée des vis et du (ou des) événements peut accélérer la cinétique de dévolatilisation en optimisant la répartition de la force motrice. Le choix de cette configuration dépend de la longueur de cette zone de dévolatilisation, mais également de l'ordre de grandeur des teneurs résiduelles en composé volatil. Ainsi, la question du choix de la position de l'événement se pose essentiellement dans le cas de vides poussés (quelques millibars au niveau de l'événement de dégazage) et lorsque les teneurs résiduelles en AM sont faibles et induisent des forces motrices de l'ordre de quelques millibars, c'est à dire lorsque le système est proche de son état d'équilibre.

Nous avons montré également que l'utilisation d'un agent de stripping peut se révéler intéressant. Des études supplémentaires seraient cependant à mener pour optimiser la solubilisation du CO₂ et favoriser la formation d'une mousse de qualité, notamment en générant des dépressurisations les plus rapides possibles.

4.5 ELABORATION DE MATERIAUX A PROPRIETES CONTROLEES

4.5.1 POSITION DU PROBLEME

L'objectif est de montrer ici comment il est possible d'élaborer par extrusion réactive des matériaux à structure et donc à propriétés contrôlées grâce à la mise en œuvre de la démarche scientifique décrite au chapitre 2. A cette fin, nous présenterons deux exemples typiques pour lesquels cette démarche a été utilisée :

- *Développement de polyuréthanes thermoplastiques linéaires (TPU) à usage médical.* Une des premières applications visées a été la production de cathéters mais ces matériaux peuvent également permettre de réaliser des prothèses vasculaires, des enrobages de pacemaker, des sondes, etc...Ils représentent donc un enjeu industriel majeur, notamment s'il est possible de les produire de façon continue, avec une qualité d'usage constante, et sans risque majeur de pollution.
- *élaboration de matériaux multiphasés nanostructurés.*

4.5.2 PROCEDE D'ELABORATION DES TPU

Les travaux portant sur l'élaboration par extrusion réactive de TPU sont peu nombreux (Hyun et Kim, 1998 ; Rotermund, 1989 ; Bouilloux *et al.*, 1991 ; Ganzeveld et Janssen, 1992 ; Cassagnau *et al.*, 1999). Dans tous les cas, l'introduction des différents réactifs (isocyanates, diols, extenseurs de chaîne et catalyseurs) se fait directement dans l'extrudeuse. Dans le procédé présenté ici, il s'agit au contraire *de dissocier les étapes de prépolymérisation et d'extension des chaînes afin de contrôler à tout moment la structure du polymère final et donc ses propriétés.*

La première étape a été effectuée de manière discontinue, en réacteur fermé, pour obtenir un prépolymère de polyuréthane de motif structural de type A-B-A où A représente une molécule d'isocyanate et B une molécule de glycol. Trois types de glycol de masses molaires moyennes respectivement égales à 1000, 1400 et 2000 g.mol⁻¹, ont été utilisés.

La deuxième étape a permis de réaliser l'extension des chaînes de prépolymère en continu par extrusion réactive grâce à l'ajout contrôlé d'un macrodiol (extenseur de chaînes). Le prépolymère obtenu dans le réacteur est introduit dans l'extrudeuse, au niveau de la trémie d'alimentation, à l'aide d'une pompe à engrenages. Une régulation a été mise en place afin d'obtenir un débit constant de prépolymère durant tout le processus d'extrusion. *Il est en effet primordial de maintenir un rapport stœchiométrique constant entre les réactifs qui alimentent l'extrudeuse.* Grâce à une pompe doseuse HPLC, un extenseur de chaîne est introduit dans l'extrudeuse à l'aide d'un injecteur de liquide placé sur l'un des éléments du fourreau de la vis. On obtient finalement un polymère présentant une alternance de segments souples et rigides.

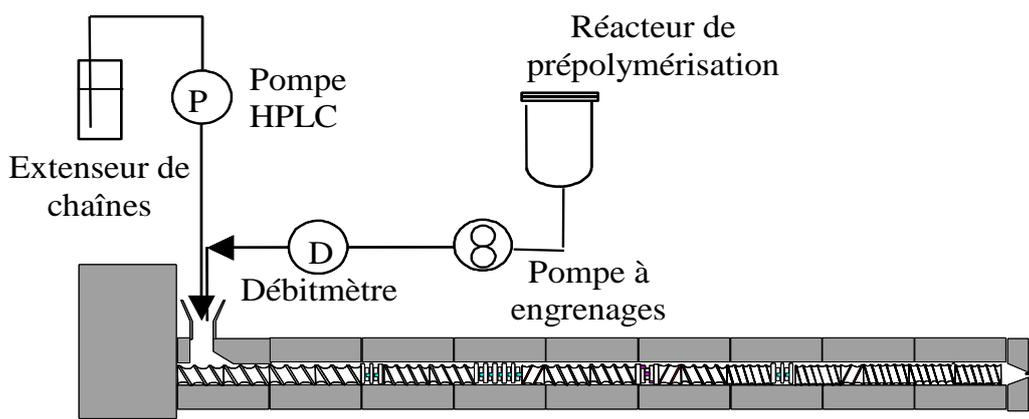


Figure 4.19 : Dispositif expérimental utilisé pour la production des TPU

Différents essais ont été réalisés en faisant varier les conditions opératoires du procédé : température du fourreau, T , vitesse de vis, N , débit de prépolymère, Q , et masse molaire du macrodiol, M_0 . La puissance mesurée sur les vis a été enregistrée en continu. Pour chaque essai, le polyuréthane formé à la sortie de filière a été analysé afin de déterminer ses différentes caractéristiques : masses molaires moyennes en nombre et en poids, \bar{M}_n et \bar{M}_w , taux résiduel d'isocyanate, T_x , température de transition vitreuse, T_g , ainsi que les variations du module d'Young en fonction de la température. Pour chaque production, la puissance consommée par l'extrudeuse et la température du fourreau ont été enregistrées afin de déterminer le coût énergétique, E , de la production de 1 kg de polyuréthane.

4.5.3 OPTIMISATION MULTICRITERE DES TPU

Modélisation par réseau connexionnistes

La première étape de l'optimisation multicritère a été une étape de modélisation. En effet, les cinq grandeurs mesurées ou évaluées devaient être calculées pour toutes les conditions opératoires envisagées. Le modèle de connaissance a nécessité l'écriture de toutes les cinétiques réactionnelles, ainsi que la définition de l'hydrodynamique des écoulements dans l'extrudeuse. Ceci a conduit à un système d'équations différentielles trop complexe pour être utilisable directement lors de l'étape d'optimisation multicritère. La structure du modèle choisi ici a été de type réseau de neurones connexionnistes entrées-sortie de type Perceptron multicouche. Plusieurs modèles capables de prédire la valeur de toutes les grandeurs mesurées ont été établis. Chaque modèle possède en entrée les quatre valeurs des conditions opératoires, et, en sortie, l'une des cinq valeurs des grandeurs mesurées (caractéristiques du produit) ou évaluée (coût énergétique). A partir de ces données, la valeur de chaque critère a été calculée pour chaque point de fonctionnement envisagé. Les paramètres des modèles ont été identifiés à l'aide des résultats expérimentaux. Les modèles obtenus ont été ensuite validés sur une trentaine d'essais. Les figures 4.20 et 4.21 montrent pour certaines grandeurs mesurées les valeurs calculées par le modèle en fonction des valeurs déterminées expérimentalement.

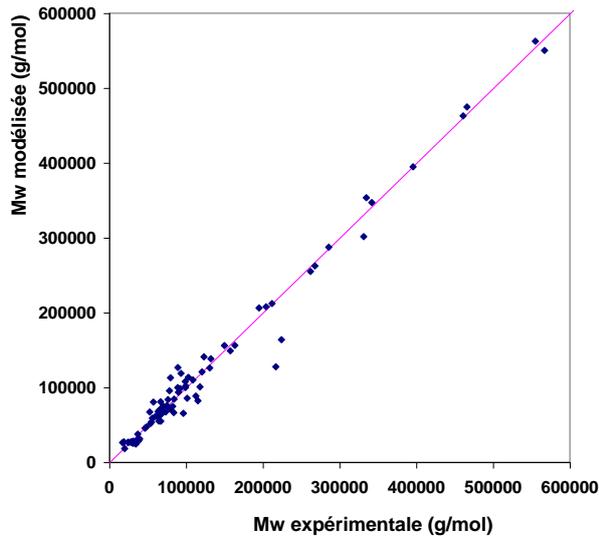


Figure 4.20 - Masses molaires moyennes en poids modélisées versus masse molaire moyenne en poids expérimentale

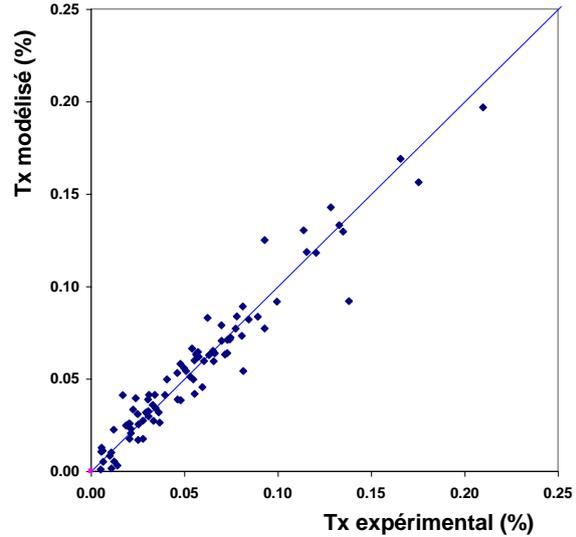


Figure 4.21 - Taux résiduel d'isocyanate modélisé versus taux résiduel d'isocyanate expérimental

Détermination d'un ensemble de compromis

Une fois l'étape de modélisation réalisée, *l'optimisation multicritère, au sens de Pareto, et le classement des solutions potentielles* ont été réalisés. *L'optimisation multicritère a permis de déterminer un ensemble de compromis (ou zone de Pareto)* représenté sous la forme d'un nuage de points. L'objectif était d'obtenir les conditions opératoires minimisant les critères suivants:

- C_{Mw} , écart entre la masse molaire en poids du polymère obtenu et une valeur cible
- C_E , coût énergétique (énergie dépensée pour la production de 1 kg de produit)
- C_{Tx} , taux résiduel d'isocyanate,
- C_{rE} , écart entre le rapport des modules d'Young et une valeur cible,
- C_{Tg} , écart entre la température de transition vitreuse et une valeur cible.

Les valeurs cibles caractérisent les propriétés souhaitées pour le TPU et son usage spécifique. Suivant l'application envisagée, certaines propriétés mécaniques, par exemple, peuvent être requises. *Il faut donc, pour chaque application, définir les valeurs cibles visées, et effectuer l'optimisation multicritère correspondante : chaque problème est spécifique et doit avoir une solution adaptée.* Dans l'exemple que nous présentons ici, les valeurs cibles concernant la masse molaire en poids du polymère, la température de transition vitreuse et le rapport des modules d'Young étaient celles d'un polyuréthane commercialisé dans le domaine médical par la société Thermedics sous l'appellation de Tecoflex.

Les variables opératoires du procédé qu'il s'agissait d'obtenir par optimisation étaient la température du fourreau, la vitesse de rotation des vis, le débit total d'alimentation et la masse molaire du polyol utilisé. *Les critères définis précédemment étaient contradictoires, c'est-à-dire qu'ils n'avaient pas d'optimum commun. Il fallait donc rechercher un compromis correspondant à un point de fonctionnement du procédé non dominé par aucun autre, au sens de Pareto.* Rappelons que selon le concept de domination de Pareto, un point de fonctionnement domine un autre s'il est meilleur ou égal pour tous les critères, et

strictement meilleur pour au moins un (*cf* chapitre 2). Le nombre de compromis de la zone a été fixé à 5000. Les cinq critères ont été calculés pour chaque vecteur de conditions opératoires, après que les modèles aient permis de calculer les prédictions des cinq grandeurs mesurées. **La zone de Pareto obtenue était un ensemble de 5000 conditions opératoires formées chacune de 4 grandeurs** : la masse molaire du polyol, la température, le débit, la vitesse de rotation des vis (espace à 4 dimensions). Leurs projections sur des plans bidimensionnels étaient au nombre de 6. **A chaque condition opératoire correspondait un ensemble de valeurs des critères formant un compromis dans l'espace des critères.** L'ensemble des compromis était donc formé de 5000 points dans l'espace des critères à 5 dimensions, appelé **front de Pareto** et pouvant être projeté sur 10 plans bidimensionnels.

Tous les critères étant à minimiser, on a constaté que pour chaque projection les minima des deux critères correspondants pouvaient être atteints. Cependant, il était impossible d'atteindre simultanément le minimum absolu de chacun des critères. Les figures 4.22 et 4.23 donnent des exemples de projections **des fronts et de la zone de Pareto, respectivement dans le domaine des propriétés finales du polyuréthane (figures 4.22) et dans celui des conditions opératoires (figure 4.23).**

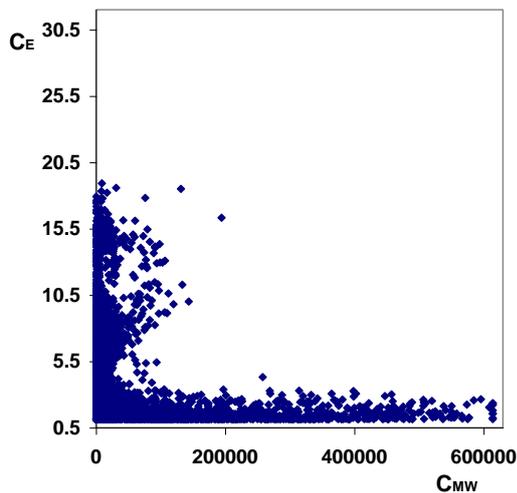


Figure 4.22 - Front de Pareto
(C_E versus C_{Mw})

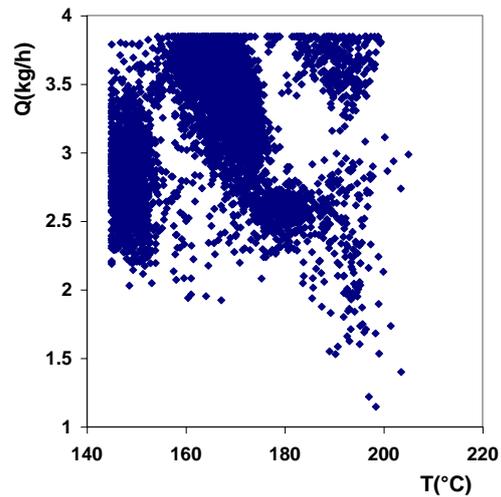


Figure 4.23 - Zone de Pareto
(débit versus température)

Dans l'espace des conditions opératoires, l'observation de l'ensemble de projections, a fait apparaître deux régions distinctes entourées d'une zone plus diffuse. Ces deux régions étaient centrées autour des conditions opératoires données dans le tableau 4.3.

Les valeurs des critères étant nettement différentes pour chacune des régions, une préférence a pu donc être définie.

Zone	Conditions opératoires				Critères				
	Masse molaire du prépolymère M_o (g/mol)	Débit Q (kg/h)	Température T (°C)	Vitesse de vis N (rpm)	C_{Mw}	C_{Tx}	C_E	C_{Tg}	C_{rE}
1	1274	2.77	150	306	7248	1.62	10.9	21.1	2.02
2	2042	3.63	168.4	400	3426	7.77	12.8	0.63	6.3

Tableau 4.3- Conditions opératoires et critères des 2 régions distinctes de la zone de Pareto

Classement des solutions

Nous présentons et comparons ici les résultats de deux techniques permettant d'introduire les préférences du décideur afin que celui ci puisse prendre sa décision avec un maximum d'information à sa disposition.

Un premier classement des solutions a été effectué à l'aide de la technique d'aide à la décision des bilans de flux (cf. chapitre 2). *Cette technique fait intervenir les préférences du décideur à travers le choix de seuils de préférence et d'indifférence* pour les propriétés finales du matériau ainsi que pour le coût énergétique engendré par sa fabrication. Elle permet de classer tous les points de la zone de Pareto, du meilleur au pire. Les poids et seuils sont présentés dans le tableau 4.5. Les valeurs correspondent à un choix particulier, l'accent ayant été mis ici sur le rapport des modules d'Young en ce qui concerne les poids.

Critère	C_{Mw}	C_{Tx}	C_E	C_{Tg}	C_{rE}
Poids	0.15	0.15	0.15	0.15	0.4
Seuil d'indifférence	6273	0.31	0.82	0.39	0.03
Seuil de préférence	31365	1.55	4.10	1.97	0.15

Tableau 4.4.- Poids et seuils d'indifférence et de préférence choisis pour chaque critère

Les résultats obtenus (zone et du front de Pareto) sont illustrés figures 4.25 et 4.24 où sont représentées les 20% meilleures solutions obtenues à partir des paramètres présentés dans le tableau 4.5, la meilleure solution étant représentée par un carré blanc.

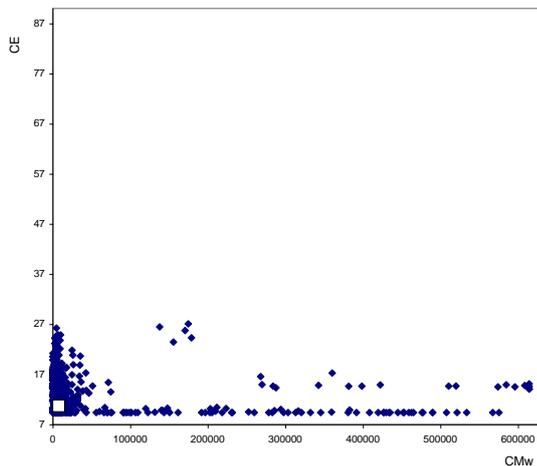


Figure 4.24 - Front de Pareto (C_E versus C_{MW})

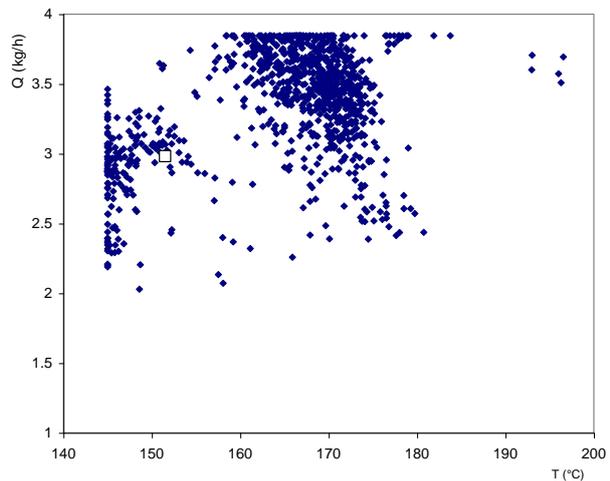


Figure 4.25 - Zone de Pareto (débit versus température)

Les valeurs des critères correspondants à la meilleure solution étaient :

$$C_{Mw} = 8350 \text{ g.mol}^{-1} ; C_{Tx} = 13.6 \% ; C_E = 10.6 \text{ J/kg} ; C_{Tg} = 0.135 \text{ }^\circ\text{C} ; C_{rE} = 10.6$$

Ce résultat était un compromis entre les deux zones distinctes identifiées précédemment dans la zone de Pareto. Les préférences correspondantes ont été ici à la

minimisation de C_{Tg} (température de transition vitreuse) et en second lieu à C_E . (énergie fournie). Il s'agissait donc là d'un choix délibéré. *Dans le cas de préférences différentes, les recommandations peuvent être elles aussi très différentes.*

*A titre de comparaison, un second classement des solutions a été effectué à l'aide de la technique d'aide à la décision basée sur la théorie des ensembles approximatifs ou **Rough Sets** (Pawlak, 1982 et 1997 ; Slowinski, 1992). Il s'agit d'une méthode simple et rapide à mettre en œuvre qui donne des résultats approximatifs mais tout à fait acceptables (Grecco et al, 1999). Cette technique conduit à un système expert simple à partir du classement par le décideur d'un nombre restreint de cas extraits de la zone de Pareto (10 ici, correspondant aux extrema et à un cas médian), les règles étant présentées sous la forme d'une table (Grecco et al, 1998 ; Zaras, 2001 ; Thibault et al, 2003). Elle permet de classer tous les points de la zone de Pareto, du meilleur au pire. Les règles sont présentées dans le tableau 4.5 sous une forme codée. Elles résultent de la comparaison deux à deux de 10 alternatives classées par le décideur. Leur structure est unique et compare un point de fonctionnement A à un point de fonctionnement B de l'extrudeuse.*

Critère	C_{Mw}	C_{Tx}	C_E	C_{Tg}	C_{rE}	
bit	1	2	3	4	5	conclusion
1 ^{ère} règle	0	0	1	0	0	1
2 ^{ème} règle	0	1	1	0	0	1
3 ^{ème} règle	0	1	1	1	0	1
4 ^{ème} règle	1	0	1	0	0	1
5 ^{ème} règle	1	1	0	0	0	1
6 ^{ème} règle	1	1	1	0	0	1
7 ^{ème} règle	1	1	1	1	0	1
8 ^{ème} règle	0	0	0	1	1	0
9 ^{ème} règle	0	0	0	0	1	0
10 ^{ème} règle	0	0	1	1	1	0
11 ^{ème} règle	0	1	0	1	1	0
12 ^{ème} règle	1	0	0	0	1	0
13 ^{ème} règle	1	0	0	1	1	0
14 ^{ème} règle	1	0	1	1	1	0
15 ^{ème} règle	1	1	0	1	1	0
16 ^{ème} règle	1	1	1	0	1	0

Tableau 4.5 - Règles obtenues par la théorie des Rough Sets

Les règles présentées table 4.5 sont une approximation du processus de choix du décideur, dans sa globalité et y compris ses incohérences apparentes. En fait, ce processus est souvent complexe et ne peut être réduit à un raisonnement logique. Ceci est visible lorsque l'on compare les règles n° 5 et 15, par exemple. C'est pourquoi cette méthode de modélisation du processus de choix du décideur est approchée et moins précise que celle des bilans de flux. Son avantage est d'être plus simple à mettre en œuvre et donc plus rapide en temps de calcul. Selon cette méthode, les valeurs des critères correspondants à la meilleure solution étaient ici :

$$C_{Mw} = 36300 \text{ g/mole} \quad C_{Tx} = 10.7 \quad C_E = 8.46 \text{ J/kg} \quad C_{Tg} = 0.805 \text{ }^\circ\text{C} \quad C_{rE} = 0.504$$

Ce résultat était un compromis entre les deux zones distinctes identifiées précédemment dans la zone de Pareto. Les préférences correspondantes ont été ici à la minimisation de C_{rE} (objectif de rapport de module d'Young) et de C_{Tg} (objectif de température de transition vitreuse). Nous avons constaté des différences nettes entre les deux méthodes de classements d'alternatives à l'aide des préférences du décideur. Ceci était dû à la différence structurelle des deux modèles et à la nécessité de rechercher les concordances existantes entre les deux classements afin d'en faire ressortir des recommandations fiables permettant au décideur de faire son choix final.

Recommandations finales

Les techniques de classement d'alternatives que sont les Bilans de Flux et les Rough Sets ne sont que des aides à la décision facilitant le choix du décideur, en fournissant un ensemble de recommandations en nombre très réduit par rapport à la taille initiale de la zone de Pareto. En fait, il convient de proposer au décideur des conditions de fonctionnement suffisamment diversifiées, c'est-à-dire pas trop proches les unes des autres (ce qui n'apporterait qu'une information réduite au décideur). Il n'est pas question, non plus, de ne proposer qu'une seule recommandation, ce qui équivaldrait à remplacer le décideur par un modèle de décision (ce qui est inacceptable pour un responsable).

Afin de proposer au décideur un nombre suffisant (mais pas trop grand) d'alternatives suffisamment diversifiées, nous avons choisi de ne considérer que les solutions non dominées, au sens de Pareto, en considérant comme critères à minimiser les rangs obtenus par une solution donnée dans les deux classements. Les deux classements prennent en compte les préférences du décideur et sont donc aptes à faire ressortir les conditions de fonctionnement préférées de celui-ci. Les solutions non dominées, suivant cette procédure, et constituant les recommandations au décideur, sont présentées dans le tableau 4.6.

Température (°C)	145	156	150	146	166	152	161
Débit (kg /h)	3.36	2.86	2.94	3.12	3.29	2.98	3.55
Vitesse de vis (rpm)	206	338	150	395	369	155	384
Masse molaire du prépolymère (g/mole)	1700	1430	1810	1068	2010	1810	1920
C_{Mw}	1480	200	1610	430000	10200	8350	36300
C_{Tx}	9.4	12.6	10.5	9.4	14	10.6	10.7
C_E	14.4	4.7	13.7	1.15	6.5	13.6	8.5
C_{Tg}	1.29	14.6	0.36	25.3	0.6	0.135	0.8
C_{rE}	11.6	7.9	11.6	6.1	4.7	11.6	0.5
Bilans de Flux Rang sur 5000	8	388	2	833	3882	1	4424
Rough Sets Rang sur 5000	7	5	595	3	2	4225	1
Indice de robustesse (%)	100	92.3	88.1	83.4	22.4	15.5	11.5

Tableau 4.6- Liste de recommandations fournies au décideur

L'indice de robustesse introduit dans ce tableau est donné par l'équation ci-après :

$$\text{Indice de robustesse} = 100 - \frac{|\text{rang Bilans de Flux} - \text{rang Rough Sets}|}{50} \quad \text{Eq.4-8}$$

Il indique la capacité d'une solution à être peu déclassée d'une méthode de classement à une autre. Nous constatons que parmi les 7 recommandations, 4 sont très robustes (plus de 80%), et 3 ne le sont pas (moins de 25%). Néanmoins, les solutions les moins robustes sont celles classées premières par chacune des deux méthodes, et celle classée deuxième par les Rough Sets. Il est donc de la responsabilité du décideur de les écarter ou non. Ce résultat tendrait à démontrer que les classements des deux méthodes sont très différents, or il n'en est rien puisque 4 des recommandations sont concordantes d'une méthode à l'autre (forte robustesse).

4.5.4 CONCLUSION

L'optimisation multicritère du procédé d'élaboration de polyuréthanes par extrusion présente donc un intérêt majeur. *Comme nous l'avons montré, l'obtention de la zone de Pareto, à l'aide d'un algorithme évolutionnaire, peut éventuellement être suffisant si les préférences du décideur apparaissent clairement dans cette zone (si un choix peut être fait directement entre les deux régions, il n'y a pas besoin d'utiliser un outil de classement).* Si un compromis doit être trouvé comme dans l'exemple présenté un ou plusieurs outils de classement s'imposent. Dans le cas des Bilans de Flux, la difficulté est de choisir les poids et seuils correspondants exactement aux préférences du décideur. En pratique, plusieurs jeux de paramètres de décision (poids et seuils) doivent être testés afin de donner au décideur la possibilité de choisir ceux qui lui semblent le plus adéquats. Dans le cas des Rough Sets, le choix des alternatives extraites de la zone de Pareto, et devant servir au décideur à exprimer ses préférences, n'est pas trivial. De plus, la méthode des Rough Sets fournit un modèle de décision approximatif qui inclut les éventuelles contradictions apparentes du décideur. *Aucune méthode d'aide à la décision n'est exempte de désavantages. Il est donc préférable d'en utiliser plusieurs afin de pouvoir espérer une compensation des effets négatifs, de façon à dégager des recommandations présentant un intérêt certain pour le décideur.*

Les résultats concernant l'élaboration des polyuréthanes à structure contrôlée ont fait l'objet d'une publication et de cinq communications (cf. §1.4.1 et 1.4.4). Ce projet a par ailleurs été soutenu par l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche (ANVAR) à travers un programme technique d'aide à l'innovation.

4.6 ELABORATION DE MATERIAUX MULTIPHASES ET NANOSTRUCTURES

L'élaboration de mélanges de polymères pour réaliser des matériaux avec de nouvelles propriétés apparaît de plus en plus comme une alternative intéressante vis-à-vis de la synthèse de nouvelles macromolécules. Cependant, la plupart des polymères étant immiscibles, leur compatibilisation est indispensable. Une solution traditionnelle à ce problème consiste à ajouter un tiers composé, généralement un copolymère à blocs ou greffé. *En extrusion réactive, ce copolymère peut être réalisé in situ, c'est-à-dire, directement par réaction à l'interface entre les deux polymères à mélanger.* Cette méthode a déjà fait l'objet d'une littérature abondante mais de nombreuses questions restent encore ouvertes. Comment la géométrie de l'extrudeuse influe-t-elle sur le déroulement de la chimie de compatibilisation et sur le développement de la morphologie du mélange ? Quelle est la quantité optimale d'agent compatibilisant à utiliser ?, etc...

Par ailleurs, bien qu'elle soit très attrayante, l'approche classique qui consiste à mélanger des polymères à l'état fondu en présence d'un compatibilisant révèle ses limites notamment en ce qui concerne le degré de dispersion. En effet, pour une formulation donnée, la morphologie du mélange est déterminée principalement par le type d'écoulement (cisaillement simple, élongation..) et l'évolution de la viscosité au sein de l'extrudeuse. Pendant l'écoulement forcé d'un mélange de deux polymères, la phase dispersée est soumise à une contrainte hydrodynamique qui la déforme et à une contrainte interfaciale qui s'oppose à cette déformation. Il en résulte une diminution progressive de la taille des particules dispersées dont la déformation devient de moins en moins importante. Une taille critique, à partir de laquelle cette déformation n'est plus possible, est atteinte lorsque l'effet thermomécanique est contrebalancé par l'effet thermodynamique. Dans ces conditions, la dispersion mécanique d'un polymère dans un autre, même effectuée de manière optimale en présence d'un compatibilisant, est limitée à l'ordre du micromètre. C'est pourquoi, nous avons étudié et mis au point une nouvelle méthode qui permet d'obtenir des nano-mélanges en polymérisant un monomère en présence d'un autre polymère tout en générant le compatibilisant *in situ*. Les mécanismes régissant la formation de la morphologie sont alors différents de ceux cités précédemment. Cette nouvelle méthode d'élaboration a été mise en place dans le cadre de la synthèse de nanoalliages « super-choc » à base de polyamide.

4.6.1 REALISATION DE MELANGES CLASSIQUES : COMPATIBILISATION DE POLYMERES IMMISCIBLES

Avant d'aborder cette nouvelle méthode de synthèse, nous présentons ici quelques résultats obtenus pour mélanges de polymères réalisés par la méthode classique. Lors d'une première étude effectuée en 2001 dans le cadre de la thèse de Bénédicte Zusatz sur l'évolution de la morphologie, le long de l'extrudeuse, de mélanges de polyéthylène (PE) et de polyamide (PA) en présence de polyéthylène greffé AM (PE-g-AM), il a été constaté que l'introduction simultanée des polymères dans l'extrudeuse est la méthode la plus efficace pour obtenir une dispersion convenable. En effet, la réaction de compatibilisation s'effectue dès que la fusion des polymères est amorcée. Le mélange de deux polymères est alors assez rapidement stabilisé et sa morphologie n'évolue quasiment plus le long de l'extrudeuse.

Au cours de la thèse de Mathilde Mercier (2002), l'étude du mélange de polyamide et de polystyrène greffé m-TMI (cf. §4.3) a permis d'observer plus en détail l'influence de la structure du compatibilisant sur la qualité de la dispersion obtenue. En effet, suivant les conditions opératoires utilisées pour effectuer le greffage du m-TMI sur le PS (cf. § 4.3.3), des PS-g-mTMI de différentes structures ont été obtenus. Leur analyse par chromatographie par exclusion stérique à double détection RD/UV a permis de déterminer précisément la distribution des greffons le long des chaînes de PS. L'utilisation de PS-g-mTMI à distributions des greffons bimodales et étroites a conduit à l'obtention de mélanges mal compatibilisés et à une répartition hétérogène de la phase dispersée présentant un diamètre moyen élevé. A l'opposé, lorsque la distribution des greffons était homogène, la compatibilisation a été plus efficace et a conduit à des mélanges caractérisés par une dispersion homogène, une distribution des diamètres des particules étroite et un diamètre moyen de la phase dispersée plus faible.

Cependant, dans les deux cas (mélanges du polyamide avec, respectivement, le PE-g-AM ou le PS-g-mTMI), la taille moyenne des nodules de la phase dispersée était de l'ordre du micron. Ainsi, même avec une compatibilisation optimale entre les deux polymères, le mélange purement mécanique n'a pas permis de réduire l'échelle de la dispersion au niveau souhaité

Rappelons que les résultats obtenus au cours des études réalisées sur l'élaboration de mélanges de polymères ont l'objet d'une publication et de quatre communications.(cf. §1.4.1 et 1.4.4).

4.6.2 REALISATION DE MELANGES A L'ECHELLE NANOMETRIQUE : UNE NOUVELLE STRATEGIE D'ELABORATION

Position du problème

Comme l'on vient de le souligner, les matériaux obtenus par la technique classique sont de types micro-structurés et il est connu que cette échelle de structuration ne permet pas d'atteindre les propriétés d'usage optimales du matériau.

Une nouvelle méthode d'élaboration a donc été proposée par notre équipe. *L'originalité de la démarche proposée réside dans la synthèse in situ et contrôlée de l'une des phases, en l'occurrence la matrice, et du compatibilisant durant le processus de mélange.* Le mécanisme de formation de la morphologie est alors complètement différent de celui décrit précédemment et permet d'obtenir une dispersion à l'échelle nanométrique. *Les deux phases du matériau étant alors liées de manière plus intime et avec un degré de mélange plus élevé que dans le cas précédent, le résultat attendu est une amélioration très nette des propriétés des matériaux obtenus.* Afin de valider cette démarche, une étude a été réalisée plus particulièrement sur l'élaboration des matériaux nanostructurés à base de polyamide et d'élastomère. Elle s'est inscrite dans le cadre plus général d'un projet intitulé « Génie des produits : conception intégrée de nouveaux matériaux et produits formulés » et financé par le Contrat Plan Etat Région Projet 2001-2008. *L'ensemble des résultats obtenus figure dans la thèse de R. Rached soutenue le 11 septembre 2005. Nous donnons ici les principales lignes de la démarche suivie.*

Mise au point du procédé

Le principe de cette synthèse repose sur l'élaboration simultanée, par voie anionique, de la matrice thermoplastique (PA12) et du compatibilisant (un copolymère bloc PA-PDMS), en présence de polydiméthylsiloxane (PDMS). Pour parvenir à ce résultat, il fallu, d'une part, mettre au point la chimie de ces deux synthèses et, d'autre part, étudier leurs cinétiques respectives.

Pour la synthèse du PA12, le principal problème résidait dans le choix d'un système catalytique ne dégradant l'élastomère. Le problème a été résolu par l'utilisation d'hydrure de sodium et de bisméthoxyéthoxy aluminium caprolactame comme catalyseur et de (4,4' diphényl méthane) dicarbamyl dicaprolactame comme activateur. Pour la synthèse du compatibilisant, un macroactivateur a été mis au point. Il est constitué d'une chaîne de l'élastomère utilisé (un silanol) dont les extrémités ont été fonctionnalisées par des diisocyanates. Ainsi, la polymérisation anionique du lactame se développant à partir des sites actifs du macroactivateur a abouti à la formation *in-situ* d'un copolymère tribloc PA12-*b*-PDMS-*b*-PA12. Ce dernier joue le rôle de compatibilisant, la chaîne PDMS centrale et les chaînes PA 12 latérales étant respectivement compatibles avec la phase PDMS et la phase PA 12 (fig. 4.26).

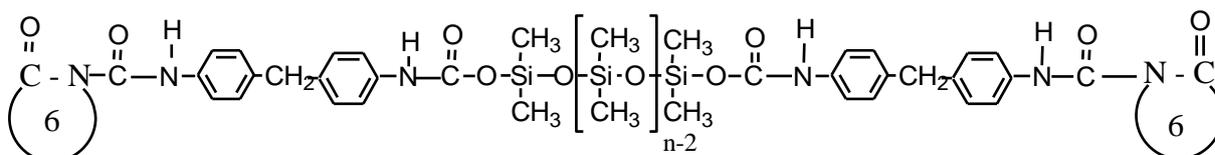


Figure 4.26- Copolymère tribloc à unité centrale PDMS et à extrémités polyamide12

Pour qu'une dispersion très fine soit obtenue, il faut que la vitesse de formation du copolymère soit au moins aussi rapide que celle de la matrice, de telle sorte que la morphologie puisse être stabilisée dès le début de la formation de la matrice. Une étude cinétique a donc été menée aboutissant à un modèle de tendance capable de prédire avec suffisamment de précision l'évolution de la formation de la matrice et du compatibilisant en fonction du temps. Il a été observé que même si la réactivité du macroactivateur est plus faible que celle de l'activateur, une réaction d'addition des deux activateurs très bénéfique pour la compatibilisation se produise. Cette addition a conduit à la formation d'un nombre important de macromolécules qui sont à la fois compatibles avec la phase PA et la phase PDMS, et stabilisant ainsi efficacement l'interface entre les deux phases.

Ces résultats ont par la suite permis de proposer un procédé d'élaboration en continu par extrusion réactive des matériaux comportant deux étapes.

Le mélange, constitué initialement par le monomère (le lauryllactame), l'élastomère (PDMS), le macroactivateur et l'activateur, est d'abord placé dans une cuve agitée portée à une température supérieure à la température de fusion du monomère. Ce mélange est ensuite introduit, en même temps que le catalyseur, dans une extrudeuse baxis contrarotative, à une température de fourreau adaptée. De cette manière, le mélange initial des constituants n'est

donc plus réalisé comme dans la méthode classique. La croissance de la matrice et la formation *in situ* à l'interface de deux phases au sein de l'extrudeuse a permis de stabiliser rapidement et efficacement la dispersion de l'élastomère à l'échelle nanométrique.

Caractérisation des matériaux nanostructurés

L'analyse par microscopie électronique à balayage des mélanges réalisés a permis d'observer la réelle efficacité de la stratégie de compatibilisation utilisée. En effet, l'analyse quantitative d'images montre qu'on passe d'une séparation macroscopique pour les mélanges PA12/PDMS non compatibilisés, à un diamètre moyen en nombre compris entre 50 à 300 nanomètres pour la majorité des mélanges compatibilisés comme le montre la figure 4.27

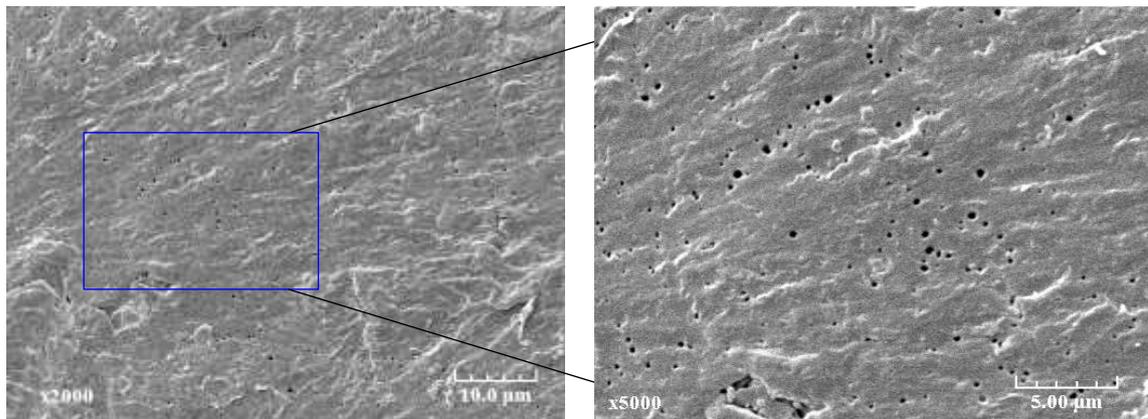


Figure 4.27 - Coupe de matériaux nanostructurés PA-PDMS obtenus par extrusion

L'analyse des images a permis de quantifier la distribution des nodules. La courbe de la distribution en nombre des tailles des nodules de ce même échantillon (figure 4.28) est très étroite : 80% des particules ont un diamètre compris entre 50 et 200 nm. Le diamètre moyen de l'ensemble des nodules est égal à 174 nm.

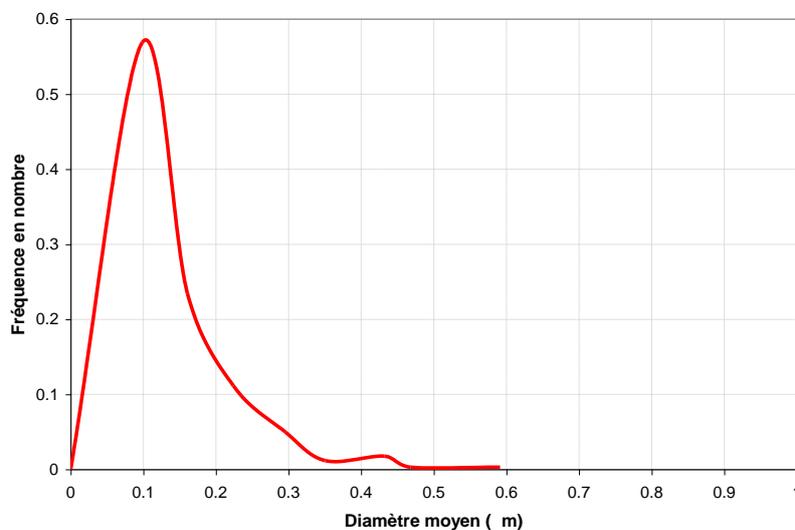


Figure 4.28 - Distribution en nombre des nodules d'élastomère

L'analyse thermomécanique (DMTA) a mis en évidence la coexistence des transitions caractéristiques du PDMS et du PA12 au sein des mélanges, à des températures très proches de celles des composés purs, ce qui démontre la séparation de phase entre les deux polymères a bien eu lieu. D'autre part, les courbes DSC ont montré que la température de fusion ainsi que la cristallinité de la matrice et du PDMS sont influencées par la fraction de la phase dispersée. Le comportement mécanique de ces mélanges a également été étudié et l'on a pu constater une augmentation importante de l'énergie de choc lorsque la morphologie de ces derniers est plus fine. Parallèlement à cette augmentation de la résilience, le module d'Young des mélanges diminue fortement après incorporation de la phase PDMS. Cette diminution du module peut être contrôlée en ajustant le rapport entre le PDMS libre et macroactivateur. ***Il est donc possible de trouver un compromis entre une résilience élevée et une résistance acceptable du matériau.***

Optimisation multicritère des matériaux

Dans un premier temps, une modélisation a été effectuée afin d'établir les relations entre les propriétés des matériaux (morphologie, conversion, température de fusion, énergie de choc et module d'Young) et les conditions opératoires du procédé d'élaboration des matériaux (vitesse de rotation des vis, débit total d'alimentation du mélange, masse molaire moyenne en nombre et concentration du PDMS utilisé).

La structure des modèles choisis a été celle de polynômes du second ordre. Les résultats obtenus pour chaque propriété ont été très satisfaisants. A titre d'exemple, nous donnons ici les résultats relatifs au diamètre moyen en nombre des nodules d'élastomère dispersés dans la matrice de polyamide. Le modèle suit la relation suivante :

$$D_n = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i x_i + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^4 a_{i+10} x_i^2 + e \quad \text{avec } n = 2 + j + \text{Max}(i, 2i - 3) \quad \text{Eq.4-9}$$

où x_1 , x_2 , x_3 et x_4 sont les variables opératoires correspondant respectivement à N (vitesse des vis), F (pourcentage massique du PDMS), Q (débit d'alimentation) et M_n (masse molaire du PDMS).

Après réduction du modèle, les coefficients ainsi que leurs domaines de confiance ont été déterminés et sont donnés dans le tableau suivant.

Coefficient	Valeur	Ecart-type	Minimum	Maximum
a_0	0.1698	0.0157	0.1391	0.2005
a_2	-0.1753	0.0645	-0.3018	-0.0489
a_7	-0.0426	0.0230	-0.0876	0.0024
a_8	0.1058	0.0424	0.0228	0.1888
a_{10}	-0.0746	0.0333	-0.1399	-0.0093
a_{12}	0.2545	0.0587	0.1395	0.3694
a_{13}	0.0995	0.0304	0.0399	0.1591

Tableau 4.8 - Valeur, écart-type et domaine de confiance des coefficients du modèle réduit

La figure 4.29 montre que la concordance entre les valeurs calculées par le modèle et les valeurs expérimentales est satisfaisante.

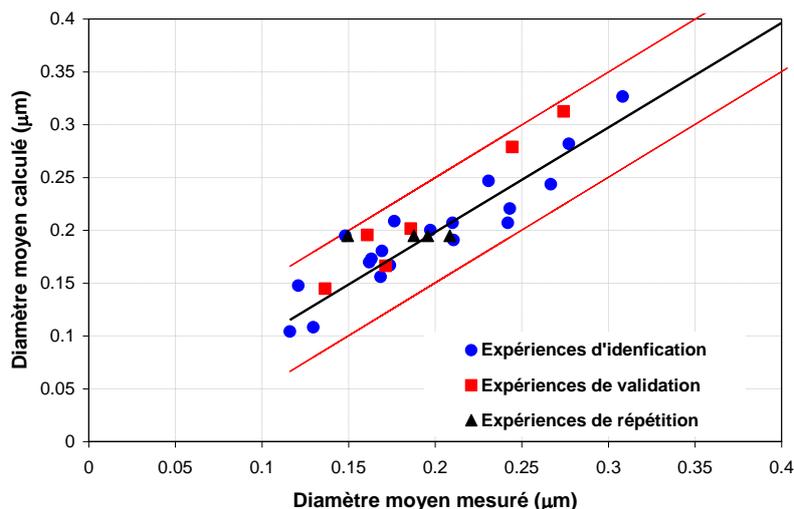


Figure 4.29 - Diamètres moyens des nodules : Comparaison entre les valeurs simulées et celles issues de l'expérience.

Une fois l'étape de modélisation réalisée, l'optimisation multicritère, au sens de Pareto, a été effectuée selon une démarche similaire à celle utilisée dans le cas de l'élaboration des polyuréthanes. L'objectif était d'obtenir les conditions opératoires optimisant les critères suivants :

- X , conversion du monomère (*à maximiser*),
- D_n , diamètre moyen des particules (*à minimiser*),
- T_f , température de fusion du polyamide synthétisé (*à maximiser*),
- E , module d'Young (*à maximiser*),
- E_{choc} , énergie de choc (*à maximiser*).

A l'aide d'un algorithme évolutionnaire, un ensemble de compromis (*ou zone de Pareto*) a été déterminé. La figure 4.30 donne un exemple de projection de cette zone dans le domaine des conditions opératoires. La zone de Pareto obtenue a été très grande, constituant pratiquement, pour la vitesse de rotation des vis, tout l'espace de recherche. En revanche, elle était plus fine et concentrée pour les autres conditions opératoires.

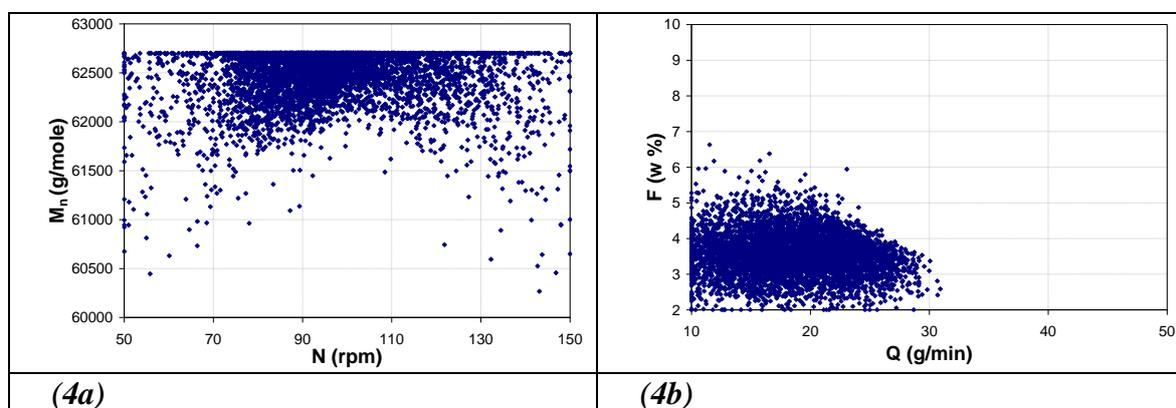


Figure 4.30 - Zone de Pareto :

(4a) : masse molaire du PDMS en fonction de la vitesse de rotation des vis

(4b) : fraction massique du PDMS en fonction du débit massique d'alimentation

La figure 4.31 donne des exemples de projections des *fronts de Pareto* dans le domaine des propriétés finales du mélange PA12/PDMS. Tous les critères étant à maximiser sauf le diamètre des particules, on a constaté que pour chaque projection les maxima des deux critères correspondants ont pu être atteints sauf sur les figures (5a) et (5c) où le minimum du diamètre moyen était recherché.

Il a été impossible d'atteindre simultanément le maximum absolu de chacun des critères. Les projections ont montré uniquement la possibilité de maximiser suivant deux critères mais ne rendaient pas compte de l'impossibilité de la maximisation simultanée des quatre critères et la minimisation du diamètre moyen. Ce fait a été constaté lors de la procédure de classement car si le minimum (ou le maximum) absolu aurait pu être atteint pour tous les critères simultanément, la solution aurait été obligatoirement la meilleure du classement.

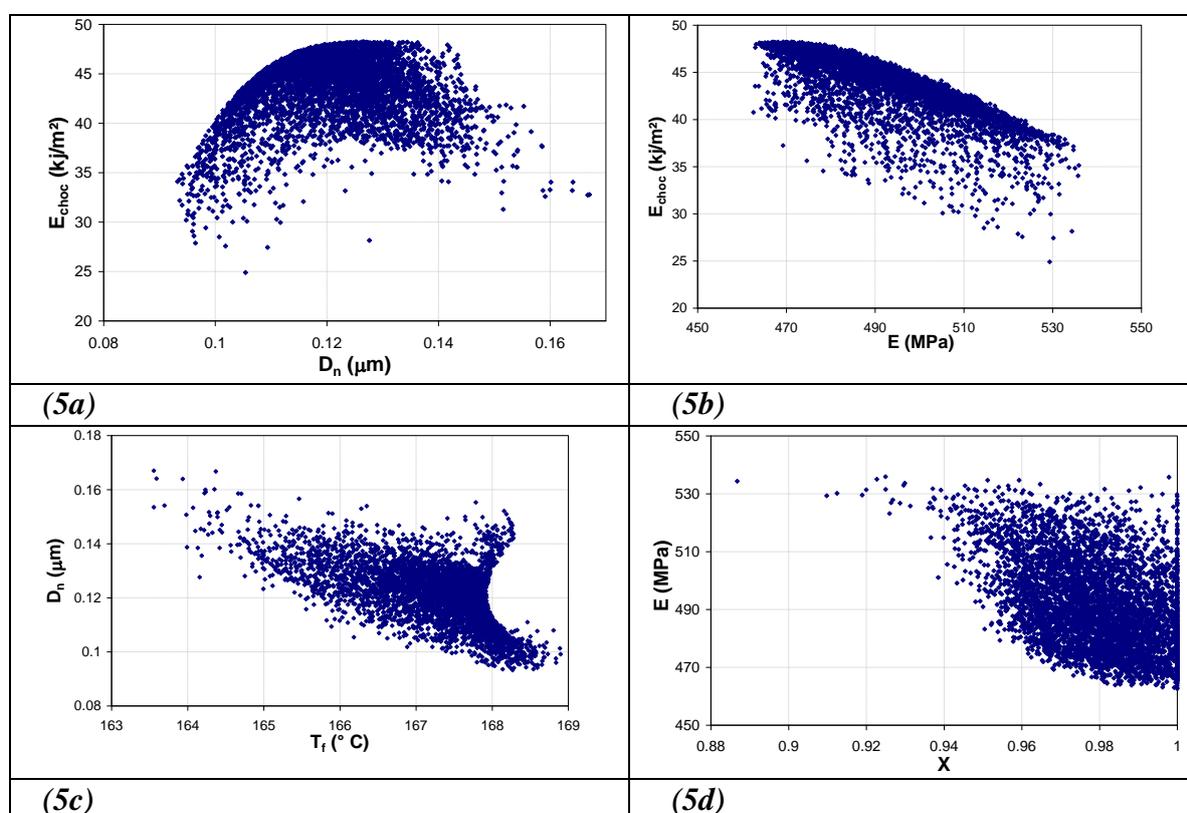


Figure 4.31 - Front de Pareto :

- (5a): énergie de choc du mélange en fonction du diamètre moyen des particules
- (5b): énergie de choc du mélange en fonction du module d'Young
- (5c): diamètre moyen des nodules en fonction de la température de fusion de la matrice
- (5d): module d'Young en fonction du taux de conversion du lauryllactame

Lors de la détermination de la zone de Pareto, aucune préférence vis à vis de ces solutions n'a été envisagée. Cependant, il a été nécessaire de formuler un choix final permettant d'isoler une meilleure solution. La méthode choisie ici pour réaliser le classement de l'ensemble des compromis a été la méthode des bilans de flux faisant intervenir les préférences du décideur à travers le choix de seuils de préférence et d'indifférence.

Les poids et seuils du modèle sont présentés dans le tableau 4.9. Les valeurs correspondent à un choix particulier, l'accent étant mis ici sur le diamètre moyen des particules et sur l'énergie de choc en ce qui concerne les poids. Ces poids élevés soulignent la prépondérance de ces critères pour obtenir un matériau de taille de particules le plus faible possible avec l'énergie de choc la plus élevée.

<i>Critère</i>	T_f	D_n	X	E_{cho}^c	E
<i>Poids</i>	0.1 0	0.3 0	0.15	0.30	0.15
<i>Seuil d'indifférence</i>	0.5	0.0 05	0.005	2	5
<i>Seuil de préférence</i>	1	0.0 1	0.01	5	20
<i>Seuil de veto</i>	2.6	0.0 3	0.03	10	40

Tableau 4.9- Poids et seuils d'indifférence, de préférence et de veto pour chaque critère

Un exemple de visualisation des résultats est présenté sur les figures 4.32 (zone de Pareto) et 4.33 (front de Pareto). Sur chaque figure sont représentées les 5000 solutions initiales et les 20% meilleures solutions obtenues à partir des paramètres présentés dans le tableau 4.9. La meilleure et la plus mauvaise solution sont représentées chaque fois respectivement par un triangle et carré rouges.

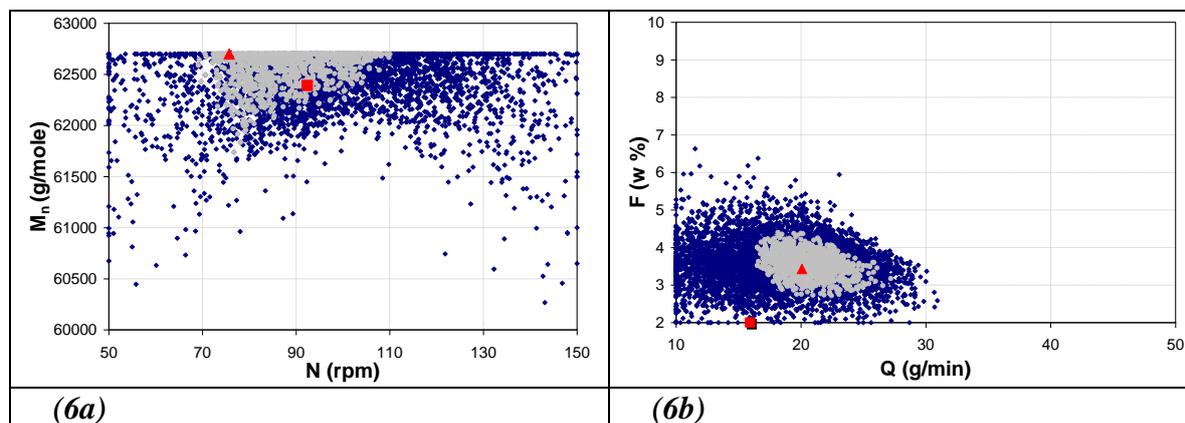


Figure 4.32 - Classement de la zone de Pareto :

(6a) : masse molaire moyenne en nombre du PDMS en fonction de la vitesse de rotation des vis

(6b) : fraction massique du PDMS en fonction du débit massique d'alimentation.

(\bullet) : 20 % meilleures, (\blacktriangle) : meilleure et (\blacksquare) : plus mauvaise solutions de la zone de Pareto obtenue

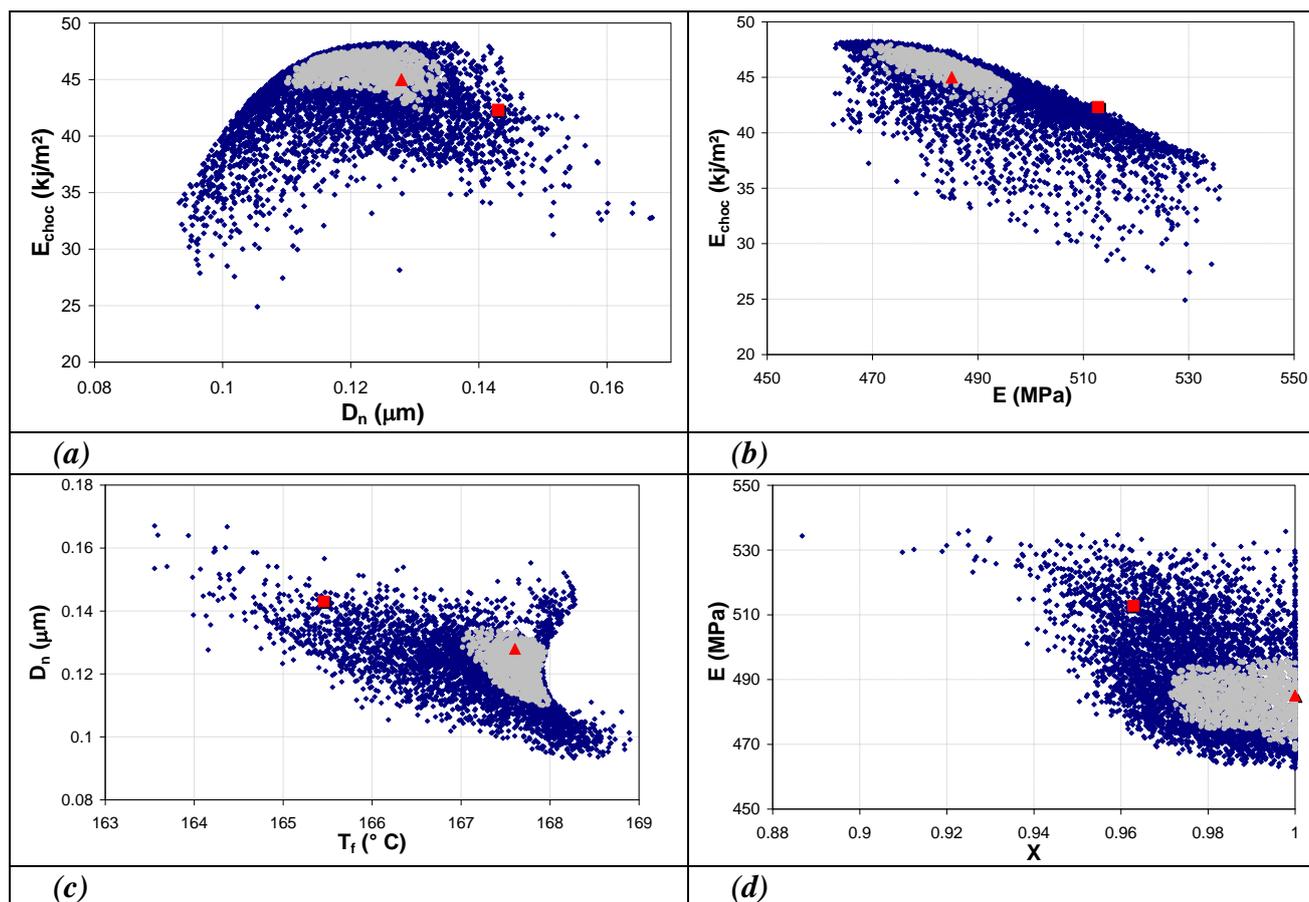


Figure 4.33. *Front de Pareto :*

(a) : énergie de choc du mélange en fonction du diamètre moyen des particules

(b) : énergie de choc du mélange en fonction du module d'Young

(c) : diamètre moyen des particules en fonction de la température de fusion de la matrice

(d) : module d'Young en fonction du taux de conversion du lauryllactame

(●) : (20 % meilleures, (▲) : meilleure et (▼) : plus mauvaise solutions de la zone de Pareto

En conclusion, compte tenu des préférences caractérisées du tableau 4.9, les valeurs des conditions opératoires et des critères correspondants à la meilleure solution sont présentées dans le tableau 4.10.

	Conditions opératoires				Critères				
	N (rpm)	F (% w)	Q (g/min)	Mn (g/mole)	T_f (°c)	D_n (nm)	X (-)	E_{choc} (kJ/m ²)	E (MPa)
Meilleure	75.7	3.43	20.1	62700	167.6	128	1	45	485
Plus mauvaise	92.4	2	15.92	62390	165.45	143	0.96	42.3	512.8

Tableau 4.10. *Conditions opératoires et valeurs des critères correspondant à la meilleure et à la plus mauvaise solutions.*

4.6.2 CONCLUSION

L'optimisation multicritère couplée à l'aide à la décision a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir par le procédé d'extrusion réactive des matériaux nanostructurés présentant des propriétés de résistance aux chocs élevées ($E_{choc} = 45 \text{ kJ/m}^2$), les conditions opératoires d'extrusion étant déterminées avec précision.

Jusqu'à présent les matériaux nanostructurés ont été élaborés à une petite échelle dans une extrudeuse baxis contrarotative. Néanmoins ces premiers résultats ont d'ores et déjà permis le dépôt d'un brevet (cf. §1.4.3). Ils ont, par ailleurs, fait l'objet de deux publications et de trois communications (cf. §1.4.1 et 1.4.4).

La poursuite des recherches sur ce sujet devrait aboutir à la réalisation à plus grande échelle de la production de ces matériaux ainsi qu'à la diversification des élastomères utilisés pour la phase dispersée.

CONCLUSIONS

Dans le cadre du *développement de matériaux innovants à base de polymères, le Génie des Procédés d'élaboration et de transformation des polymères a un rôle majeur à jouer*. En effet, des propriétés originales pour les matériaux peuvent résulter de leur formulation (choix judicieux de la nature des constituants et de leurs proportions) comme de leur architecture (nanostructures et microstructures contrôlées), cette dernière étant directement liée aux conditions opératoires du procédé d'élaboration. Grâce à une approche systémique mettant en jeu une boucle rétroactive au niveau des relations procédé/structure/propriétés, il est possible aujourd'hui d'atteindre les performances et la qualité recherchées pour ces nouveaux matériaux. C'est dans ce cadre que se déroulent mes recherches qui ont conduit à quelques des résultats prometteurs aussi bien dans le domaine *des procédés de polymérisation en milieu dispersé* que dans celui *des procédés d'extrusion réactive*.

En résumé, mes activités de recherches m'ont permis de réaliser à ce jour :

- 1 mémoire de thèse (§1.3.1),
- 14 publications (§1.4.1),
- 1 chapitre de livre (§1.4.2),
- 33 communications (§1.4.4 et §1.4.5),
- 1 brevet d'invention (§1.4.3),
- 19 rapport de contrat (§1.4.6).

Depuis 1991, j'ai encadré et codirigé (§1.7) :

- 19 DEA,
- 7 doctorants,
- 1 post-doctorant,
- 1 ingénieur d'étude.

Parallèlement, j'ai participé :

à 4 jury de thèse en qualité d'examineur.

Pendant cette même période, j'ai participé à plusieurs travaux de recherches dans le cadre des contrats de recherche présentés dans le tableau suivant :

Contrat	Chercheur	Partenaire	Responsable(s)	Dates
Thèse	M.Mercier	ATOCHEM	F.Pla/G.H. Hu	01/10/98-30/09/02
Thèse	O.Piernot	SOLVAY	F.Pla/G.H. Hu	01/10/99-30/09/02
Post-doctorat	F.Eschenröder	ATOCHEM	F.Pla/S.Hoppe	01/12/98-31/11/00
Projet Innovation	S.Grigis	ANVAR	F.Pla	31/03/98-28/02/01
Thèse	R.Rached	Région Lorraine	F.Pla/S.Hoppe	01/10/02-30/09/05
Thèse	M.Nobelen	Total Petrochemicals	F.Pla/S.Hoppe	1/10/02-30/09/05
Thèse	T.Bastien	Ministère de l'Industrie	F.Pla	1/10/02-30/09/05
Thèse	G.Kanaan	Dow Europe	F.Pla/S.Hoppe	01/10/03-30/09/06

Mes recherches ayant un caractère interdisciplinaire important, j'ai établi des collaborations avec :

- **des laboratoires académiques,**
 - **français**
 - Département Polymères (UMR 7165) de l'ECPM à Strasbourg,
 - Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA, UMR) à Nancy,
 - Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (UMR 7568) à Nancy
 - Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR 7555) à Nancy
 - **étrangers**
 - Laboratoire de Génie Chimique de l'Université d'Ottawa (Canada)
 - Organisation pour la Recherche Scientifique Appliquée (TNO, Pays-bas)
- **et des centres de recherche industriels**
 - **de différentes sociétés internationales**
 - Total, Dow Europe, Solvay, Carbone Lorraine, Degussa, Siemens*
 - **régionales**
 - MS Techniques*

Par ailleurs, je suis membre:

- depuis 1998, du groupe « Polymer Reaction Engineering » de la Fédération Européenne de Génie Chimique
- depuis 2001, du bureau du Groupement Français des Polymères (GFP Section Grand Est)
- depuis 2004, de la Commission de spécialistes (62^{ème} section)

Enfin, l'appréciation de la communauté scientifique sur la qualité de mes travaux de recherche s'est manifestée comme suit :

- **Lauréate du prix de DEA** *du Groupement Français des Polymères (01/11/90)*
- **Lauréate du prix annuel** *de la Société Industrielle de l'Est (20/10/2000)*
- **Co-organisatrice** *des congrès, colloques et working party suivants :*
 - 8^{ème} Congrès Francophone de Génie des Procédés Nancy, (Organisation de l'événement « Planète Jeunes » destiné aux doctorants)
 - 4^{ème} Colloque Franco-Québécois, Nancy
 - Working Party (WP) « Polymer Reaction Engineering » de la Fédération Européenne de Génie Chimique (Organisation de 5 réunions, de 1998 à 2002, avec le Pr PLA, Chairman de la WP)
- **Invitation dans des universités étrangères** *(Canada)*
 - 1 séjour d'une semaine en septembre 2000 au Centre de Recherche sur l'Aide à l'Evaluation et à la Décision dans les Organisations (CRAEDO, Université de Laval, Québec).
 - 1 séjour de 2 semaines en septembre 2002 au département de Génie Chimique de l'université d'Ottawa (Ontario) au sein de l'équipe du Professeur J.Thibault

PERSPECTIVES

Mes perspectives de recherche s'inscrivent dans la continuité des études réalisées, d'une part dans le domaine des procédés de polymérisation en milieu dispersé et d'autre part dans celui des procédés d'extrusion réactive.

Procédés de polymérisation en milieu dispersé

Dans ce domaine, mes perspectives de recherche viseront, dans un premier à temps, à compléter les connaissances de l'équipe sur la polymérisation radicalaire en émulsion.

Processus de nucléation

Ainsi, nous étudierons de manière plus approfondie les processus de nucléation des particules de latex, qui sont encore mal connus à l'heure actuelle. Or, ce sont eux qui déterminent le nombre et la taille initiales des particules. D'un point de vue expérimental, la mesure des tailles de particules nucléées peut s'effectuer en utilisant un appareil d'analyse basé sur une technique de fractionnement stérique par couplage Flux-Force (en anglais: "Flow Field-Flow Fractionation" ou FFFF). A terme, il sera alors possible d'intégrer dans les modèles de polymérisation en émulsion l'évolution, durant la polymérisation, de la distribution des tailles de particules. La prédiction de la structure des particules de latex en sera ainsi nettement améliorée.

Relations propriétés -structure

Par ailleurs, j'envisage de poursuivre l'effort important déjà réalisé sur l'étude des relations entre les paramètres structuraux des latex et leurs propriétés qu'elles soient physico-chimiques ou d'usages. Si l'on considère le cas de l'utilisation des latex dans le domaine des peintures, une meilleure connaissance des processus de filmification et de la qualité des films obtenus devrait permettre d'affiner les modèles déjà développés au laboratoire. Les relations entre les caractéristiques du latex et les propriétés d'usage comme, par exemple, la résistance à l'abrasion des peintures seront alors établies de façon plus précise.

Intensification des procédés de polymérisation en émulsion

Toujours dans le domaine des polymérisations en milieux dispersés, je souhaite également étudier les possibilités d'intensification de ces procédés à travers le développement de la polymérisation en miniémulsion. L'idée consiste à mettre en contact les réactifs directement au sein de gouttes liquides de taille nanométrique qui jouent alors le rôle de nano-réacteurs. En plus du changement d'échelle observé au niveau des particules, la différence avec les émulsions classiques se situe dans l'absence de transfert de monomère entre les gouttelettes réservoirs et les particules en croissance. Dès l'instant initial, la polymérisation se déroule donc de manière parallèle dans un très grand nombre de nano- compartiments (entre 10^{18} et 10^{20}) séparés les uns des autres par une phase continue, ce qui permet de former des particules de polymère identiques en taille aux gouttelettes de monomère dont elles sont issues. La taille des particules finales étant très faible, le contrôle des transferts de chaleur notamment pour des réactions très exothermiques est donc amélioré. Par ailleurs, la formulation appropriée

d'une miniémulsion permet de supprimer la coalescence et le mûrissement d'Ostwald, principales sources d'instabilité de latex.

Depuis février 2002, les recherches sur les miniémulsions se sont concrétisées à travers la mise en place d'un projet Européen, IMPULSE (Integrated Multiscale Process Units with Locally Structured Elements), dont l'ambition est l'intégration de composants micro-structurés dans les systèmes de macro-production. Dans ce cadre, je participe avec mon équipe aux travaux recherches concernant les procédés de polymérisation en mini-émulsions. Dans ce cas, l'un des enjeux est de parvenir à générer de manière continue les nanoparticules initiales contenant les réactifs. En effet, à l'heure actuelle, l'émulsification initiale est obtenue à l'aide d'une sonde à ultrasons. Il faudra donc dans un premier temps concevoir et mettre au point un système microstructuré permettant d'obtenir des nano-gouttelettes à partir de l'écoulement de fluides sous cisaillement. Par ailleurs, un microsystème unique ne permettant généralement pas de traiter un débit de fluide typique d'un procédé de production, il faudra également concevoir et réaliser des procédés macroscopiques permettant d'exploiter, par un système fluide multi-échelle, plusieurs microsystèmes performants opérant en réseau.

Finalement, le bénéfice attendu de l'utilisation de tels systèmes microstructurés pour la production en continu de latex est la diminution de la quantité de solvant utilisé, un meilleur contrôle de la structure des macromolécules et notamment de leurs masses molaires ainsi que l'amélioration de la pureté du latex obtenu.

Procédés d'extrusion

Dans le domaine des procédés d'extrusion et d'extrusion réactive, mon objectif est de poursuivre les études déjà engagées sur la structuration et la stabilisation de matériaux multiphasés. Un certain nombre de projets, qui vont être détaillés dans les paragraphes suivants sont déjà en cours mais je souhaite également développer de nouvelles voies de recherches notamment dans le domaine des matériaux nanostructurés.

Elaboration de mélanges de polymères

Dans le domaine de l'extrusion, une part importante de mon activité de recherche a été consacrée à l'étude des mélanges de polymères immiscibles et de leur compatibilisation. Jusqu'à présent, les systèmes concernés étaient des mélanges modèles classiquement rencontrés dans la littérature. *Aujourd'hui, la recherche sur les mélanges est étendue à des polymères miscibles ou immiscibles mais présentant une différence de viscosité très importante. Je présenterai ici deux exemples d'études qui sont actuellement en cours de développement sur ce sujet.*

Le premier exemple concerne la mise au point de copolymères polyols (CPP) utilisés dans la synthèse de mousses de polyuréthannes. Les CPP étudiés dans notre laboratoire sont constitués de particules de polystyrène dispersées et stabilisées dans un polyéther polyol. La présence de particules rigides de polystyrène au sein du polyol permet un renforcement ultérieur notable des mousses de polyuréthannes. *La difficulté du procédé réside ici dans la très forte différence de viscosité des deux constituant du CPP, le polyol étant liquide et le polystyrène fortement visqueux aux températures de mélange considérées.* L'enjeu est donc

de réussir à trouver les conditions opératoires permettant, d'une part, la dispersion du polystyrène dans le polyol et, d'autre part, la stabilisation du mélange réalisé.

Les recherches de ces deux dernières années sur les CPP ont déjà abouti à la mise au point d'un stabilisant spécifique des particules de polystyrène dans le polyol et des études préliminaires menées en réacteur fermé ont permis de déterminer les proportions optimales des différents constituants des CPP. Les premières expériences de production de CPP en continu sont en cours. Le procédé repose le fonctionnement en tandem de deux extrudeuses, (une extrudeuse monovis et une extrudeuse bavis corotative) et de deux réacteurs permettant l'alimentation en polyol et en stabilisant. L'objectif aujourd'hui est de parvenir à déterminer les conditions opératoires optimales du procédé pour, notamment, assurer une dispersion efficace du polystyrène fondu dans le polyol. Le couplage de l'extrudeuse bavis à un homogénéiseur-disperseur générant de très fort taux de cisaillement est également envisagé. Il devrait permettre de réduire de façon significative la taille de la dispersion. D'un point de vue théorique, l'un des enjeux de la recherche dans ce domaine sera de caractériser l'hydrodynamique des écoulements dans les différents appareils considérés (extrudeuses et homogénéiseur-disperseur) et de déterminer les mécanismes de dispersion des constituants du mélange dans toute la gamme de taux de cisaillement rencontrés.

Le deuxième exemple de mélange de polymères de viscosité très différente concerne, contrairement au cas précédent, des polymères miscibles. C'est le cas, en particulier, des polyoléfines présentant une distribution bimodale des masses molaires. Ces dernières sont particulièrement intéressantes car elles combinent, d'une part, les propriétés mécaniques supérieures des fractions de hautes masses molaires avec, d'autre part, la bonne aptitude à l'extrusion des fractions de basses masses molaires. Cependant, cette technologie des résines bimodales présente un inconvénient. En effet, même si ces résines sont produites dans des réacteurs couplés (mélanges chimiques), *la fraction de hautes masses molaires n'est pas dispersée de manière homogène dans le produit à la sortie des réacteurs.* Plus le caractère bimodal du matériau est marqué, plus la difficulté pour l'homogénéiser est grande et les procédés classiques d'extrusion ne sont alors plus assez performants. Le problème provient ici, comme dans le cas précédent, de la grande différence de viscosité entre les deux fractions : le mélange de polymères ayant des masses molaires très différentes est régi par la thermodynamique et la rhéologie et, cela, même s'ils sont parfaitement compatibles. Réduire la différence de viscosité des deux fractions molaires polymère par l'adjonction d'un solvant approprié agissant comme plastifiant pourrait solutionner le problème. Malheureusement, les solvants efficaces, classiquement utilisés dans l'industrie, sont très difficiles à éliminer du produit après extrusion et leurs résidus affectent de manière permanente les propriétés finales du produit. *L'idée développée ici est d'utiliser comme solvant un fluide supercritique pour réaliser l'homogénéisation des polyoléfines bimodales. Par dépressurisation, ce fluide pourra être ensuite facilement extrait. Dans cette optique, le CO₂ supercritique déjà utilisé dans notre laboratoire pour le greffage radicalaire du polypropylène semble être un bon candidat.*

Les travaux déjà effectués sur ce sujet ont été consacrés à l'étude de l'influence des conditions opératoires d'extrusion sur la dispersion des polyéthylènes bimodaux. Cette dernière a pu être réalisée grâce à la mise au point d'une technique de caractérisation de l'état des mélanges de polyoléfines par analyse quantitative d'images.

Par ailleurs, une étude expérimentale et la modélisation du comportement rhéologique du système polyéthylène/CO₂ supercritique ont été entreprises afin de mieux comprendre le rôle du CO₂ supercritique sur l'évolution de la viscosité des polyoléfines.

L'objectif actuel est de parvenir à une modélisation des propriétés morphologiques des extrudats afin de déterminer les conditions opératoires optimales d'extrusion dans les plages de variations des conditions opératoires étudiées. Les efforts sont également portés sur le gain apporté par l'utilisation d'un mélangeur statique fixé à la sortie de l'extrudeuse et qui a pour but d'augmenter le temps de séjour du système PE/CO₂ et d'optimiser la dissolution du CO₂ dans le polymère.

Elaboration de matériaux multiphasés et nanostructurés

Pour finir et comme je l'ai annoncé précédemment, les recherches sur les matériaux nanostructurés continueront d'être développées. Les premiers résultats sur les matériaux à base de polyamide 12 et d'élastomère étant très prometteurs, j'envisage d'utiliser comme précurseur de la matrice d'autre monomère comme le caprolactame. Il serait ainsi possible de modifier certaines propriétés d'usage du nylon 6.

Par ailleurs, l'un de mes objectifs dans les prochaines années est d'étendre les études sur les nanomatériaux aux nanocomposites. Bien que ces derniers aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants, matrice ou renfort, et dans le fait que certaines propriétés n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts micrométriques ont montré en effet certaines de leurs limites. Leur propriété résultent le plus souvent de compromis : l'amélioration de la résistance se fait, par exemple, au détriment de la plasticité. Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à inclusions micrométriques comme :

- une amélioration significatives des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductibilité du matériau car la faible dimensions des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes,

- l'obtention de diverses propriétés (conductivité thermique ou électrique,...) grâce à la formation d'un réseau percolant et ceci pour de très faibles concentrations d'inclusions nanométriques.

Les charges nanométriques, qu'elles soient formées ex-situ ou in-situ lors de l'élaboration du nanocomposite, ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieures à 100 nm et peuvent être classées en fonction de leur géométrie et notamment de leur facteur de forme. On distingue ainsi les nanoparticules dont le facteur de forme est proche de un (par exemple les nanosphères), les nanotubes qui ont un diamètre inférieur à 100 nm et qui ont un rapport longueur/diamètre d'au moins 100 et enfin les nanoparticules constituées d'un assemblages de plaques, lamelles ou feuillettes formant des couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme dans les deux autres dimensions d'au moins 25. C'est à ses deux dernières catégories de nanoparticules que je m'intéresserai plus particulièrement.

Concernant, les nanoparticules de type lamellaires, le premier projet que je proposerai vise la mise en place d'une stratégie originale pour générer des nanocomposites

à base de polymères dont la phase dispersée sera différente de celles actuellement utilisées comme les particules d'argile. L'argile la plus courante pour la production de nanocomposites est de type montmorillonite. Elle est commercialisée sous forme d'agglomérats millimétriques-micrométriques de lamelles structurées en sandwichs (structure de type mille feuilles) avec une épaisseur et une longueur moyennes de l'ordre de 0.9 à 1nm et 100 à 1000nm, respectivement. Aujourd'hui, la fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

- Tout d'abord, une étape de modification des lamelles d'argile généralement hydrophiles est nécessaire pour les rendre compatibles avec les polymères. Une altération de la polarité de l'argile est obtenue par échange de cations dans l'espace entre deux couches : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les lamelles augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile.
- Cette étape est suivie d'une exfoliation qui consiste à disperser les lamelles unitaires au sein de la matrice, ce qui est généralement obtenu par cisaillement à l'état fondu par des procédés de mise en œuvre des polymères tels que l'extrusion. Dans ce cas, les chaînes macromoléculaires s'insèrent dans le réseau lamellaire selon un mécanisme complexe de type diffusion-cisaillement. Une exfoliation partielle ou totale peut être ainsi obtenue par cisaillement intense d'un milieu hautement visqueux.

Grâce à leur facteur de forme très élevé (>500), des fractions volumiques de particules inorganiques aussi basses que 2 à 3% suffisent pour engendrer un réseau de particules percolant, conférant au nanocomposite résultant des propriétés mécaniques comparables à celles des composites classiques chargés par 30 à 50% de fibres de verre, et ce, sans altérer grandement la densité et la transparence de la matrice. Cependant, un des inconvénients de leur fabrication de ces nanocomposites réside dans la nécessité d'une étape de prétraitement de l'argile. En effet, une chimie sophistiquée est nécessaire pour modifier l'état de surface des lamelles. Cette chimie est à ce jour à l'état exploratoire et nécessite des moyens lourds et onéreux. ***L'idée du projet est donc de remplacer l'argile par des nanoparticules obtenues par délamination de phase lamellaires hybrides organique/inorganique dont la composition chimique pourra être variée à volonté soit en changeant la nature de la phase inorganique soit en la fonctionnalisant.***

En effet, il existe toute une branche de la science des matériaux où la modification de l'état de surface de nanoparticules inorganiques autres que l'argile a été largement démontrée. Dans le domaine de la catalyse, des particules ont été obtenues par auto-assemblage d'un précurseur d'une phase inorganique et d'un surfactant, produisant un solide mixte aux propriétés surprenantes. A titre d'exemple, les matériaux de la famille M41S ont des phases inorganiques constituées de silice ou de silice-alumine et des phases inorganiques constituées de surfactants tels que le CETAC ($C_{16}H_{33}NH_3^+Cl^-$). Cette famille comporte trois membres : la MCM-41 hexagonale, la MCM-48 cubique et la MCM-50 lamellaire. Tous les systèmes précurseurs inorganiques/surfactants déjà étudiés conduisent à trois types d'organisation, les phases lamellaires étant les plus fréquentes.

Les phases MCM-41 et MCM-48 sont considérées comme les plus intéressantes puisque par calcination ou par échange ionique on peut en extraire le surfactant et obtenir des matériaux mésoporeux inédits constitués d'un arrangement stéréorégulier de mésopores de

diamètres monodispersés et de parois d'épaisseur uniforme et qui présentent des surfaces spécifiques très élevées ((jusqu'à 1500 m²/g).

Les phases lamellaires qui représentent cependant des nanomatériaux originaux (épaisseur uniforme de 0,8 à 1,5 nm pour la couche inorganique et de 1 à 3 nm pour la couche de surfactant, avec des plaquettes de diamètre > 1000nm) sont moins intéressantes pour des applications en catalyse puisque l'extraction du surfactant conduit à l'affaissement de la structure et à la perte de la surface spécifique. ***En revanche, il est certain qu'elles offrent des possibilités inédites pour la fabrication de nouveaux nanocomposites à base de polymères telle que nous le concevons.***

Le projet envisagé consiste donc à utiliser les phases mixtes organique/inorganique lamellaires de type MCM-50 dans la préparation d'un nouveau type de nanocomposites à base de polymères. Ces nouveaux matériaux comporteront en effet des avantages très significatifs par rapport à l'argile. En effet, d'une part, l'opération d'intercalation ne sera pas nécessaire pour leur fabrication, puisque la phase mixte comportera déjà ses couches de surfactants intercalées. D'autre part, le fait que la nanophase lamellaire mixte soit synthétique (contrairement aux argiles) permettra de contrôler ses propriétés physiques et chimiques selon l'application visée. Une fois le concept démontré, il deviendra possible, en choisissant convenablement la phase oxyde dispersée, de conférer aux nanocomposites des propriétés optiques, magnétiques ou de conduction aussi bien électronique que protonique tout en assurant les propriétés mécaniques exceptionnelles déjà obtenues avec les nanocomposites impliquant l'argile. Il est également possible d'améliorer encore ces propriétés mécaniques en assurant l'adhésion polymères-nanoparticules par un contrôle approprié de la chimie de surface de la nanophase.

Deux applications seront examinées de façon systématique :

- les propriétés barrières à l'oxygène, au dioxyde de carbone, aux hydrocarbures et autres mélanges standards habituellement utilisés dans les domaines de l'emballage alimentaire et des réservoirs d'essence,
- les propriétés de conductivité protonique pour le développement de membranes pour les piles à combustibles.

En résumé, l'objectif du projet consistera donc à mettre au point une méthodologie de fabrication et à démontrer le nouveau concept de nanocomposites à base de polymère dans le but de permettre le développement ultérieur de matériaux spécifiques pour une large variété d'applications.

En outre, grâce au contrôle de leur structure et de leurs propriétés physico-chimiques, ces matériaux pourront être des modèles uniques pour des études fondamentales sur le processus d'exfoliation.

BIBLIOGRAPHIE

- Azzaro-Pantel C., Bernal-Haro L., Baudet P., Domenech S., Pibouleau L.** (1998)
A two-stage methodology for short-term batch plant scheduling : Discrete-event simulation and genetic algorithm
Comp. and Chem. Eng., **22** (10), 1461-1481
- Bhaskar V., Gupta S. K., Ray A. K.** (2000)
Applications of multiobjective optimisation in chemical engineering
Rev. in Chem. Eng., **16**, 1-54
- Biesenberger, J. A.; Gogos, C. G.** (1980)
Reactive polymer processing
Pol. Eng. and Sci., **20** (13), 838-46
- Bouilloux A., Makosko C. W., Kotnour T.** (1991)
Urethane polymerization in a counterrotating twin-screw extruder
Ind. Eng. Chem. Res., **30**, 2431-2435
- Brans, J. P., Vincke, P.**, (1985)
A preference ranking organization method
Manag. Sci., **31** (6), 647-656.
- Breyer, K., Regel, K., Michaeli, W.** (1996)
Reprocessing of post-consumer PET by reactive extrusion
Pol. Recycl., **2** (4), 251-255
- Cassagnau P., Nietsh T., Michel A.** (1999)
Bulk and dispersed phase polymerization of urethane in twin-screw extruder
Int. Pol. Proc., **15** (2), 144-1512
- Cassidy M., Bigio** (1991)
Starve-Fed Flow in Co-Rotating Twin Screw Extruder
SPE ANTEC '91, 92-94
- Chen, L., Pan, Z, Hu, G.-H.** (1993)
Residence time distribution in screw extruders
AIChE J., **39** (9), 1455-1464
- Chen, L., Hu, G.-H., Lindt, J.T.** (1995)
Residence time distribution in non-intermeshing counter-rotating twin-screw extruders
Pol. Eng. and Sci., **35** (7), 598-603
- Chiruvella, R.V., Jaluria, Y., Karwe, M.V., Sernas, V.** (1996)
Transport in a twin-screw extruder for the processing of polymers.
Pol. Eng. and Sci., **36** (11), 1531-1540
- Collins, G. P., Denson, C. D., Astarita, G.** (1985)
Determination of mass transfer coefficients for bubble-free devolatilization of polymeric solutions in twin-screw extruders
AIChE J., **31** (8), 1288-96

- Coughlin, Robert W., Canevari, G. P.** (1969)
Drying polymers during screw extrusion
AIChE J., **15** (4), 560-4
- Courcoux P., Qannari E.M., Melcion J.P., Morat J.** (1995)
Optimisation multiréponse : Application à un procédé de granulation d'aliments »
Récents Progrès en Génie des Procédés, **36** (9), 41-47
- Danckwerts, P. V.** (1953)
Continuous flow systems - Distribution of residence times
Chem. Eng. Sci., **2**, 1-13
- De Graaf, R. A., Rohde, M., Janssen, L.P.B.M.** (1997)
A novel model predicting the residence-time distribution during reactive extrusion
Chem. Eng. Sci., **52** (23), 4345-4356
- Duda, J. L.** (1983)
Coupling of molecular diffusion and polymer processing
Pure and Appl. Chem., **55** (5),
- Eckenrode R.T.** (1965)
Weighting multiple criteria
Management Science, **12** (3), 180-192
- Fonteix C., Massebeuf S., Pla F., Kiss L.N.** (2004)
Multicriteria optimization of an emulsion polymerization process
Eur. J. of Op. Res., **153**, 360-369
- Ganzeveld, K. J., Janssen, L.P.B.M.** (1992)
A mixing model for multicomponent reactions in twin-screw extruders applied to the polymerization of urethanes
Pol. Eng. Sci., **32** (7) 457-466
- Ganzeveld, K. J., Capel, J.E., Van der wal, D.J., Janssen, L.P.B.M.** (1994)
The modeling of counter-rotating twin screw extruders as reactors for single component reactions.
Chem. Eng. Science **49** (10), 1639-1649
- Garg S., Gupta S.K.** (1999)
Multiobjective optimization of a free radical bulk polymerization reactor using genetic algorithm
Macromol. Theo. and Simul., **8** (1), 46-53
- Ginsburger, E.** (2001)
Définition et mise au point d'une méthodologie pour l'extrapolation de procédés de copolymérisation en émulsion
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine

- Ginsburger E., Fonteix C., Massebeuf S., Hoppe S., Pla F., Hobbes P., Swaels P.** (2003)
Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butylacrylate
Chem. Eng. Sci., **58** (19), 4493-4514
- Grecco S., Matarozzo B. Slowinsky R.** (1998)
Rough approximation of a preference relation in a pair wise comparison table
In Rough Sets in Knowledge Discovery, Skovron A. and Polkowski L. Ed., Physica Verlag, Heidelberg
- Grecco S., Matarozzo B. Slowinsky R.** (1999)
Rough Sets approximation of a preference relation by dominance relations.
Eur. J. of Op. Res., **117**, 63-83
- Gundert F. and Wolf B.A.** (1989).
Polymer Handbook, 3ème Edition
Wiley-Interscience, New York, section VII, Solution Properties
- Hyun M. E, Kim S. C.** (1998)
A study on the reactive extrusion process of polyurethane
Polym. Eng. Sci., **28**, 743-747
- Janssen, L. P. B. M., Hollander, R.W., Spoor, M.W., Smith, J.M.** (1979)
Residence time distributions in a plasticating twin screw extruder
AIChE J., **25** (2), 345-51
- Janssen, L. P. B. M.** (1998)
On the stability of reactive extrusion
Pol. Eng. and Sci., **38** (12), 2010-2019
- Kalyon, D.M.** (1995)
Mechanism of mixing in single and co-rotating twin-screw extruders.
- Kiss L.N., Zaras K., Fonteix C., Dominique R.,**
Multicriteria modelling and decision engineering of a chemical extrusion process
ASOR Bulletin, **21**, 2, 2002, 2-8
- Latinen, George A.** (1962)
Devolatilization of viscous polymer systems
Adv. in Chem. Ser., **4**, 235-46.
- Lee, S. et Rudin, A.** (1992)
Polymer Latexes
ACS Symp. Ser., **492**, 15
- Logothetis N., Haigh A.** (1988)
Characterizing and optimizing multi-response processes by the Taguchi method
Qual. and Res. Eng. Int., **4**, 159-169

Massebeuf S. (2000)

Optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation et de copolymérisation en émulsion

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine

Massebeuf S., Fonteix C., Hoppe S., Pla F. (2003)

Development of a new concept for the control of polymerisation processes: multiobjective optimization and decision engineering. Part I. Application to emulsion homopolymerization of styrene

J. of Appl. Pol. Sci., **87** (14) 2383-2396

Mercier M. (2002)

Etude expérimentale et modélisation d'un procédé d'élaboration par extrusion réactive de mélanges de polymères compatibilisés « Caractérisation hydrodynamique du procédé ; Couplage des processus de plastification et de fonctionnalisation de polymères par greffage

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine

Muniglia L., Kiss L.N., Fonteix C., Marc I. (2004)

Multicriteria optimization of a single cell oil production

Eur. J. of Op. Res., **153**, 350-359

Nagrath D., Bequette B.W., Cramer S.M., Messac A. (2005)

Multiobjective optimization strategies for linear gradient chromatography

AIChE J., **51** (2), 511-525

Nauman, E. B. and B. A. Buffham (1983).

Mixing in Continuous flow systems.

New York, Wiley

Nayak, A. et Gupta, S. K. (2004)

Multi-objective optimisation of semi-batch copolymerisation reactors using adaptations of genetic algorithm

Macromol. Theo. and Simul., **13**, 73-85

Nijkamp P., Spronk J. (1981)

Multiple criteria analysis : operational methods,

London, Gower Press

Oberlehner, J., Cassagnau, P., Michel, A. (1994)

Local residence time distribution in a twin screw extruder

Chemical Engineering Science **49**(23): 3897-3907.

Pareto, V. (1896)

Cours d'Economie Politique

Lausanne, F. Rouge Ed.

Pawlak Z. (1982)

Rough Sets

Int. J. of Comp. and Inf. Sci., **11**, 341-356

Pawlak Z. (1997)

Rough Set approach to knowledge-based decision support
Eur. J. of Op. Res., **99**, 48-57

Piernot O. (2002)

Etude d'un procédé de dévolatilisation de traces d'anhydride maléique au sein d'une matrice polypropylène à l'aide d'une extrudeuse bivis
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine

Pinto, G. and Z. Tadmor (1970)

Mixing and residence time distribution in melt screw extruders.
Polym. Eng. Sci., **10** (5), 279-288

Poizat R. (1992)

Modélisation de la dévolatilisation en milieux fortement visqueux en procédés discontinu et continu
Thèse de l'Université Claude Bernard

Rached R. (2005)

Mise au point de nouveaux outils et concepts de modélisation et d'optimisation pour l'élaboration anionique par extrusion réactive de matériaux macromoléculaires nanostructurés à base de polyamide
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine

Raha S., Majumpar S., Mitra K. (2004)

Effect of caustic addition in epoxy polymerization process: a single and multiobjective evolutionary approach
Macromol. Theo. and Simul., **13** (2), 152-161

Roberts, George W., (1970)

Surface renewal model for the drying of polymers during screw extrusion
AIChE J., **16** (5), 878-82

Rotermund U. (1989)

The importance of theoretical concepts to the further development of the technical synthesis of linear polyurethanes (PUR)
J. Elastomers Plast., **21** (2), 122-134

Roy, B. (1978)

Electre III : algorithme de surclassement basé sur une représentation floue des préférences en présence de critères multiples
Cahier du CERO, **20** (1), 3-24

Sabin Y. (2004)

Développement d'une méthodologie pour l'optimisation de procédés de copolymérisation en émulsion à partir des caractéristiques désirées pour les produits formulés résultants
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine

- Sareen R., Gupta S.K.** (1995)
Multiobjective optimization of an industrial semibatch nylon 6 reactor
J. of Appl. Pol. Sci., **58** (13), 2357-2371
- Secor, R. M.** (1986),
A mass-transfer model for a twin-screw extruder
Pol. Eng. and Sci., **26** (9), 647-652
- Slowinsky R.** (1992)
Intelligent Decision Support: Handbook of Applications and Advances in the Rough Sets Theory, *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*
- Thibault J., Taylor D., Yanofsky C., Lanouette R., Fonteix C., Zaras K.** (2003)
Multicriteria optimization of an high yield pulping process with Rough Sets.
Chem. Eng. Sci., **58**, 203-213
- Thompson, M., J. P. Puaux, Hrymak, A.N., Hamielec, A.E.** (1995)
Modeling the residence time distribution of a non-intermeshing twin screw extruder
Intern. Polym. Proc., **10** (2), 111-119
- Todd, D.B.** (1974)
Polymer Devolatilization
SPE ANTEC'74, 472-475
- Wang, N. H.; Sakai, T.; Hashimoto, N.** (1995)
Modeling of polymer devolatilization in a multi-vent screw extruder
Int. Pol. Proc., **10** (4), 296-304
- Wang N.H., Hashimoto N.** (2000)
Experiment and Prediction of Polymer Devolatilization in Screw Devolatilizer
J. of Chem. Eng. of Japan, **33** (3), 353-358
- Weiss, R. A. and H. Stamato** (1989)
Development of an ionomer tracer for extruder residence time distribution experiments
Pol. Eng. and Sci., **29** (2), 134-139
- Zaras K.** (2001)
Rough approximation of a preference relation by multi-attribute stochastic dominance for determinist and stochastic evaluation problems
Eur. J. of Op. Res., **130**, 305-314
- Zielinski, John M.; Duda, J. L.** (1992)
Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory
AIChE J., **38** (3), 405-15.
- Zusatz, B.** (2001)
Contributions à la caractérisation en ligne de l'élaboration de mélanges de polymères réactifs dans une extrudeuse baxis
Thèse de l'Université Louis Pasteur