

Contrôle de la morphologie de matériaux polyamide cellulaire par la cinétique chimiqet et rhéologie

Clio Cocquet

▶ To cite this version:

Clio Cocquet. Contrôle de la morphologie de matériaux polyamide cellulaire par la cinétique chimiqet et rhéologie. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10113 . tel-01127430

HAL Id: tel-01127430 https://theses.hal.science/tel-01127430

Submitted on 7 Mar 2015

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.





N° d'ordre : 113-2012

Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE MATERIAUX

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 13 Juillet 2012

par

Mme COCQUET Clio

Contrôle de la morphologie de matériaux polyamide cellulaires par la cinétique chimique et la rhéologie

Directeur de thèse : M. Didier Long

JURY : M. Philippe Cassagnau M. Christian Carrot (rapporteur) M. Mickael Castro M. Jan Vermant (rapporteur) M. Didier Long Mme Lise Trouillet-Fonti (correspondant industriel)

Résumé

Une mousse Polyamide 66, PA66, peut être obtenue directement à partir de granulés de PA66 expansibles en utilisant un procédé de transformation classique, comme le moulage par injection ou l'extrusion. Les granulés expansibles de PA66 sont préparés par extrusion bi-vis corotative en mélangeant le PA66 et un agent moussant spécifique au PA66 qui contient des fonctions isocyanate bloquées. Le moussage a lieu dans une seconde étape (extrusion ou moulage par injection) à une température supérieure à la température de préparation des granulés expansibles et suffisamment élevée pour libérer les fonctions isocyanate. Une fois libérées, les fonctions isocyanate réagissent avec les groupements terminaux acide carboxylique du PA66 et l'eau présente dans le milieu réactionnel ce qui génère du CO₂ (et d'autres gaz dans une moindre mesure) et permet l'obtention du moussage. L'objectif de cette thèse était de montrer comment il est possible de contrôler la morphologie des mousses par le contrôle de la cinétique de réaction chimique, de la rhéologie et des paramètres d'injection. Ainsi, trois études de compréhension ont été réalisées afin d'être en mesure de contrôler la structure des mousses de PA66 obtenue à partir des granulés expansibles. La première est l'étude de la cinétique des réactions chimiques générant le CO₂ et des modifications structurales qui en découlent. La cinétique de génération de CO₂ a été étudiée en fonction de la température, du taux de cisaillement et de la quantité d'agent moussant grâce à trois dispositifs expérimentaux conçu spécialement pour cette étude. Ils permettent d'étudier la cinétique de génération de CO_2 à différentes échelles de temps. Une augmentation du taux d'agent moussant, de la température ou du temps de séjour entraîne une augmentation de la quantité de CO₂ générée. L'influence des réactions de moussage sur la structure et la cristallisation du PA66 a été étudiée par chromatographie d'exclusion stérique, calorimétrie différentielle à balayage et diffraction des rayons X. Les réactions chimiques conduisent à une augmentation de la masse molaire du PA66 mais elles ne modifient pas significativement sa structure cristalline. L'objectif de la seconde étude était la caractérisation de l'influence des réactions chimiques générant le CO₂ et modifiant la structure du P66 sur le comportement rhéologique du PA66. Cette étude a été menée en utilisant un rhéomètre capillaire standard et un rhéomètre capillaire en ligne avec une extrudeuse monovis. Pour éviter la germination prématurée des bulles de gaz au cours des mesures de viscosité, les rhéomètres ont été équipés d'une chambre de contre-pression. L'influence de la pression sur la viscosité du PA66 standard est thermo-dépendante. Ce comportement est probablement lié à un taux de liaisons hydrogènes résiduelles thermo-dépendant. Le comportement rhéologique du système PA66 modifié par les réactions chimiques et contenant du CO₂ dissous, PA66m/CO₂, est une fonction complexe de l'état d'avancement des réactions c'est-à-dire de la quantité de CO₂ générée et de la modification de la structure du PA66 (augmentation de la masse molaire). Par conséquent, le système PA66m/CO2 peut être plus visqueux ou moins visqueux que le PA66 standard, ce qui a été quantifié. Enfin, des tests de moussage en moulage par injection ont été effectués. Plus la teneur en agent moussant est élevée, plus le taux de moussage maximum atteint est grand. Nous avons montré que le moussage des granulés expansibles de PA66 contenant des fibres de verre est beaucoup plus efficace que sans fibres de verres : les mousses obtenues sont beaucoup plus homogènes et le taux de moussage maximum atteint est beaucoup plus important et proche du taux de moussage théoriquement atteignable. Ceci a permis d'obtenir des mousses relativement homogènes avec des tailles de bulles de l'ordre de quelques centaines de microns.

Control of cellular polyamide morphology by chemical kinetics and rheology

Abstract

Polyamide 66 (PA66) foam can be obtained directly from expandable PA66 pellets by using classical transformation processes, like injection moulding or extrusion. Expandable pellets were prepared by mixing PA66 and a specific foaming agent which contains blocked isocyanate moieties in twin screw extrusion. The foaming takes place in a second step at a temperature higher than the temperature of preparation of the expandable pellets: a temperature high enough to release isocyanate moieties. The chemical reactions of isocyanates with carboxylic acid end-groups of PA66 and water contained in the reaction medium emit CO_2 (and to a less extent other gases) which allows foaming to take place. Three comprehensive studies have been performed in order to be able to control the foam structure obtained from these expandable pellets. The first one is the study of the kinetics of the gases production and of the PA66 structural modifications resulting from the chemical reactions. Kinetics of CO₂ release has been investigated as a function of temperature, shear rate and the amount of chemical blowing agent. Three experimental set-ups have been built in order to study both the overall kinetics, and the kinetics during the first minutes of the reactions which corresponds to the typical residence time in classical transformation processes. An increase of foaming agent content, temperature or residence time leads to an increase of CO₂ release. The influence of chemical foaming reactions on PA66 molecular structure and crystallization has been studied by Size Exclusion Chromatography, Differential Scanning Calorimetry and X-Ray Diffraction. The chemical reactions lead to an increase of the polymer molecular weight but they do not significantly modify its crystalline structure. The second study was regarding the effect of gases and of the structural modifications of PA66 on the melt viscosity by using a standard and an at-line capillary rheometers. To prevent premature nucleation of gas bubbles during viscosity measurements, rheometers were equipped with a counter-pressure device. The challenge was to measure viscosity while the chemical reaction is running, generating gases and modifying the chemical structure of PA66. Influence of pressure on shear viscosity of neat PA66 was firstly investigated. Expandable PA66 was then studied: Rheological behaviour of PA66_m/CO₂ was found to be a complex function a foaming reactions extent i.e. CO2 concentration and PA66 molecular weight modifications. Consequently, PA66_m/CO₂ can be more or less viscous than standard PA66. Finally, foaming tests by injection molding have been performed. The higher the blowing agent content, the higher the foaming expansion. We have shown that foams obtained from expandable pellets with glass fibber were much more homogeneous, and higher expansion were obtained. It allowed to obtain relatively homogeneous foams with bubbles a few hundred microns in size.

DISCIPLINE

Matériaux

MOTS-CLES

polyamide, mousse, cinétique chimique, rhéologie, moulage par injection

KEY WORDS

polyamide, foam, kinetics, rheology, injection molding

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés (LPMA) UMR 5268 (CNRS/RHODIA) 85, avenue des Frères Perret 69190 Saint Fons

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire des Polymères et Matériaux Avancés (LPMA), Unité Mixte de Recherche CNRS/RHODIA (UMR 5268), co-dirigée par M. Ludovic Odoni et Didier Long que je remercie pour leur accueil et conseils.

Je remercie M. Didier Long pour avoir accepté de diriger cette thèse et encadré mon travail. Grâce à lui, la dynamique des polymères et la simulation numérique me sont un peu moins obscures.

Je remercie Mme. Lise Trouillet-Fonti pour avoir encadré de façon extraordinaire ma thèse. Sa compétence, sa gentillesse, sa rigueur et sa patience m'ont permis de devenir l'ingénieure que je suis aujourd'hui. Merci Lise.

Je remercie M. Christian Carrot et M. Jan Vermant pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse ainsi que M. Philippe Cassagnau et M. Mickael Castro pour avoir accepté de faire parti de mon jury.

Je remercie Mlle Simona Ceccia pour notre fructueuse collaboration sur la partie rhéologie de ma thèse et les bons moments passés ensembles.

Cette thèse n'aurait pas été réalisable sans l'aide de nombreuses personnes de Rhodia: M. Léo Georges, Mlle. Séverine Dauffer et Mme Magali Davezac du laboratoire de rhéologie, Mlle Magalie Fontana, Mme Joëlle Guillaud-Saumur, Mlle Clémence Abadie, M. Rémi Sellier, M. Olivier Sanseau et Mme Nelly Bulgarelli du laboratoire de microscopie, Mme Nadia Anik Delon de la GPC, toute l'équipe de Jean-Louis Gustin du service sécurité des procédés et notamment Floriant Allemandet et Daniel Alix, l'équipe d'analyse industrielle de Serge Henrot, et pour toute la partie transformation, un très grand merci à Vincent Curtil, Olivier Chaubet, Olivier Andres et Michel Sorin.

Ces trois années ont été merveilleuses grâce à tous les membres du LPMA : Luisa, Agustin, Arnaud, Naji, Pauline, Grégoire, Chloé, Caroline, Roberto, la nounou du LPMA : Sandrine, Louise-Anne...Les moments que nous avons partagés (à la salle café ou au Ninkasi) ont été formidables. J'espère que la maison en pain d'épice restera un tradition ;)

J'ai une pensée très particulière pour mes meilleurs amis: Alexandra et Maxime Argoud et Laureline et Thibaut Marchal. Nous avons traversé ensemble cette passionnante aventure qu'est la thèse, trois sont eux aussi devenus Docteur et le quatrième nous a supportés et épaulés. Merci !

Je remercie les membres de ma famille pour leur soutien tout au long de ces 3ans et demi et leur présence le jour de ma soutenance.

Enfin, j'ai gardé le meilleur pour la fin, je te remercie Arnaud, pour ta présence, ton soutien, ta compréhension, ta patience, et pour le réconfort que tu as su m'apporter tout au long de ces trois années. Grâce à toi, j'ai pu combiner ma vie de maman et de thésarde sans en laisser une de côté.

ps : Charlinette, je ne te remercie pas trop pour les nuits « courtes » que tu nous as fait passer à ton papa et moi, mais je te dédie cette thèse qui a accompagnée tes premiers mois.

Table des abréviations

CFC : Chlorofluocarbures PS: Polystyrène **PP** : Polypropylène PE : Polyéthylène LDPE : Low Density Polyethylene PDMS : Polydiméthylsiloxane PS: Polystyrène N₂ : Diazote MEB : microscope électronique à balayage CO₂ : Dioxyde de Carbone FC-11 : Trichlorofluorométhane CFC-114 : 1,2-dichloro-1,1,2,2-tétrafluoroéthane ACA : Azodicarbonamide PC: Polycarbonate LLDPE: Linear Low Density Polyethylene HIPS: High Impact Polystyrene PLA: Polylactic Acid HMSPP: High Melt Strength Polypropylene ASFM: Advanced Structural Foam Molding PA66 : Polyamide 66 IR : Spectroscopie Infra Rouge μ-GC : Microfabricated Gas Chromatograph GPC : Gel Permeation Chromatography Ip : Indice de polydispersité DRX : Diffraction des rayons X DSC: Differential Scanning calorimetry GT: Groupements terminaux GTC : Groupements terminaux acide carboxylique du polyamide GTA : Groupements terminaux amine du polyamide P : Pression t: temps T : Température Cell : bulle Sc: supercritique **VSP** : Vent Sizing Package G : Grossissement NCO : fonction isocyanate

Table des matières

Résumé	5
Abstract	6
Remerciements	8
Table des abréviations	10
Table des matières	11
Introduction générale	19
Chapitre I. Les mousses polymères : synthèse bibliographique	23
I.1 Définition et classification des mousses polymères [1, 2]	23
I.1.1 Définition	23
I.1.2 Classification	23
I.1.3 Caractérisation de la structure des mousses polymères [3]	25
I.2 Mécanismes fondamentaux du moussage	26
I.2.1 Germination des bulles de gaz	27
I.2.1.1 Théories classiques de la germination [8]	27
Théorie classique de la germination homogène [8]	27
Théorie de la germination hétérogène [8]	29
I.2.1.2 Confrontation et adaptation des théories classiques de germination au cas moussage de polymères	du 30
Cas statique	30
Influence du cisaillement sur la germination de bulles de gaz au sein d'un polymère	32
I.2.2 Croissance des bulles de gaz	35
I.2.2.1 Modèle cellulaire	36
I.2.2.2 Modèle cellulaire modifié	38
I.2.3 Stabilisation de la structure de la mousse	39
I.3 Mise en œuvre de mousses thermoplastiques par extrusion	42
I.3.1 Mise en œuvre des polymères par extrusion [41]	42
I.3.1.1 Extrusion monovis	42
I.3.1.2 Extrusion bivis	43
I.3.2 Mise en œuvre de mousses thermoplastiques par extrusion	44
I.3.3 Influence des paramètres de procédé sur le moussage	45

I.3.3.1 Influence de l'agent moussant	45
I.3.3.2 Influence de l'agent nucléant	47
I.3.3.3 Influence de la diminution de la pression ΔP et du taux de diminution de $\Delta P/\Delta t$	la pression 48
I.3.3.4 Influence de la température du fondu et du refroidissement sur la de mousse	ensité de la 49
I.3.3.5 Influence de la nature du polymère	52
I.3.3.6 Bilan	53
I.4 Mise en œuvre de mousses thermoplastiques en moulage par injection	56
I.4.1 Mise en œuvre par injection de polymères thermoplastiques	56
I.4.2 Mise en œuvre de mousses thermoplastiques par moulage par injection	57
I.4.2.1 Stratégies de mise en oeuvre de mousses thermoplastiques en moulage p	ar injection
I.4.2.2 Systèmes d'injection de mousses thermoplastiques	58
I.4.2.3 Systèmes permettant d'améliorer la surface des pièces injectées	60
I.4.3 Influence des paramètres de procédé sur le moussage	61
I.4.3.1 Pression et vitesse d'injection	62
I.4.3.2 Température du moule	63
I.5 Conclusions	66
Chapitre II. Matières utilisées	70
II.1 Le polyamide 66 [73]	70
II.2 Les granulés expansibles	72
Chapitre III. Etude des réactions chimiques générant le moussage	75
III.1 Description du système réactif	75
III.1.1 Réactivité des fonctions isocyanate [75]	75
III.1.1.1 Réaction avec les fonctions amine	76
III.1.1.2 Réaction avec les alcools	76
III.1.1.3 Réaction avec l'eau	76
III.1.1.4 Réaction avec les fonctions acide carboxylique	76
III.1.1.5 Réaction avec les fonctions urée et uréthane	77
III.1.1.6 Réactivité	77
III.1.2 Réactions de dégradation thermique du PA66 [73]	77
III.1.3 Bilan	78

III.1.4 Thermicité des réactions de moussage	79
Principe de l'analyse calorimétrique différentielle	79
Thermicité des réactions de moussage	79
III.2 Dispositifs expérimentaux	80
III.2.1 Dispositifs expérimentaux d'étude de la cinétique de la réaction chimique	80
III.2.1.1 Etude du système réactif PA66/X-NCO aux temps longs: Essais VSP	80
III.2.1.2 Dispositifs d'étude de la cinétique de dégagement de CO_2 dans des creprésentatives des procédés de mise en œuvre	conditions 81
Essais en statique	81
Essais sous cisaillement	82
III.2.2 Outils de caractérisation de la microstructure du PA66	83
III.2.2.1 Chromatographie d'Exclusion Stérique [77]	83
Principe	83
Conditions expérimentales pour nos analyses	84
III.2.2.2 Analyse calorimétrique différentielle	84
Conditions expérimentales pour nos analyses	84
III.2.2.3 Diffraction des Rayons X	85
Principe	85
DRX du PA66	85
Conditions expérimentales pour nos analyses	86
III.3 Résultats	87
III.3.1 Cinétique de dégagement de CO ₂	87
III.3.1.1 Etude du système réactif PA66/X-NCO aux temps longs: Essais VSP	87
III.3.1.2 Cinétique de dégagement de CO_2 en statique aux temps courts : Résultats du four	des essais 88
Influence du taux d'agent moussant sur le dégagement de CO ₂	89
Influence de la température sur le dégagement de CO ₂	90
Conclusions de l'étude cinétique en statique	92
III.3.1.3 Cinétique de dégagement de CO2 sous cisaillement aux temps courts : Rés essais du micro-compounder	ultats des 93
Influence du cisaillement sur le dégagement de CO ₂	93
Influence de la température et du taux du taux d'agent moussant	93
Conclusion de l'étude cinétique sous cisaillement	96

III.3.1.4 Bilan de l'étude expérimentale de la cinétique de dégagement de CO ₂	97
III.3.1.5 Critique des dispositifs expérimentaux mis au point	98
III.3.1.6 Estimation de l'énergie d'activation de la réaction de déblocage des fonc isocyanate	ctions 98
III.3.2 Modifications structurales du PA66	103
III.3.2.1 Modification de la distribution de masse molaire	103
Modification de la structure du PA66 due au moussage lors du moulage par injection.	103
Analyse GPC des échantillons issus de l'étude cinétique	104
Conclusions	105
III.3.2.2 Modification de la cristallinité du PA66	105
Modification de la structure cristalline : analyse par DRX	105
Etude des propriétés thermiques par DSC	106
Conclusion	109
III.3.2.3 Bilan des modifications structurales du PA66 induites par les réactions de mou	ssage 109
III.4 Conclusion	110
Chapitre IV.Influence des réactions de moussage sur la viscosité du système PA66 modifidissous.112	ié/CO2
IV.1 Paramètres influençant la viscosité des polymères	112
IV.1.1 La viscosité [79]	112
IV.1.1.1 Définition	112
IV.1.1.2 Comportement rhéologique des fluides [79]	113
Fluides Newtonien	114
Fluides non Newtonien	114
IV.1.1.3 Modélisation mathématique de la viscosité des polymères	115
Formule de Doolittle	115
Loi puissance	115
Modèle de Cross- Carreau	115
IV.1.1.4 Méthodes de mesure	116
Rhéométrie capillaire	116
Corrections	117
IV.1.2 Influence de la masse du polymère sur la viscosité newtonienne	118
IV.1.3 Influence de la température	119

IV.1.4 Influence de la pression sur la viscosité	120
IV.1.5 Influence de la dissolution de gaz sur la viscosité	120
IV.2 Dispositifs expérimentaux d'étude de l'influence des réactions de moussage sur la vis de la solution $PA66_m/CO_2$ dissous	cosité 124
IV.2.1 Rhéomètre capillaire	124
IV.2.1.1 Description du rhéomètre capillaire utilisé	124
IV.2.1.2 Conditions expérimentales	125
IV.2.2 Rhéomètre capillaire en ligne équipé d'une chambre de contre pression	125
IV.2.2.1 Le rhéomètre capillaire en ligne	125
IV.2.2.2 La chambre de contre-pression	126
IV.2.2.3 Conditions expérimentales	126
IV.3 Influence de la température et de la pression sur la viscosité du PA66	128
IV.4 Influence des réactions de moussage sur la viscosité du système PA66 _m /CO ₂ dissous	138
IV.4.1 Viscosité du système PA66 _m /CO ₂	138
IV.4.2 Effet de plastification du CO ₂	140
IV.5 Conclusion de l'étude rhéologique	141
Chapitre V. Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injosur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles	ection 143
V.1 Mise en œuvre des mousses PA66 en moulage par injection	143
V.1.1 Description des expériences de moussage	144
V.1.1.1 Description de la presse à injecter utilisée	144
V.1.1.2 Description du moule utilisé	145
V.1.1.3 Conditions expérimentales et déroulement des essais	145
Conditions expérimentales	145
Quantité de CO $_2$ générée par les réactions de moussage	146
Taux de moussage	146
V.1.2 Caractérisation de la morphologie des mousses	147
V.1.2.1 Méthode de préparation des échantillons	147
V.1.2.2 Observation en macroscopie	148
V.1.2.3 Observation en microscopie électronique à balayage	148
V.2 Résultats	150
V.2.1 Estimations théoriques des temps caractéristiques des différents phénomènes imp dans nos expériences de moussage	liqués 150

V.2.1.1 Estimations théoriques des barrières d'énergie impliquées dans nos expé moussage	riences de 150
Germination homogène	
Germination hétérogène	
Applications Numériques	
V.2.1.2 Estimation des temps de croissance des bulles de gaz dans le PA66 fondu	
1 ^{er} régime de croissance	
2 nd régime de croissance	
V.2.1.3 Expansion	
V.2.1.4 Solidification du polymère dans le moule	
V.2.1.5 Conclusions	
V.2.2 Moussage du PA66 sans fibres de verre : résultats expérimentaux	
V.2.2.1 Taux de moussage obtenus	
Comparaison des taux de moussage obtenus expérimentalement aux taux de théoriquement atteignables avec la quantité de CO2 présente dans le fondu	moussage 165
Influence du taux d'agent moussant et du temps de cycle sur le taux de maximum obtenu	moussage 166
V.2.2.2 Morphologie des mousses obtenues	
Homogénéité du moussage	
Formes de bulles particulières :	
V.2.3 Moussage du PA66 avec fibres de verre	
V.2.3.1 Taux de moussage obtenus	
Comparaison des taux de moussage obtenus expérimentalement aux taux de théoriquement atteignables avec la quantité de CO_2 présente dans le fondu	moussage 170
Influence du taux d'agent moussant et du temps de cycle sur le taux de maximum obtenu	moussage 171
V.2.3.2 Morphologie des mousses obtenues	
V.2.3.3 Description des mécanismes de moussage dans le cas particulier des expansibles contenant 30% en poids de fibres de verre	s granulés 172
V.3 Conclusion	
Conclusion générale et perspectives	
Chapitre VI. Annexes	
VI.1 Annexe : Quantification du CO_2 lors des essais en statique et sous cisaillement	
VI.2 Annexe : Méthodes de mesure de la rhéologie de systèmes Polymère/gaz dissous	

VI.2.1 Mesures « in-line » et « on-line »	
VI.2.1.1 Mesures « in-line »	
VI.2.1.2 Mesures « on-line »	
VI.2.2 Mesures off-line	
VI.3 Annexe : Détermination du temps de séjour de l'ALR	
VI.3.1 Aspect théorique [117]	
VI.3.2 Détermination expérimentale du temps de séjour dans l'ALR	189
VI.4 Annexe : Mise en place des équations décrivant la croissance d'une bulle de gaz	190
Bibliographie	195

Introduction générale

Les mousses synthétiques ont été commercialisées à partir des années 1940. Depuis, en raison de leur exceptionnel compromis de propriétés (faible densité, absorption d'énergie en cas de choc, isolation thermique et phonique...), leur champ d'application n'a cessé de s'étendre et ce phénomène est appelé à s'accélérer dans le contexte actuel où l'on recherche un développement durable.

Cependant, il existe très peu de mousses Polyamide sur le marché à l'heure actuelle. Les principaux obstacles techniques à leur développement sont : (1) le point de fusion élevé des polyamides 6 et 66 comparativement aux températures de décomposition des porophores usuels, et (2) la faible viscosité fondue de ces mêmes polyamides qui se traduit par une expansion insuffisante par exemple en extrusion.

Un avantage attendu d'un polyamide expansé, en plus des caractéristiques classiques des polymères cellulaires, serait évidemment les propriétés intrinsèques du polyamide : tenue thermique, résistance mécanique et résistance aux solvants.

Rhodia travaille depuis 2002 sur un concept original consistant à préparer des granulés expansibles de polyamide qui généreront de la mousse au cours du procédé de mise en forme classiquement utilisé par ses clients (extrusion, moulage par injection...). Les granulés expansibles sont préparés en extrusion bivis par mélange intime du polyamide avec un agent moussant contenant des fonctions isocyanate bloquées. Le moussage a lieu au cours de la mise en forme en travaillant à température plus élevée afin de libérer les fonctions isocyanate, qui génèrent ensuite du CO_2 par réaction avec les groupements terminaux acide carboxylique du polyamide 66 et l'eau contenue dans le milieu :

 $T > 275^{\circ}C$ $X - NCO_{blocked} \rightarrow X - NCO$

$X - NCO + H_2O \rightarrow X - NH_2 + CO_2$

$X-NCO + PA-COOH \rightarrow PA-CONH-X + CO_2$

Ce concept de granulés expansibles présentait deux challenges techniques importants :

- ✓ L'identification d'un additif suffisamment stable en température pour que les réactions chimiques générant le moussage ne se déclenchent pas au cours de l'étape de préparation des granulés expansibles qui a lieu en milieu fondu. Les travaux réalisés en interne entre 2002 et 2008 ont permis d'identifier un agent moussant spécifique au PA66 avec lequel des granulés expansibles en polyamide 66 ont pu être préparés en extrusion bi-vis corotative.
- ✓ Le contrôle du procédé de moussage afin de pouvoir obtenir des pièces moussées présentant une structure et des propriétés répondant aux cahiers des charges applicatifs. C'est l'objet de ce travail.

Ainsi, ce travail de thèse intitulé 'Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie, a débuté en octobre 2008 au LPMA (UMR CNRS/RHODIA 5268)

Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

sous la direction de Didier Long avec un co-encadrement de Lise Trouillet-Fonti. Son objectif était d'*acquérir les données nécessaires au contrôle du moussage des granulés expansibles de PA66 lors du procédé de mise en œuvre en moulage par injection*.

Le moulage par injection de mousses PA66 à partir de granulés expansibles est un procédé qui se décompose en 2 phases. La première phase est la phase de dosage du mélange PA66/agent moussant contenant les fonctions isocyanate bloquées. Elle s'effectue à une température supérieure à 275°C de manière à débloquer les fonctions isocyanate et à permettre aux réactions chimiques générant du CO_2 d'avoir lieu. Pendant cette phase qui se déroule dans l'unité de plastification de la presse à injecter, le CO_2 généré est maintenu dissous dans le PA66 grâce à une pression élevée. La deuxième phase du procédé est la phase d'injection du mélange PA66/CO₂ dissous dans le moule. La dépression très rapide à ce moment-là provoque la germination puis la croissance de bulles de gaz ce qui entraîne le moussage du PA66 dans le moule. Enfin, les bulles de gaz sont stabilisées par refroidissement dans le moule.

Les deux processus impliqués dans le procédé d'injection de mousse PA66 à partir de granulés expansibles ((1) réactions chimiques générant du CO_2 dans le fourreau de l'extrudeuse et (2) germination, croissance et stabilisation des bulles de gaz pendant la phase d'injection) ont des cinétiques très différentes qu'il est nécessaire de connaître pour bien contrôler le procédé de moussage.



Figure 0-1: Procédé de moulage par injection de mousses PA66 à partir de granulés expansibles.

Ainsi, ce manuscrit présente le travail effectué pour réussir à contrôler la structure des mousses PA66 obtenues à partir des granulés expansibles. Il est divisé en 5 chapitres:

- Le premier chapitre, entièrement bibliographique, donne au lecteur les éléments essentiels à la compréhension du sujet. Dans un premier temps, les mécanismes de germination, croissance et de stabilisation des bulles de gaz sont décrits. Ensuite, l'influence des paramètres des procédés d'extrusion et de moulage par injection sur la structure des mousses thermoplastiques obtenues est exposée Cette recherche bibliographique a permis de mettre en avant les paramètres les plus influents pour le contrôle du moussage de notre système : 1- La quantité de CO_2 générée par les granulés expansibles, 2- la rhéologie du système polymère/ CO_2 dissous qui sera injecté dans le moule et 3- les paramètres du procédé d'injection. Ces trois points ont été étudiés pendant la thèse et sont présentés dans la suite du manuscrit.

- Le second chapitre présente le PA66 utilisé pour notre étude ainsi que la méthode de préparation des granulés expansibles de PA66.
- Le troisième chapitre est le premier chapitre présentant les résultats de notre étude. Il s'attache à l'étude de la cinétique des réactions chimiques générant du gaz et des modifications structurales du PA66 qui en découlent. Les leviers permettant le contrôle de la quantité de gaz générée seront identifiés.
- Le quatrième chapitre est dédié à l'étude du comportement rhéologique du système monophasé PA66/CO₂ dans lequel le CO₂ est maintenu dissous dans la matrice polymère par l'application d'une pression suffisante. Une partie de ce chapitre, rédigée sous forme d'article, traite plus particulièrement de l'influence de la température et de la pression sur la viscosité du PA66 témoin en l'absence de CO₂. Les résultats de l'étude cinétique de génération de CO₂ ont ensuite été directement exploités pour quantifier l'effet de plastification du PA66 par le CO₂ dissous.
- Le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la formulation et des paramètres du procédé de mise en forme en moulage par injection sur la germination et la croissance des bulles de gaz dans le polymère.

Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

Chapitre I. Les mousses polymères : synthèse bibliographique

Ce premier chapitre, entièrement bibliographique, vise à donner au lecteur les éléments nécessaires à la compréhension du sujet. Nous présenterons dans une première partie les principales caractéristiques des mousses polymères. Ensuite, nous expliquerons les mécanismes fondamentaux du moussage que sont la germination, la croissance et la stabilisation des bulles de gaz dans le polymère. Les théories classiques seront confrontées aux réalités pratiques. Enfin, après avoir exposé le moussage en extrusion, le moussage lors du moulage en injection sera passé au crible et l'influence des principaux paramètres de mise en œuvre sur la structure de la mousse obtenue sera décrite. Nous montrerons ainsi la nécessité d'étudier la cinétique de dégagement de CO_2 et le comportement rhéologique de la solution PA66/CO₂ dissous en préalable à l'étude de l'influence des paramètres du procédé d'injection sur la structure de la mousse obtenue.

I.1 <u>Définition et classification des mousses polymères</u> [1, 2]

I.1.1 <u>Définition</u>

Une mousse polymère est un matériau biphasique contenant une phase continue constituée de la matrice polymère et une phase gazeuse continue ou discontinue.

I.1.2 <u>Classification</u>

Les mousses polymères peuvent être classées selon différents critères :

• <u>Matrice polymère</u>

Les mousses polymères peuvent être composées d'une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable. Dans le cas des mousses à matrice thermodurcissable comme les mousses polyuréthane, le gaz qui constitue la seconde phase du matériau est, en général, généré au moment de la réaction de polymérisation de la matrice. Pour les mousses thermoplastiques, le gaz n'est généralement pas généré lors de la polymérisation mais est introduit dans la matrice. Il peut être injecté directement dans la matrice polymère, on parle alors de moussage par agent moussant physique. Le gaz peut aussi être généré par dégradation de l'agent moussant. On parle alors de moussage par agent moussant chimique ou plus simplement moussage chimique.

• <u>Structure de la mousse</u>

Une mousse est dite à **porosité fermée** lorsque la matrice polymère est la seule phase continue du système. Le gaz est présent uniquement sous forme discrète de bulles de gaz. Au contraire, dans une mousse à **porosité ouverte**, la phase gazeuse et la phase polymère solide sont continues.



Figure I-1:Schéma représentant une mousse à porosité fermée et une mousse à porosité ouverte.

• <u>Comportement mécanique de la mousse</u>

Une mousse polymère peut être rigide ou flexible. Leur caractère rigide ou flexible dépend de l'état dans lequel se trouve la matrice polymère.

- En effet une mousse est dite **flexible** si le polymère qui la compose est dans l'état caoutchoutique, au-dessus de sa température de transition vitreuse. On peut citer les mousses Polyuréthane flexibles, ou les mousses PVC flexibles...
- Au contraire, une mousse est dite **rigide** si le polymère qui la compose est à l'état vitreux, c'est à dire en dessous de sa température de transition vitreuse s'il est amorphe, ou en dessous de sa température de fusion s'il est semi-cristallin. On peut citer les mousses Polystyrène, les mousses Polycarbonate, les mousses Polyoléfine... Il existe des mousses dites semi-rigides dont le module élastique est plus grand que celui des mousses flexibles mais dont le comportement mécanique se rapproche plus des mousses flexibles que de celui des mousses rigides.
- Densité de la mousse (haute densité ou basse densité)

L'expansion d'une mousse Φ est le rapport du volume du matériau moussé sur le volume du polymère non moussé qui la compose.

- Une mousse est dite **haute densité** quand son expansion est inférieure à quatre, c'est-à-dire que le matériau moussé a un volume inférieur à quatre fois celui de la matrice polymère avant moussage.
- Une mousse de **densité moyenne** est une mousse dont l'expansion est comprise entre 4 et 10.
- Une mousse de **basse densité** est une mousse dont l'expansion est comprise entre 10 et 40.
- Enfin, une mousse dite **très basse densité** a une expansion supérieure à 40.
- <u>Structurelle/non structurelle</u>

Les **mousses structurelles** sont des mousses rigides composées d'un cœur de faible densité et d'une peau dont la densité est proche de celle du polymère composant la matrice. L'aptitude de ces mousses à former de grandes pièces par des procédés mono-étape (comme le moulage par injection) est ce qui les rend économiquement intéressantes pour remplacer des matériaux de structure.

Les **mousses non structurelles** peuvent être flexibles ou rigides. Elles sont caractérisées par une densité uniforme dans toute la pièce. Rigides, elles sont généralement utilisées dans le domaine de l'isolation thermique. Flexibles, elles sont plutôt destinées à une utilisation dans l'ameublement, l'emballage ou l'isolation phonique.

I.1.3 Caractérisation de la structure des mousses polymères [3]

La caractérisation de la structure d'une mousse thermoplastique se fait par plusieurs critères.

• Densité de bulles

La densité de bulles est le nombre de bulles par unité de volume.

Elle est généralement déterminée à partir de photographies obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB). Comme le montre la Figure I-2, la densité de bulles est obtenue en comptant le nombre de bulles en 2D (n), puis en passant en 3D ($n^{3/2}$), et en normalisant par rapport à l'unité de volume.



Figure I-2 : Calcul de la densité de bulles à partir d'une image 2D prise en MEB

Si la densité de bulles est rapportée au volume de polymère non moussé, alors, elle représente le nombre de germe (en considérant que chaque bulle observée provient d'un germe unique c'est-àdire qu'on néglige la coalescence).

• Fraction de vide, Densité de la mousse, Expansion

Comme défini précédemment, l'expansion Φ est le ratio du volume de la mousse sur le volume du polymère.

$$\phi = \frac{v_P + v_g}{v_P} = 1 + \frac{v_g}{v_P}$$
 I-1

 v_g = volume de gaz et v_p = volume de polymère

La fraction de vide, v_f est définie comme suit :

$$v_f = \frac{v_g}{v_g + v_p} = 1 - \frac{1}{\phi}$$
 I-2

La densité de la mousse $\rho_f est$:

$$\frac{1}{\rho_f} = \frac{\phi}{\rho_p} = \frac{1}{(1 - v_f)\rho_p}$$
I-3

En moulage par injection, nous définissons le taux de moussage d'une pièce injectée par :

$$\%_{moussage} = 100 \times \left(1 - \frac{m_{mousse}}{m_{Polymère}}\right)$$
 I-4

Avec m_{mousse} la masse des pièces moussées et $m_{Polymère}$ la masse des pièces de polymère témoins non moussées. En effet, les pièces moussées et non moussées ont le même volume.

Le taux de moussage est équivalent à la fraction de vide définie précédemment.

• <u>Taille des bulles</u>

La taille des bulles peut être évaluée à partir de la densité de bulles et de l'expansion de la mousse en faisant l'hypothèse de l'uniformité de la distribution de taille des bulles.

Pour les mousses haute densité, les bulles peuvent être considérées comme sphériques, ainsi, le diamètre moyen d'une bulle, D, est approximativement :

$$D = \left[(1 - \phi) \frac{6}{\pi N} \right]^{\frac{1}{3}}$$
 I-5

avec N, le nombre de bulles et Φ l'expansion.

Pour les mousses basse densité, l'expansion est très importante, les bulles sont contraintes les unes par les autres et ont une forme tétraédrique qui peut être approximée par un cube de dimension l.

$$l \approx \left[(\phi - 1) \frac{1}{N} \right]^{\frac{1}{3}}$$
 I-6

Remarque: Comme le montre la Figure I-3, il est très difficile de déterminer la taille ou la distribution de taille des bulles à partir d'une image 2D. Cependant, depuis 2001, certains chercheurs s'intéressent à la tomographie pour étudier les structures des mousses en 3D [4-6]. C'est une technique d'imagerie, très utilisée dans l'imagerie médicale. Elle permet de reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de mesures effectuées par tranche depuis l'extérieur de cet objet. Le traitement de l'image 3D permet d'obtenir des données sur la structure de la mousse comme l'épaisseur des murs des bulles, le nombre de bulles, les différentes formes des bulles ...[5]. Cependant, le traitement de l'image 3D est complexe et coûteux en temps.



Figure I-3: Danger de la caractérisation d'une mousse à partir d'une image 2D.

Il est aussi très intéressant de connaître le taux de porosité ouverte. Il peut être obtenu en utilisant un pycnomètre à gaz [7].

I.2 Mécanismes fondamentaux du moussage

Cette partie est dédiée à la compréhension des mécanismes fondamentaux du moussage des polymères. C'est un processus en 3 étapes : 1) la germination puis 2) la croissance des bulles qui

viennent de germer, et enfin 3) la stabilisation de la structure de la mousse. Les mécanismes fondamentaux de chaque étape seront décrits de façon générale ainsi que les spécificités nécessaires à leur application pour des systèmes polymère/gaz dissous.

I.2.1 Germination des bulles de gaz

I.2.1.1 Théories classiques de la germination [8]

La germination est un phénomène de formation au sein d'une première phase, d'une seconde phase sous forme de germes (nucléi).

Elle implique un processus d'activation qui mène à la formation d'intermédiaires instables, les embryons. Si la barrière d'énergie d'activation est suffisamment basse pour que les embryons atteignent une taille critique, ils se transforment en germes qui ensuite croissent. Les théories classiques de germination des bulles de gaz supposent que c'est un processus thermodynamique piloté par le degré de sursaturation de la solution de gaz dans le polymère fondu et que la formation d'embryons de toutes tailles (jusqu'à la taille critique) se produit par une série de capture ou de perte d'une molécule de gaz par l'embryon[9]. La sursaturation de la température. La formation d'une nouvelle bulle de gaz dans un système isotherme se traduit par un changement de l'énergie libre de Gibbs. D'après les théories classiques (Figure I-4), la germination peut être homogène ou hétérogène (c'est-à-dire qu'elle a lieu au niveau d'une surface ou d'une impureté).



Figure I-4: Emplacement de la germination homogène et de la germination hétérogène.

Théorie classique de la germination homogène [8]

D'après la théorie classique de la germination homogène [10], la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) résultant de la formation d'une bulle de gaz est donnée par l'équation I-7. Il y a 2 termes de variation de l'énergie libre :

- création d'une aire A d'interface entre le liquide et la bulle de gaz
- création d'un volume V_G de gaz

$$\Delta G = A\sigma + V_G(P_G - P_L)$$
 I-7

Avec A= surface créée, σ = tension interfaciale entre le polymère et la bulle de gaz, V_G= volume de la bulle de gaz, P_L=pression dans le milieu, P_G= pression dans la bulle de gaz.

Le germe minimise son énergie de surface en prenant une forme sphérique de rayon r. Ainsi l'équation I-7 devient:

$$\Delta G = -\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta P + 4\pi\sigma r^2$$
 I-8

Avec $\Delta P = P_L - P_G$.

Comme le montre la Figure I-5 [11], le terme lié à la tension interfaciale augmente en r^2 et celui lié à la création de volume augmente en r^3 . Ainsi, l'énergie libre associée à la création d'une petite bulle augmente jusqu'à ce que le rayon de la bulle soit supérieur à une taille critique r^* , associée à un maximum d'énergie libre.

- A r = r*, $d\Delta G/dr = 0$ et $(d^2\Delta G/dr^2) < 0$, ainsi, le germe est en équilibre instable avec son environnement.

- Lorsque r<r*, le système diminue son énergie libre en dissolvant le gaz dans le polymère : l'embryon ne se transforme pas en germe mais disparaît par redissolution.

- Lorsque r>r^{*}, la croissance de la bulle de gaz entraîne la réduction de l'énergie libre : le germe de gaz survit dans le milieu et continue à grandir.

<u>Remarque</u> : En dessous de son rayon critique, la bulle de gaz n'a pas suffisamment d'énergie pour contrecarrer les forces de surfaces qui tendent à la supprimer. Cependant, si la petite bulle peut être maintenue sous une forme non sphérique (comme par exemple par un écoulement), les forces de surface ne sont pas à leur maximum et la bulle de gaz peut survivre.



Figure I-5 : Evolution de l'énergie libre associée à la germination homogène d'un germe de rayon r.

La formation d'un germe critique est donc caractérisée par:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$
 I-9

Ainsi, la combinaison des équations I-7 et I-9 permet d'obtenir le rayon critique du germe :

$$r^* = \frac{2\sigma}{(P_G - P_L)}$$
 I-10

En introduisant l'expression du rayon critique dans l'équation I-7, le minimum de variation de l'énergie libre de Gibbs nécessaire à la formation d'un germe critique est :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P_G - P_L)^2}$$
 I-11

Le taux de germination, J, est le nombre d'événements nucléants par unité de volume et par unité de temps (nombre de bulles/m³.s). C'est une donnée cinétique et non thermodynamique. La forme générale du taux de germination est donnée par l'équation I-12 (**Blander** et **Katz** [12]).

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \sim \frac{1}{\tau (r^*)^3} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right)$$
 I-12

Avec τ les temps de nucléation :

$$\tau = \tau_0 exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$$
 I-13

Avec τ_0 étant un temps microscopique de l'ordre de 10^{-12} s (temps de choc entre molécule)

L'équation I-13 suggère deux façons d'introduire une instabilité thermodynamique suffisamment grande pour provoquer la nucléation: une diminution de la pression environnante ou une augmentation de la température du milieu. Elle montre aussi l'importance du rôle de la tension de surface sur la nucléation.

Théorie de la germination hétérogène [8]

La germination hétérogène est beaucoup plus courante que la germination homogène. En effet, elle se produit à l'interface entre une surface (surface outils, impureté insoluble, agent nucléant...) et le liquide et elle requiert beaucoup moins d'énergie que la germination homogène. En effet, lors de la création de la bulle de gaz, l'interface solide/liquide disparaît. L'énergie de surface inhérente à cette interface est libérée et participe à la formation de l'interface liquide/bulle et solide/bulle. C'est l'angle de contact entre le gaz et le solide, Θ , qui détermine à quel point la nucléation hétérogène est facilitée par rapport à la nucléation homogène.



Figure I-6: La germination hétérogène.

Ainsi, l'énergie libre de Gibbs résultant de la formation d'une bulle de gaz est modifiée comme suit :

$$\Delta G^*_{h\acute{e}t} = \Delta G^*_{hom} f(\theta)$$
 I-14

avec $f(\theta)$ = facteur de surface < 1

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$
 I-15

avec θ = angle de mouillage



Comme le montre la Figure I-7, la barrière d'énergie à franchir pour la germination hétérogène est inférieure à celle pour la germination homogène. Cela confirme que la présence d'une surface facilite la germination.



Figure I-7: Variation de l'énergie libre de Gibbs lors de la germination homogène ou hétérogène.

I.2.1.2 <u>Confrontation et adaptation des théories classiques de germination au</u> <u>cas du moussage de polymères</u>

<u>Cas statique</u>

De nombreux auteurs ont essayé d'appliquer les théories classiques de germination homogène et hétérogène au moussage des polymères [13-18]. Citons par exemple les travaux de **Kumar** en 2005 [14] qui concernaient l'étude de la germination de bulles de N_2 au sein d'une matrice polystyrène au cours d'un procédé de moussage type batch.

La Figure I-8, compare les résultats expérimentaux obtenus par **Kumar** aux résultats issus de la théorie classique de germination homogène. Il est clair que la théorie de la germination homogène prédit des valeurs de densité de bulles complètement différentes de celles obtenues expérimentalement.



Figure I-8: Comparaison théorie/expérience pour le système PS/N2 étudié par Kumar[14].

Colton & Suh [11, 20, 21], ont développé un modèle basé sur les théories classiques de germination homogène et hétérogène. Il s'agit d'une théorie mixte, qui combine le taux de germination homogène, N_0 , au taux de germination hétérogène, N_1 , définis comme suit :

$$N_0 = C_0 f_0 exp\left(\frac{-\Delta G_{hom}^*}{kT}\right)$$
 I-16

Avec

 C_0 : concentration de molécules de gaz dissoutes dans le liquide f₀: facteur de fréquence pour qu'une molécule de gaz rejoigne l'embryon ΔG^*_{hom} est défini par l'équation II-11.

$$N_1 = C_1 f_1 exp\left(\frac{-\Delta G_{het}^*}{kt}\right)$$
 I-17

C1: concentration de site de nucléation hétérogène

f₁ : facteur de fréquence pour qu'une molécule de gaz rejoigne l'embryon ΔG_{het}^* est défini par l'équation II-14.

Ainsi, le taux de germination total est N,

$$N = N_0 + N_1$$
 I-18

Pour valider leur modèle, ils ont fait de nombreuses expériences de moussage en batch avec un système $PS/N_2/stéarate$ de zinc. Le stéarate de zinc est utilisé comme agent nucléant à une concentration inférieure et supérieure à sa concentration de saturation dans le PS (qui est égale à 0,3% en poids). Des disques de PS/ stéarate de zinc ont été injectés, puis saturés avec du N_2 dans un réacteur pressurisé à température ambiante. Le moussage est ensuite déclenché en plaçant ces disques dans un four dont la température est supérieure de 10°C à la T_g du PS.

La Figure I-9 permet de comparer les données expérimentales (points) aux données théoriques (lignes) pour différentes pressions de saturation utilisées et pour différents taux d'agent nucléant. Les tendances observées avec les données expérimentales et les données théoriques sont identiques, cependant, on ne peut pas dire qu'il s'agit d'un modèle prédictif étant donnés les écarts observés. Ce modèle est qualitatif et non quantitatif.



Figure I-9: Comparaison théorie/expérience pour le système PS/ stéarate de zinc/N2 étudié par Colton [20].

Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

Kumar [14] a comparé ses résultats expérimentaux obtenus pour un système PS/N_2 sans agent nucléant avec les prédictions du modèle de Colton et Suh. Bien que les modes opératoires ne soient pas exactement les mêmes, il s'agit dans les deux cas de moussage en batch avec activation de la germination par la température. La température du moussage est peu différente ; les expériences de Kumar sont faites à 115°C alors que les valeurs prédictives du modèle de Colton sont estimées pour une température de 110°C.

Comme le montre la Figure I-10, les résultats expérimentaux obtenus par Kumar se superposent parfaitement à ceux prédits par Colton. Le modèle de Colton donne donc de bons résultats de la germination de bulles de gaz dans un polymère en batch sans agent nucléant.



Figure I-10: Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par Kumar [14] et les prédictions du modèle de Colton [20].

D'autres adaptations des théories classiques ont été proposées. L'énergie libre de Gibbs a été modifiée pour prendre en compte les effets du changement du volume libre du polymère[11, 20, 21], de la présence d'une surface solide (germination hétérogène)[11, 20-22], des interactions polymère/agent moussant [9, 23] et notamment de la réduction de la tension de surface due à la présence de gaz dissous [24].

Bien que de bons accords aient été trouvés entre théorie et expérience pour le moussage en batch, les modèles basés sur les théories classiques de germination homogène et hétérogène ne font pas l'unanimité au sein de la communauté scientifique. En effet, les auteurs (Lee, Han, Ramesh, Park, Biesenberger, Jemison....) sont unanimes sur le fait que les théories de germination homogènes et hétérogènes modifiées ne sont pas capables d'offrir une base théorique solide permettant d'expliquer la formation de mousses polymères par extrusion ou par injection. En effet, lorsqu'un cisaillement est imposé au système polymère/gaz dissous, les mécanismes de germination (et de croissance) sont modifiés. C'est le sujet du paragraphe suivant.

Influence du cisaillement sur la germination de bulles de gaz au sein d'un polymère

L'influence de la contrainte de cisaillement sur la germination lors du moussage des polymères a été discutée pour la première fois par **C. D. Han et Yoo** en 1981 [25]. En étudiant le moussage lors du moulage par injection de mousses structurelles du système PS/CO₂, ils ont mis en évidence le fait que le niveau de contrainte dans le fondu a un effet significatif sur la formation des bulles de gaz.

J. Han & C. D. Han [26] ont ensuite étudié en 1988 la germination lors du moussage en extrusion en utilisant une filière équipée de fenêtres de visualisation en quartz et une technique de détection par diffusion de la lumière dans le cas de solutions PS/FC-11.

Le profil de pression le long de la filière est mesuré par des capteurs de pression (Figure I-11 (a)). Ils ont mis en évidence le fait que la germination ne se passe pas au même moment en fonction de la position dans la filière dans la direction perpendiculaire à l'écoulement (Figure I-11 (b)).



Figure I-11: (a) Profil de pression le long de la filière. (b) Site de germination [26].

De plus, contrairement à la germination en condition statique qui nécessite une pression inférieure à la pression critique de solubilisation du gaz dans la matrice, leurs calculs montrent que la germination commence dans la filière, à une pression supérieure à la pression critique.

Les auteurs expliquent ces phénomènes par le champ de vitesse dans la filière et par la distribution des contraintes qui ne sont pas uniformes dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. Ils suggèrent que la germination peut être induite par l'écoulement car il modifie l'orientation des chaînes de polymères et entraîne donc des mouvements (translation, rotation, vibration...) des embryons. Ces mouvements modifieraient la germination des bulles de gaz.

Ils concluent également que d'autres phénomènes favorisent la germination des bulles de gaz près des parois de la filière. Ils mentionnent le cisaillement mais aussi la cavitation apportée par la rugosité de surface ou des fluctuations thermiques dues au transfert de chaleur entre le métal et le polymère.

Depuis, un certain nombre d'auteurs a étudié l'influence du cisaillement sur la germination. Ils ont tous la même conclusion : le cisaillement favorise la germination.

La Figure I-12 illustre parfaitement cette conclusion. Elle représente la densité de bulles obtenue lors du moussage en batch d'un système PS/CO_2 en fonction du cisaillement (l'appareil de moussage utilisé permet de contrôler indépendamment le cisaillement (de 0 à 400s⁻¹) et le saut de pression ($\Delta Pmax=34,5MPa$): la densité de bulles augmente avec le cisaillement. La densité de bulles n'est pas observée in-situ mais est observée à la fin du moussage, après refroidissement.

Les mousses polymères : synthèse bibliographique



Figure I-12: Densité de bulles obtenue pour un système PS/CO₂ moussé en batch [27].

Comme le montre la Figure I-13 il en est de même lors du moussage en extrusion d'un système PE/CFC-12 [16].



Figure I-13: Densité de bulles obtenue pour un système PE/CFC-12 moussé en extrusion.

Cependant, peu nombreux sont les auteurs qui ont essayé de comprendre de quelles façons le cisaillement influence la germination. Seuls, Lee & Biesenberger [15, 28, 29] et Chen [27, 30-32] ont proposé un mécanisme.

Ainsi, **Lee & Biesenberger** [15] sont les premiers à avoir développé en 1989 une théorie qui sera par la suite très utilisée par **Lee**.

Leur théorie qui s'appelle théorie du site de germination métastable (the cavity model), s'inspire de celle de **Harvey** [33], théorie développée en 1944 qui décrit la germination de bulles d'air dans les vaisseaux sanguins lors d'une descente en plongée sous-marine.

Lee & Biesenberger supposent que des germes de gaz non dissous existent dans des cavités, interstices ou fissures sub-microscopiques présentes dans le milieu. Ces cavités peuvent être fournies par les surfaces des outils de transformation, des impuretés ou encore des agents nucléants.

Les étapes successives de germination dues à cette cavité sont présentées Figure I-14. Une cavité stable (étape a) évolue en une cavité métastable lorsque les conditions extérieures changent

(étapes b et c). Le taux de diminution de pression ($\Delta P/\Delta t$) est un facteur clef dans le développement de cavités métastables. En théorie, une diminution progressive de la pression peut ne pas générer de bulles alors qu'au contraire, il est très facile de former une bulle lorsque la diminution de la pression est brusque. Lors de l'étape (d), le cisaillement déforme la cavité de gaz. Il y a un équilibre entre les forces de cisaillements, qui tendent à tirer la phase gazeuse hors de la cavité, et les forces de surface, qui tendent à garder la phase gazeuse dans la cavité. Lorsque les forces de cisaillement sont supérieures aux forces de surface, il est possible d'extraire une partie du gaz de la cavité de manière à former une bulle de gaz libre.



Figure I-14: Modèle de Lee et Biesenberger. (a) cavité stable, (b) cavité lors d'une réduction de la pression, (c) cavité métastable, (d) sous cisaillement, (e) bulle de gaz [15].

D'après Lee, sa théorie décrit très bien qualitativement l'influence du cisaillement sur la germination de bulles de gaz dans le polymère. Cependant, il ne prouve pas sa théorie et il reconnaît la difficulté de créer un modèle prédictif permettant d'obtenir une estimation du nombre de bulles créées par ce mécanisme et il ne cherche pas à en développer.

Chen & al [27, 30-32], qui travaillent chez Trexel Inc, proposent une autre explication : le cisaillement influe sur la germination en étirant les embryons qui prennent une forme ellipsoïdale. Cette déformation faciliterait l'expansion des embryons, et donc leur transformation en bulles de gaz, en augmentant leur surface. En effet, ils partent du principe que la contrainte de cisaillement permet de transformer l'énergie mécanique de cisaillement en énergie de surface nécessaire à la création des parois des bulles. Cependant, les embryons étant très petits (300nm d'après la référence [3]) il me semble difficile de les étirer.

I.2.2 <u>Croissance des bulles de gaz</u>
La croissance des bulles est la seconde étape du moussage des polymères. Elle se fait par diffusion des molécules de gaz du fondu vers les bulles. Il est connu que la taille des bulles, la distribution de taille des bulles, la densité de la mousse et le type de porosité (ouverte ou fermée) jouent un rôle très important dans le contrôle des propriétés de la mousse. C'est pourquoi il est essentiel d'être capable de prédire et de contrôler la taille des bulles pendant leur croissance dans le moule d'injection ou pendant l'expansion libre du jonc en sortie d'extrudeuse de manière à atteindre les propriétés désirées. L'étude fondamentale de la croissance des bulles est donc très importante.

La croissance des bulles a une cinétique et celle-ci est d'autant plus rapide que le liquide est sursaturé en gaz, mais elle n'est pas instantanée car il faut du temps pour que le gaz dissous diffuse dans le polymère fondu jusqu'aux bulles.

Depuis 1917, de nombreuses études théoriques ont porté sur la croissance des bulles dans des fluides ou des polymères. La plupart de ces modèles peuvent être classés en 2 groupes : Modélisation de la croissance d'une seule bulle et modèle cellulaire (modélisation de la croissance de plusieurs bulles en même temps).

Entre 1917 et 1984, les modèles dédiés à l'étude de la croissance des bulles de gaz dans les fluides et les polymères ont été focalisés sur la croissance d'une unique bulle de gaz entourée d'un polymère ou fluide infini, possédant une quantité infinie de gaz disponible pour la croissance. Bien que ces modèles donnent un bon aperçu du phénomène de croissance des bulles, leur application pratique reste très limitée. En effet, ils ne peuvent s'appliquer que si les bulles restent très éloignées les unes des autres et n'interagissent pas entre elles. Or, les procédés réels de mise en œuvre de mousses impliquent la croissance d'une multitude de bulles de gaz qui grandissent à proximité les unes des autres dans un espace limité possédant une quantité de gaz dissous elle aussi limitée. Ces limitations ont amené **Amon & Denson** à développer leur modèle dit modèle cellulaire (Cell Model).

I.2.2.1 Modèle cellulaire

Le modèle cellulaire a été très largement utilisé pour décrire la dévolatilisation et les procédés de moussage des polymères en batch et par extrusion.

Amon & Denson ont développé ce modèle en 1984 [34, 35]. Il permet de prédire la croissance d'une bulle de gaz dans une solution monophasée liquide/gaz dissous de volume fini, qui contient un grand nombre de bulles de gaz situées à proximité de la bulle de gaz d'intérêt. Le modèle est développé en assignant une quantité spécifique de liquide environnant (cellule) à chaque bulle présente dans le réservoir de liquide. La bulle de gaz d'intérêt est sphérique et est contenue dans une enveloppe de liquide concentrique (Figure I-15).



Figure I-15: Cellule élémentaire du modèle cellulaire: une bulle de gaz de rayon Rg, entourée d'un mélange gaz/polymère.

Avec, $P_g(t)$ la pression à l'intérieur de la bulle de gaz, $R_g(t)$ le rayon de la bulle de gaz, S(t) le rayon de l'unité cellulaire, $C_g(r,t)$ la concentration de gaz dans le fondu en r à l'instant t, et K_g la constante de Henry.

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

1 - Le gaz présent dans un bulle est un gaz parfait,

2 - La germination est hétérogène et instantanée,

3 - L'équilibre thermodynamique est constamment maintenu à l'interface gaz/liquide : donc d'après la loi de Henry $C_g(r = R) = K_g P_g(t)$ avec Kg constante de Henry.

4 - Les propriétés du mélange liquide/gaz dissous sont indépendantes de la quantité de gaz dissoute.

5 - Les effets d'inertie sont négligeables (bas nombre de Reynolds)

6 - Le liquide est newtonien et incompressible

7 - Pas de perte de gaz dans l'environnement.

Remarque : il est évident que les hypothèses 4 et 6 ne sont généralement pas satisfaites pour les systèmes polymère/gaz dissous.

Initialement, la bulle possède un rayon R₀ et une pression p_{g0}. Comme le système est à l'équilibre thermodynamique, $C_g(R_0) = Hp_{g0}$. Par contre, du fait de la surpression, p_{g0} > p_{ext}, le système n'est pas à l'équilibre mécanique. Pour l'atteindre, la bulle commence à croître et p_g à décroître. De ce fait, la concentration à l'interface C_g(R_g,t) décroît également par la loi de Henry. Un gradient de concentration s'établit ainsi, diffusant le gaz du polymère vers la bulle.

Les équations d'équilibre permettent de décrire le modèle cellulaire :

- La conservation de la masse et de la quantité de mouvement donnent :

$$\frac{\mathrm{d}R_g}{\mathrm{d}t} = \frac{V + \frac{4\pi R_g^2}{3}}{4\eta V} \left[\left(P_g - P_{ext} \right) R_g - 2\gamma \right] - \frac{R_g}{3} \frac{\mathrm{d}\ln\rho_l}{\mathrm{d}t}$$
 I-19

Avec V, le volume de liquide dans la cellule, η , la viscosité du polymère, γ , la tension superficielle entre le polymère et le gaz, ρ_{l} , la masse volumique du liquide.

- La conservation de la masse de gaz dans le mélange : le gain de masse de la bulle entre t_0 et t est égal à la perte de masse de gaz dans le liquide entre ces 2 instants.

$$\frac{4\pi}{3} \left[R_g^3 \rho_g - R_0^3 \rho_{g0} \right] = mc_0 - \int_R^S 4\pi r^2 C_g \rho_l dr$$
 I-20

Les mousses polymères : synthèse bibliographique

avec m , masse du liquide dans la cellule, ρ_g la masse volumique de gaz dans la bulle à l'instant t et ρ_{g0} la masse volumique de gaz dans la bulle à l'instant t=0. - La loi de Fick

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_g}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_g}{\partial r} \right)$$
 I-21

avec v_r, vitesse radiale et D la diffusivité en m².s-¹.

Remarque : la géométrie du système rend plus aisée l'utilisation de coordonnées sphériques.

Les conditions limites et initiales sont les suivantes :

- $R_g(0)=R_0$ - $C_g(r,0)=c_0$ - $C_g(R,t)=K_gp_g$ - $\frac{\partial C_g}{\partial r}(S,t)=0$ (pas de perte de gaz avec l'extérieur)

Les conditions limites et initiales et les 3 équations d'équilibre décrivent entièrement le modèle cellulaire.

Dans des conditions isothermes, la masse volumique ρ_l reste constante car elle est supposée ne dépendre que de la température.

Dans des conditions anisothermes (cas réel), 2 comportements différents peuvent être caractérisés. Loin de l'équilibre mécanique, la variation de ρ_1 peut être négligée devant les autres termes. Cependant, proche de l'équilibre mécanique $[(p_g-p_{ext})R_g-2\gamma$ tend vers 0] ou lorsque le polymère commence à se solidifier (η tend vers + ∞), l'équation de la conservation de la masse et du mouvement entraîne R_g proportionnel à $\rho_{\Gamma}^{-1/3}$. Cela rend compte de l'effet contractant de l'augmentation de la viscosité. Ce modèle prévoit également un rayon maximal des bulles de gaz (contrairement au « single bubble growth model »).

Plus généralement, le modèle rend compte des tendances suivantes :

- la vitesse de croissance augmente avec la diffusivité et/ou la concentration de l'agent moussant,

- la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de la viscosité du mélange.

I.2.2.2 Modèle cellulaire modifié

Bien que le modèle cellulaire soit une véritable avancée dans la description de la croissance de bulles de gaz dans un liquide, il doit être amélioré pour être utilisable dans le domaine des mousses thermoplastiques. Ainsi, **Amon et Denson** ont modifié leur modèle cellulaire de manière à prendre en compte le caractère non-newtonien et viscoélastique des systèmes polymères [35] (dans le cas non isotherme). Il est aussi nécessaire de prendre en compte la variation des propriétés du polymère en fonction de la quantité de gaz dissous.

Ce modèle modifié peut être appliqué directement à des cas pratiques comme le moulage par injection ou le moussage en batch. Ceci a été vérifié par **Arefmanesh et Advani** [36, 37] (moussage en moulage par injection d'un système PC/agent moussant chimique) ainsi que par Ramesh & al.

[38] (moussage en batch d'un système PS/CO₂). Dans les deux cas, les prédictions du modèle cellulaire viscoélastique étaient comparables aux résultats expérimentaux.

Pour utiliser ce modèle en extrusion, il est impératif de le modifier à nouveau de manière à prendre en compte la perte d'agent moussant à travers le fondu vers l'extérieur, la plastification du polymère par le gaz dissous et l'évolution de la viscosité pendant le refroidissement. **Lee et Ramesh** ont modifié le modèle cellulaire viscoélastique de manière à prendre en compte ces trois phénomènes [39]. Les prédictions de leur modèle sont en adéquation avec leurs résultats expérimentaux.

I.2.3 Stabilisation de la structure de la mousse

La dernière étape de la formation d'une mousse est sa stabilisation. Pour les mousses thermoplastiques, la stabilisation se fait par refroidissement de la matrice polymère, ce qui fige la structure.

Le moment où intervient la stabilisation de la mousse impacte fortement la morphologie finale de la mousse. Si la mousse est refroidie trop tôt, alors la croissance n'est pas optimale. Si elle est refroidie trop tard, des phénomènes de coalescence peuvent avoir lieu (deux bulles se rapprochent l'une de l'autre et se combinent pour n'en faire plus qu'une).

Il est communément admis que les phénomènes de coalescence sont dépendants de la rhéologie de la matrice polymère : plus le polymère fondu a une viscosité élongationnelle élevée et manifeste du strain hardening, moins il y aura de phénomènes de coalescence. Le strain hardening est une augmentation de la viscosité élongationnelle au dessus de la courbe de viscoélasticité linéaire. **Taki et al.** [40] sont, à notre connaissance, les seuls à avoir étudié de manière approfondie l'influence du comportement rhéologique du polymère sur les mécanismes de coalescence. Ils ont fait leur étude sur du PP moussé par du CO₂ en voie physique. Quatre PP ayant des caractéristiques et des comportements rhéologiques différents (Figure I-16) ont été testés.

L'analyse de la viscosité élongationnelle du PP2 et du PP3 montre qu'ils ont un comportement différent. La viscosité élongationnelle du PP3 montre un comportement de strain hardening, conforme à ce qu'on attend d'un polymère branché alors que la viscosité élongationnelle du PP2 augmente de manière monotone et atteint un palier à une valeur de viscosité élongationnelle égale à 3 fois la viscosité en cisaillement à taux de cisaillement nul.

Polymer type	Code	$\bar{M}_{\rm w}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Polymer processing to be used
Homo	PP1	610 000	6.5	Extrusion
Homo	PP2	410 000	5.0	Extrusion
Cross linked	PP3	330 000	5.0	Foaming
Homo	PP4	184 000	3.6	Injection



Figure I-16: Caractéristiques et comportement rhéologique des différents polymères testés[40].

L'observation de la coalescence se fait in situ, grâce à un appareil possédant deux fenêtres de visualisation parallèles en saphir. L'agent moussant est introduit dans l'espace entre les 2 fenêtres de visualisation grâce à une ligne d'arrivée de gaz et à une pompe. L'observation se fait grâce à un microscope et à une caméra rapide. L'échantillon est placé sous forme de disque dans la chambre entre les 2 fenêtres. La cellule est ensuite chauffée jusqu'à la température désirée (170 ou 200°C) puis l'échantillon est compressé jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ 100µm. En même temps, le CO_2 est introduit dans la cellule sous une pression de 11 MPa et la pression est maintenue pendant 1h (dissolution du CO_2 dans le PP). Le moussage est déclenché en relâchant la pression dans la cellule ($\Delta P/\Delta t = 0,15-0,25$ MPa/s). La caméra permet de prendre une photo toutes les 0,1s.

Grâce aux observations in situ du moussage, 4 modes de coalescence ont été observés. Ils sont différenciés par la dynamique de déformation de l'interface et par la forme des bulles qui coalescent. La Figure I-17 résume les 4 modes de coalescence observés.



Figure I-17: Classification des différents modes de coalescence observés [40].

- Le premier mode est la coalescence de 2 bulles sphériques. Les 2 bulles qui sont entrain de coalescer créent une interface plane entre elles. Cette interface est pressée par l'expansion des bulles jusqu'à la rupture. Ce mode de coalescence a été fréquemment observé avec le PP4, PP qui a la plus petite masse molaire moyenne en poids et dont le comportement rhéologique est newtonien sur une large gamme de taux de cisaillement.
- Second mode de coalescence : Quand le polymère est moussé dans l'espace entre les 2 fenêtres de visualisation, le polymère s'écoule du centre de la cellule vers l'extérieur à cause de l'expansion du volume. Quand une bulle s'écoule dans un milieu viscoélastique, elle se déforme et devient ellipsoïdale à cause de la différence de contraintes normales le long de la ligne d'écoulement. Dans le mode de coalescence n°2, une bulle de forme ellipsoïdale approche et pénètre une autre bulle dans l'écoulement viscoélastique. L'interface s'établit au début de la coalescence, puis se déforme dans le sens de l'écoulement jusqu'à la rupture. Le mode de coalescence n°2 peut être divisé en 2 sous groupes en fonction de l'amplitude de la déformation

de l'interface. Dans le premier groupe, le degré d'élongation de l'interface est faible et l'interface rompt très rapidement après que les bulles soient entrées en contact. Ce type de coalescence a été observé avec les PP1 et PP2. Dans le second groupe, le degré de déformation de l'interface est très important et les bulles pénètrent profondément. Ce type de coalescence a été observé pendant le moussage du PP3, le PP qui manifeste du strain-hardening.

- La caractéristique du troisième mode est la création d'une petite bulle satellite résiduelle à la coalescence. D'après les auteurs, ce phénomène est probablement dû à la contrainte normale exercée par la matrice polymère sur la bulle le long de la ligne d'écoulement.
- Le mode n°4 est observé dans la phase finale de la coalescence. La phase gaz commence à percoler dans la matrice polymère jusqu'à ce que le CO_2 diffuse entièrement à l'extérieur.

Ainsi, le mécanisme de coalescence dépend fortement des propriétés rhéologiques du polymère fondu. Un polymère qui manifeste du strain hardening ralentit fortement la coalescence des bulles et peut même la supprimer complètement.

I.3 <u>Mise en œuvre de mousses thermoplastiques par extrusion</u>

Dans un premier temps, la mise en œuvre des polymères par extrusion monovis et bivis est décrite dans ce paragraphe. Puis les différentes stratégies de mise en œuvre des mousses thermoplastiques ainsi que l'influence des paramètres du procédé d'extrusion sur la structure des mousses obtenues seront présentées.

I.3.1 Mise en œuvre des polymères par extrusion [41]

L'extrusion est de loin le plus important des procédés de mise en oeuvre des polymères. C'est un procédé continu qui est utilisé pour fabriquer des produits finis ou semi-finis (films, plaques, tubes...) par passage à travers une filière, mais également pour des étapes de granulation, de compoundage, voire de polymérisation. Les fonctions principales du procédé sont d'assurer la fusion du polymère solide, puis la mise en pression et le mélange du polymère fondu, afin d'alimenter dans de bonnes conditions la filière placée en tête, qui donnera sa forme au produit fabriqué.

I.3.1.1 Extrusion monovis

Une extrudeuse monovis est une vis de type Archimède qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique de manière à fondre le polymère et à le mettre en pression pour qu'il puisse franchir la filière.

On peut distinguer trois zones phénoménologiques (Figure I-18) :

- La zone d'alimentation dans laquelle le polymère est entièrement solide (en granulés ou en poudre plus ou moins compactée). Ce sont les forces de frottement entre le polymère et le métal qui vont conditionner le déplacement du solide.
- La zone de plastification dans laquelle coexistent le polymère encore solide et le polymère déjà fondu. Dans cette zone, la profondeur du chenal diminue au fur et à mesure ce qui entraîne la compression de la matière.

- La zone de pompage dans laquelle le polymère est totalement fondu. Elle sert à porter le polymère à la pression nécessaire pour assurer l'écoulement dans la filière. A cet endroit, la pression est en général supérieure à 20MPa.



Figure I-18: Schéma de principe d'une extrudeuse monovis.

I.3.1.2 <u>Extrusion bivis</u>

Une extrudeuse bivis est composée de deux vis plus ou moins interpénétrées, tournant à l'intérieur d'un fourreau en forme de huit.



Figure I-19: Schéma de principe d'une extrudeuse bivis.

Il existe beaucoup de types différents d'extrudeuses bivis. Les deux principaux critères qui servent à les classer sont :

- Le sens de rotation : on parlera de vis co-rotatives si elles tournent dans le même sens et de vis contra-rotatives sinon.
- L'interpénétration : les vis seront dites interpénétrées si le filet de l'une pénètre à l'intérieur du chenal de l'autre. Cette interpénétration pourra être partielle ou totale. Dans les autres cas, on aura affaire à des vis tangentes ou non interpénétrées.



Figure I-20: Classification des systèmes bi-vis.

Entre l'entrée et la sortie de l'extrudeuse bivis, on retrouve les mêmes zones fonctionnelles qu'en extrusion monovis, c'est-à-dire convoyage solide, fusion et écoulement à l'état fondu. Cependant, à la différence d'une extrudeuse monovis, une extrudeuse bivis a une géométrie beaucoup plus

complexe. En effet, la plupart des machines bivis sont modulables, c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'éléments de longueur donnée que l'on peut agencer à son gré sur un arbre cannelé pour obtenir un profil donné.

Ces éléments sont principalement de deux types :

- Eléments de transports à pas direct ou inverse,
- Eléments malaxeurs.



Figure I-21: Exemple d'éléments de transport et malaxeurs.

Les éléments malaxeurs sont des éléments dépourvus d'hélicité, de section identique à celle des éléments de vis et d'une certaine épaisseur. Ils sont montés sur les arbres en étant décalés d'un certain angle les uns par rapport aux autres, ce qui provoque pendant leur rotation des écoulements complexes, aptes à un mélange efficace. Ce décalage est dit direct (ou droit) si les sommets créent un pseudo-chenal analogue à celui d'un élément de vis de transport à pas direct. Dans le cas contraire, on parlera de décalage inverse ou gauche. Les éléments malaxeurs et les éléments à pas inverse constituent des éléments restrictifs, qui ont tendance à s'opposer à l'écoulement du polymère vers l'aval de la machine.

Une autre particularité des extrudeuses bivis est qu'elles fonctionnent généralement en n'étant que partiellement remplies. En effet, le convoyage de matière solide se fait par l'effet de déplacements positifs des vis interpénétrées, et non plus comme en monovis, sous l'effet des forces de frottement. Il en résulte que la zone d'alimentation et plus généralement les zones de transport le long de la vis (hors éléments restrictifs), peuvent n'être que faiblement remplies. Ceci permet de découpler les deux paramètres de fonctionnement que sont le débit massique d'alimentation et la vitesse de rotation des vis.

1.3.2 Mise en œuvre de mousses thermoplastiques par extrusion

Le principe du moussage par extrusion est simple : dans un premier temps, les granulés de polymères sont fondus dans l'extrudeuse, puis soit le gaz permettant le moussage est injecté dans le fondu (s'il s'agit d'un agent moussant physique), soit il est généré par décomposition thermique (s'il s'agit d'un agent moussant de type chimique). Le gaz est dissous dans le polymère fondu car l'intérieur de l'extrudeuse est sous pression. La dissolution de l'agent moussant dans le polymère fondu entraîne une plastification du polymère et donc une diminution de sa viscosité. Quand le mélange polymère/gaz dissous passe dans la filière de l'extrudeuse, la pression diminue et devient inférieure à la pression critique de solubilisation du gaz dans le polymère fondu ce qui entraîne une instabilité thermodynamique, ΔP : le système est alors sursaturé. Ainsi, le gaz forme des germes qui

vont croître par diffusion du gaz dissous du polymère fondu vers les germes. Lorsque le polymère fondu sort de la filière, il se refroidit et sa viscosité augmente. La croissance des bulles de gaz est alors freinée puis elle s'arrête lorsque le polymère cristallise.

Le procédé d'extrusion est très utilisé car il n'est pas nécessaire de modifier les extrudeuses ou d'ajouter des équipements supplémentaires pour obtenir des mousses thermoplastiques lorsqu'un agent moussant chimique est utilisé [42].

L'utilisation d'un agent moussant de type physique ne permet pas d'utiliser les équipements classiques d'extrusion. Il est nécessaire de les modifier de manière à pouvoir injecter le gaz, le dissoudre et le disperser uniformément dans le polymère fondu. La littérature propose de nombreux systèmes le permettant [43-51]. De manière générale, il s'agit d'extrudeuses mono ou bivis équipées de mélangeurs et/ou de pompes à engrenage et/ou d'échangeur de chaleur. Les mélangeurs permettent d'homogénéiser le système polymère/gaz dissous. La pompe à engrenage permet de contrôler le débit de polymère, d'augmenter la contre-pression à l'intérieur de l'extrudeuse et de fournir un ΔP supérieur en sortie d'extrudeuse pour favoriser la germination. Enfin, les échangeurs de chaleur permettent de refroidir uniformément le fondu avant sa sortie de l'extrudeuse de manière à augmenter sa viscosité ce qui permet un meilleur contrôle du moussage en sortie de filière.

I.3.3 Influence des paramètres de procédé sur le moussage.

En général, le procédé de moussage, c'est-à-dire la germination et la croissance des bulles de gaz ainsi que la stabilisation de la structure de la mousse, est contrôlé par deux jeux de variables : les propriétés physiques et rhéologiques (solubilité et diffusivité de l'agent moussant, tension interfaciale, viscosité élongationnelle du polymère fondu, ...) et les paramètres du procédé (concentration en agent moussant, cisaillement, température, pression, temps de séjour...). Chaque paramètre a une influence directe ou indirecte sur la morphologie finale de la mousse obtenue et sur ses propriétés mécaniques. Par conséquent, la connaissance de l'influence de ces variables est très importante pour optimiser la structure de la mousse de manière spécifique à chaque application.

I.3.3.1 Influence de l'agent moussant

L'agent moussant est un des éléments clefs du procédé de moussage : sa nature (à travers ses propriétés physiques et ses interactions avec le polymère) et sa concentration ont une influence sur la germination et la croissance des bulles de gaz.

- Influence de la nature de l'agent moussant :

Les agents moussants utilisés peuvent posséder une longue chaîne carbonée comme le butane, le pentane, les CFC... ou peuvent être des gaz inertes comme le CO_2 ou le N_2 .

Les agents moussants à longues chaînes sont connus pour avoir une haute solubilité dans les polymères fondus (exemple: FC-11 est soluble dans le PP à plus de 90% en poids à 200°C et sous 13,8MPa [46]), une faible volatilité et une faible diffusivité. Leur haute solubilité est très

avantageuse pour la germination des bulles de gaz ; plus le gaz est soluble dans le polymère fondu, plus la pression nécessaire à la dissolution et au maintien de l'agent moussant dans le fondu est petite. Si l'agent moussant a une faible solubilité, alors il faut être sous forte pression pour dissoudre l'agent moussant dans le fondu, ce qui entraîne plus d'auto-échauffement. Il est alors plus difficile de diminuer la température avant la sortie de l'extrudeuse pour atteindre la température optimale de moussage (voir paragraphe I.3.3.4). Ainsi, à iso $\Delta P/\Delta t$ et ΔP , une plus faible solubilité de l'agent moussant entraîne un taux de germination plus faible. La faible diffusivité est, quant à elle, très avantageuse pour le contrôle de la croissance des bulles de gaz. En effet, lorsque le gaz diffuse lentement, il est plus aisé de contrôler la croissance des bulles mais ça permet aussi d'éviter que le gaz ne s'échappe trop rapidement du fondu.

Les gaz inertes sont connus pour leur faible solubilité en comparaison aux agents moussants à longue chaîne (la solubilité du CO_2 est d'environ 25 % en poids à 200°C et sous 27,6MPa dans le PP [3]). Ils ont aussi, en général, une très haute volatilité et diffusivité. La faible solubilité et la haute diffusivité sont défavorables à la germination et à la croissance des bulles de gaz ; avec une faible solubilité, la germination demande une grande diminution de la pression ou une grande augmentation de la température pour avoir lieu et la haute diffusivité favorise le départ du gaz en dehors du fondu. La haute volatilité est en revanche très favorable à la germination.

La Figure I-22 montre l'influence de la nature de l'agent moussant sur la structure de la mousse.

C. B. Park a comparé la densité de bulles obtenue dans une mousse de PP moussée avec 2 gaz inertes différents (CO_2 et N_2)[52]. La mousse a été mise en œuvre dans les mêmes conditions d'extrusion, à concentration en agent moussant constante. La densité de bulles obtenue avec le CO_2 est de 6.10⁸cell/cm³ alors que celle obtenue avec N_2 est de 3.10⁷cell/cm³. Cette différence s'explique par la différence de solubilité entre les 2 gaz : dans le PP à 200°C et sous 27,6MPa, la solubilité du N_2 est d'environ 4 % en poids alors que celle du CO_2 est d'environ 25% en poids. Des résultats similaires sont observés dans le HIPS. Ainsi, la quantité de CO_2 dissoute dans le polymère est supérieure à celle de N_2 pour un même ΔP ou ΔT . Par conséquent, une plus grande instabilité thermodynamique et donc une plus grande quantité de bulles est obtenue avec le CO_2 .



Figure I-22 : Influence de la nature de l'agent moussant sur la structure de la mousse obtenue [52].

Influence de la concentration en agent moussant :

L'influence de la quantité d'agent moussant sur la densité de bulles est facile à comprendre : lorsque la quantité de gaz dissous augmente, l'instabilité thermodynamique générée par une même diminution de pression lors du passage de la filière augmente, le nombre de bulles issues de la germination augmente ce qui entraîne en général une diminution de la densité de la mousse. De nombreux auteurs confirment ces effets.[42, 44, 47-51, 53, 54]

Ainsi, **C. B. Park** (Figure I-23) a étudié l'influence de la quantité d'isopentane sur la densité de bulles obtenue dans une mousse PP sans agent nucléant : lorsqu'il passe de 10% à 20% en poids d'isopentane, la densité de bulles augmente de 1.10³ à 1.10⁶ bulles/cm³. [55]



Figure I-23: Influence de la concentration en isopentane sur la densité de bulles obtenue dans une mousse de PP[55].

I.3.3.2 Influence de l'agent nucléant

L'ajout d'agents nucléants est très utilisé dans la mise en œuvre par extrusion des mousses thermoplastiques. En effet, il favorise fortement la germination (comme le montre la Figure I-24) en abaissant la barrière d'énergie à franchir par rapport à la germination homogène. Donc, la présence d'un agent nucléant permet de diminuer l'instabilité thermodynamique qui doit être généré dans le procédé (ΔP ou ΔT) pour que la germination se produise. Ainsi, dans les mêmes conditions de procédé, l'instabilité thermodynamique générée par le passage du fondu dans la filière sera beaucoup plus grande par rapport à la barrière d'énergie à franchir avec un agent nucléant (germination hétérogène) que sans (germination homogène). Il en résulte un nombre de nucléi beaucoup plus important et donc beaucoup plus de bulles.

Les agents nucléants les plus utilisés sont le talc ou des nanoparticules d'argile. Ils se présentent sous forme de poudre solide très fine qui doit être bien dispersée dans le polymère pour être efficace. Le taux d'agent nucléant utilisé varie de 1 à 10% en poids. Cependant, il est conseillé de ne pas dépasser 2% en poids [3] car une trop grande quantité d'agent nucléant risque d'empêcher sa bonne dispersion dans le fondu[8].

Remarque : Les embryons de CO_2 peuvent servir eux-mêmes d'agent nucléant avant de croître sous forme de bulles de gaz[3].



Figure I-24 : Influence de la présence d'un agent moussant sur le moussage du système PS/FC-11. (a) : sans agents nucléants, (b) avec agents nucléants[56].

I.3.3.3 Influence de la diminution de la pression ΔP et du taux de diminution de la pression $\Delta P/\Delta t$

De nombreuses études sur l'influence du saut de pression ΔP et du taux de diminution de la pression $\Delta P/\Delta t$ sur la germination ont été faites.

D'après les théories classiques de germination, c'est le saut de pression ΔP imposé au système polymère/gaz dissous lors du passage par la filière de l'extrudeuse qui déclenche la germination : le nombre de bulles de gaz issu de la germination augmente avec le ΔP . D'après ces théories, $\Delta P/\Delta t$ ne devrait pas avoir d'influence, or les expériences montrent qu'il n'en est rien.

L'une des études les plus complètes sur le sujet a été menée par l'équipe de **C. B. Park** et notamment par **P. C. Lee** [44, 47]. Ils ont étudié l'influence de ΔP et de $\Delta P/\Delta t$ sur la germination avec un système HMSPP/CO₂ supercritique contenant 0.8% en poids de talc. Ils utilisent 8 filières différentes séparées en 3 groupes. A l'intérieur de chaque groupe, les filières ont le même $\Delta P/\Delta t$ mais des ΔP différents. Les caractéristiques des 8 filières utilisées sont répertoriées dans le Tableau I-1 et la Figure I-25 (à gauche).

La Figure I-25 (à droite) montre les densités de bulles obtenues avec chacune des filières. Lorsque les résultats obtenus à l'intérieur de chaque groupe de filières (même $\Delta P/\Delta t \& \Delta P$ différents) sont comparés, il est clair que l'influence du ΔP est faible.

Lorsque les résultats obtenus pour les différents groupes de filières sont comparés (ΔP identiques mais $\Delta P/\Delta t$ différents), il est flagrant que $\Delta P/\Delta t$ est le facteur clef de la germination : plus il est élevé, plus la densité de bulles est importante. Ainsi un ΔP de 13,8 MPa et des $\Delta P/\Delta t$ de 7,2MPa/s et de 155 MPa/s engendrent des densités de bulles de respectivement environ 10⁴ et 10⁶ bulles/cm³.

Die group	Die no.	Pressure drop level, MPa (psi)	Die diameter, mm (inch)	Die length, mm (inch)	Average residence time (ms)	Pressure drop rate (MPa/s)
Group 1	Die 1	6.9 (1000)	0.940 (0.037)	12.79 (0.50)	4.44E + 1	1.55E + 2
	Die 2	13.8 (2000)	0.940 (0.037)	25.70 (1.01)	8.92E + 1	1.55E + 2
	Die 3	20.7 (3000)	0.940 (0.037)	38.61 (1.52)	1.34E + 2	1.55E + 2
Group 2	Die 4	6.9 (1000)	1.219 (0.048)	24.73 (0.97)	1.44E + 2	4.80E + 1
1	Die 5	13.8 (2000)	1.219 (0.048)	49.70 (1.96)	2.90E + 2	4.80E + 1
	Die 6	20.7 (3000)	1.219 (0.048)	74.68 (2.94)	4.35E + 2	4.80E + 1
Group 3	Die 7	6.9 (1000)	1.854 (0.073)	71.30 (2.81)	9.62E + 2	7.2
1	Die 8	13.8 (2000)	1.854 (0.073)	143.3 (5.64)	1.93E + 3	7.2

Tableau I-1:Caractéristiques des 8 filières utilisées par Lee lors de son étude sur l'influence du ΔP/Δt et du ΔP sur le moussage du système HMSPP/CO2sc/0.8% talc (% en poids).



Figure I-25: Résultats de l'étude de Lee sur l'influence du ΔP/Δt et du ΔP sur le moussage du système HMSPP/CO₂sc 0.8% talc (%en poids) [44].

Les résultats sont les mêmes dans l'étude de **Spitael et Macosko** [51] dans laquelle ils étudient l'influence du $\Delta P/\Delta t$ sur la germination de bulles de CO_2 dans le PP avec 0.5% de talc (%poids).

L'influence de $\Delta P/\Delta t$ ne s'explique pas de manière thermodynamique mais plutôt cinétique: - lorsque $\Delta P/\Delta t$ est faible, peu de bulles apparaissent au départ car l'écart par rapport à l'équilibre est faible. Ce $\Delta P/\Delta t$ lent donne du temps aux bulles pour croître par diffusion ce qui laisse moins de gaz disponible dans le fondu pour former de nouveaux germes. Comme le montre la Figure I-26 (B)[51], le résultat est une mousse possédant peu de grandes bulles.

- lorsque $\Delta P/\Delta t$ est important, un grand nombre de germes est formé très rapidement, ce qui laisse peu de gaz disponible pour la croissance de ces germes. Ainsi, la mousse obtenue possède de nombreuses petites bulles (Figure I-26 (A)).





Ainsi, $\Delta P/\Delta t$ affecte l'équilibre entre la germination et la croissance ce qui influence le nombre et la taille des bulles dans la mousse.

1.3.3.4 <u>Influence de la température du fondu et du refroidissement sur la</u> <u>densité de la mousse</u>

La température du fondu au niveau de la filière a une grande influence sur l'expansion de la mousse et donc sur la densité de la mousse obtenue. Tous les auteurs observent le même phénomène : dans un premier temps, lorsque la température du fondu augmente, l'expansion augmente et la densité de la mousse diminue jusqu'à la température optimale (dépendante de la concentration en agent

200 µm

moussant) pour laquelle l'expansion est maximale et la densité minimale. Au dessus de cette température, la densité de la mousse augmente avec la température alors que l'expansion diminue (Figure I-27).



Figure I-27: Influence de la température sur la densité de la mousse et sur l'expansion (système PP/butane contenant 0.8% en poids de talc) [46].

La Figure I-28 illustre bien l'influence de la température sur l'expansion des mousses en sortie d'extrudeuse : lorsque la température augmente, le diamètre du jonc commence par augmenter jusqu'à un maximum puis il diminue.



Figure I-28: Influence de la température sur l'expansion d'un jonc de PP moussé avec du butane et 0,8 % de talc (% en poids)[47].

La littérature montre que l'expansion finale de la mousse et sa densité sont gouvernées par deux mécanismes principaux : la fuite de l'agent moussant hors du fondu et la solidification de la matrice polymère [47].

La fuite de gaz est corrélée à la température du fondu. La diffusivité du gaz à haute température est très élevée, par conséquent, si la température du fondu est trop élevée en sortie d'extrudeuse, le gaz peut facilement s'échapper hors de la structure moussée. De plus, à haute température, les bulles grandissent plus vite (diffusion du gaz vers les bulles plus rapide et viscosité du polymère moins élevée donc moins de résistance à l'expansion de la bulle (voir équation I-19)), ainsi l'épaisseur des murs des bulles diminue, ce qui facilite encore la diffusion du gaz hors du fondu.

La mousse se stabilise lorsque la matrice polymère se solidifie: la solidification de la matrice est le second facteur critique qui affecte l'expansion finale des mousses thermoplastiques.

Les polymères semi-cristallins fondus se solidifient au moment de la cristallisation pendant le refroidissement : La structure de la mousse est figée à ce moment là. Si la cristallisation se produit dans la phase primitive du moussage, c'est-à-dire avant que le gaz dissous n'ait diffusé en dehors de la matrice polymère et dans les bulles qui ont germé, la mousse ne sera pas complètement expansée. De cette manière, pour atteindre l'expansion maximale, la cristallisation (ou solidification) ne doit pas se produire avant que tout le gaz dissous n'ait diffusé à l'intérieur des bulles.

Ainsi, la température de mise en œuvre à la filière détermine le temps nécessaire à la solidification du polymère fondu. La température doit donc être suffisamment élevée de manière à laisser suffisamment de temps au gaz pour diffuser dans les bulles avant la cristallisation. **Si la température du fondu au moment du passage de la filière est trop proche de la température de cristallisation de la matrice, le polymère fondu se solidifie trop rapidement avant que la mousse n'ait atteint son expansion maximale. Cependant, si la température est trop élevée, le temps de solidification est trop long et le gaz qui a diffusé en dehors du polymère fondu vers les bulles va s'échapper hors de la mousse, ce qui limite l'expansion.**



Figure I-29 : Mécanismes fondamentaux de l'expansion des mousses thermoplastiques en sortie d'extrudeuse [47].

Les résultats expérimentaux sont en accord avec ces 2 mécanismes: il existe une température du fondu au niveau de la filière optimale pour laquelle la mousse aura la plus faible densité et la plus grande expansion. Comme montrent les Figure I-29 et Figure I-30, en dessous de cette température, l'expansion est gouvernée par la solidification. Elle augmente quand la température augmente. Au dessus de cette température optimale, l'expansion est gouvernée par la fuite de gaz et elle diminue quand la température augmente.



Figure I-30: Mécanismes qui gouvernent l'expansion des mousses thermoplastiques [47].

I.3.3.5 <u>Influence de la nature du polymère</u>

La nature du polymère affecte non seulement ses interactions avec l'agent moussant (solubilité et diffusivité) mais aussi le comportement rhéologique du fondu : comme vu dans les paragraphes précédents, ces paramètres ont tous une influence particulière sur la germination et la croissance des bulles de gaz.

Outre la viscosité en cisaillement, il existe un autre paramètre rhéologique qui contrôle la croissance et la stabilisation des bulles de gaz : la viscosité élongationnelle et le « strain hardening ». De façon similaire à l'étirement qui survient lors d'une étape de blow molding ou de film blowing, l'étirement des murs des bulles pendant la croissance est un processus extensionnel. La viscosité élongationnelle et le « strain hardening » réduisent l'affaissement des murs des bulles et permettent d'éviter la coalescence des bulles : ils ont une très grande influence dans la phase de stabilisation de la mousse. Il existe plusieurs moyens pour augmenter la viscosité élongationnelle et le strain hardening: par exemple

- en modifiant la distribution de masse molaire du polymère (une distribution très large ou bimodale permet d'obtenir du strain hardening) ou
- en mélangeant un polymère linéaire à un polymère branché (Spitael et Macosko ont montré qu'en ajoutant seulement 10% de PP branché à un PP linéaire, le mélange manifestait du strain hardening[51]).

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la nature du PP sur la structure de la mousse obtenue et ont conclu que les polymères qui manifestent du « strain hardening » ont la capacité de retarder la coalescence des bulles et d'augmenter l'expansion [47, 51, 54, 55]. **Bradley et Phillips** [57] ont mis en évidence l'importance de la viscosité élongationnelle dans le procédé de moussage pour la production de mousses PP/CFC 114 basses densités. Ils n'ont réussi à produire des mousses PP basse densité (0,1g/cm³) qu'avec du PP branché alors qu'avec du PP linéaire ils n'ont pas obtenu de mousses acceptables à cause de la coalescence des bulles.

Park et Cheung [55] ont étudié le moussage en extrusion de PP branché et linéaire avec du CO₂ et de l'isopentane sans agent nucléant. Ils ont observé une coalescence sévère dans les mousses à base de PP linéaire (traduite par un taux de porosité ouverte très important) alors que dans les mousses à base de PP branché, elle était beaucoup moins prononcée (taux de porosité fermée important).

Enfin, **Park et Naguib** [46] ont étudié l'influence du mélange de PP linéaire et branché sur la structure des mousses PP/butane obtenues. Ils ont observé que la densité de bulleset l'expansion

augmentent avec la proportion de PP branché. Ils ont attribué ces effets à l'augmentation de la viscosité élongationnelle obtenue via l'addition de PP branché.

I.3.3.6 <u>Bilan</u>

Chaque paramètre du procédé d'extrusion a une influence directe ou indirecte sur la germination, la croissance et la stabilisation des bulles de gaz. Le Tableau I-2 résume l'effet des principaux paramètres du procédé d'extrusion et les recommandations que l'on peut en déduire sur la conduite du procédé de moussage de polymères thermoplastiques en extrusion. Il faut remarquer que l'influence de la viscosité en cisaillement sur la germination et sur la croissance des bulle de gaz n'est pas étudiée directement mais uniquement indirectement via l'effet de la température ou du ΔP .

Paramètre	Influence sur :		Recommandations	
	Germination Croissance		Stabilisation	1
Taux d'	L'instabilité thermo-	Quantité de	La solubilisation de	Il existe une concentration optimale :
agent moussant	dynamique augmente avec la concentration en agent	gaz disponible	l'agent moussant diminue la viscosité du fondu et peut donc	A faible taux, une augmentation de la concentration permet d'augmenter la
	fondu	croissance Effet indirect en diminuant la viscosité du fondu	indirectement favoriser la coalescence	densite de bulles et de diminuer leur taille. Au-delà de la concentration optimale, l'agent moussant entraîne une trop grande diminution de la viscosité du fondu et la structure de la mousse peut s'effondrer par coalescence et fuite de gaz
Taux d'agent nucléant	Favorise la germination hétérogène.			L'agent nucléant permet d'augmenter la densité de bulles et de diminuer leur taille. En général, il est utilisé à un taux inférieur à 2% en poids. Les embryons de CO ₂ peuvent servir d'agent nucléant.
ΔP au	L'instabilité			Une augmentation du ΔP permet
passage	thermodynamique			d'augmenter la densité de bulles et
dans la	augmente avec le ΔP.			de diminuer leur taille.
filiere	Compétition ontro la gormina	tion do		Une commentation de AD (At recomment
ΔP /Δt au passage dans la filière	Compétition entre la germination de nouvelles bulles et la croissance.			d'augmentation du ΔP /Δt permet d'augmenter la densité de bulles et de diminuer leur taille. Les études expérimentales ont montré que c'est un paramètre prépondérant.
Т	En augmentant, la température entraîne une diminution de la viscosité du fondu et donc du ΔP dans la filière. Elle peut donc indirectement limiter la nucléation.	Rôle indirect à travers la viscosité du fondu, la diffusivité du gaz, la tension de surface.	La structure de la mousse est stabilisée par refroidissement. Une augmentation de la température entraîne une diminution de la viscosité du fondu et peut donc faciliter la coalescence.	Il existe une température d'extrusion optimale, résultat du compromis entre un temps de refroidissement suffisant pour que le gaz dissous ait le temps de diffuser dans les bulles germées mais pas trop long pour éviter la diffusion du gaz en dehors du profilé extrudé. Dans le cas du moussage avec des agents moussants, la température de décomposition de l'agent moussant doit être prise en compte dans la définition de la température d'extrusion optimale.
Nature de l'agent moussant	Germination facilitée par une solubilité importante dans le polymère fondu et la volatilité de l'agent moussant.	La croissance est contrôlée par le diffusivité.		Portait robot de l'agent moussant idéal : - Grande solubilité dans le polymère fondu - Diffusivité suffisante pour une croissance rapide des bulles de gaz

				 mais pas trop grande pour limiter la perte d'agent moussant hors du fondu. Volatilité suffisante pour faciliter la germination mais pas trop grande pour limiter la perte d'agent moussant hors du fondu Produit ne présentant pas de danger pour la sécurité des personnes.
Nature du polymère	Influence indirecte via la solubilité de l'agent moussant Dans une étude menée avec du PP, le PP linéaire favorisait la nucléation par rapport aux PP branchés [39]	Influence indirecte via la diffusivité de l'agent moussant	Propriétés rhéologiques : un polymère présentant une viscosité élevée et manifestant du 'strain hardening' permet de limiter la coalescence	Polymère branché de haute viscosité manifestant du « strain hardening »

Tableau I-2: Influence des différents paramètres du procédé d'extrusion sur la germination, la croissance et la stabilisation des bulles de gaz et recommandations sur la conduite du procédé de moussage en extrusion

I.4 Mise en œuvre de mousses thermoplastiques en moulage par injection

Le moulage par injection est le second procédé industriel (après l'extrusion) à être utilisé pour la mise en œuvre de mousses thermoplastiques. Ce procédé permet d'obtenir des mousses dites structurelles, c'est-à-dire composées d'une structure cœur/peau. Le procédé classique de moulage par injection est plus compliqué que le procédé d'extrusion et sera expliqué dans le premier paragraphe de cette partie. Les différentes stratégies d'injection des mousses seront ensuite décrites dans le second paragraphe et finalement, dans le dernier paragraphe, l'influence des paramètres du procédé sur la structure de la mousse obtenue sera étudiée.

I.4.1 Mise en œuvre par injection de polymères thermoplastiques

Le procédé d'injection [58] permet la fabrication de pièces de formes complexes au coup par coup. Contrairement à l'extrusion, ce n'est pas un procédé de mise en œuvre continu. La presse à injecter est composée d'une unité de plastification et d'une unité de fermeture dans laquelle le moule est fixé.



Figure I-31: Le cycle d'injection [58].

Comme le montre la Figure I-31, le cycle d'injection comporte plusieurs étapes :

- Le polymère est fondu dans la vis de plastification. Cette vis recule en tournant ce qui permet d'accumuler une certaine quantité de matière en tête de vis. Cette étape est le dosage (Etape (a) sur la Figure I-31)

- Le polymère est injecté dans le moule. C'est la phase de remplissage (Etape (b)). La vis peut être équipée d'un clapet anti retour qui empêche le polymère de repartir en arrière.

- Une fois le moule rempli, une pression est maintenue jusqu'au figeage de la matière dans le moule. C'est la phase de maintien ou de compactage. Elle permet de compenser le retrait du polymère lors du refroidissement par un apport supplémentaire de polymère fondu. - Le refroidissement continue dans le moule, puis la pièce est éjectée et achève son refroidissement à l'air libre. Pendant ce temps, la plastification recommence. L'unité de plastification est séparée du moule de manière à limiter les transferts thermiques.

Il est intéressant de suivre l'évolution des paramètres de pression P, volume spécifique V et température T pendant le cycle d'injection. La Figure I-32 la représente de manière simplifiée. La plastification correspond au trajet AB. Elle est effectuée à pression relativement faible par rapport à la suite du cycle. La portion BC correspond à la phase de remplissage, considérée en première approximation comme quasi-isotherme. La phase de maintien est représentée par le trajet CE et le refroidissement par le trajet EF. Le refroidissement est considéré comme isochore. Le retrait est d'autant plus faible que le point F est proche du point A.



Figure I-32: Evolution du diagramme PVT du matériau au cours d'un cycle d'injection classique [58].

La Figure I-32 est une version très simplifiée de ce que subit la matière. En effet, l'étape de dosage n'est ici représentée que par la plastification isobare, or une contre-pression est en général appliquée à la vis. Cette contre-pression constitue un frein au recul de la vis et permet de mieux fondre les granulés tout en enlevant les bulles d'air qui pourraient être présentes.

La présence de cette contre-pression s'avère très utile lors de l'injection de mousses thermoplastiques.

I.4.2 Mise en œuvre de mousses thermoplastiques par moulage par injection

La mise en œuvre de mousses thermoplastiques en moulage par injection est beaucoup moins décrite que celle en extrusion. Cela vient de fait que c'est un procédé plus compliqué que l'extrusion et pour lequel il est difficile de décorréler les différents paramètres. Cependant, certaines des conclusions obtenues sur l'influence des paramètres du procédé d'extrusion sur la structure de la mousse obtenue sont transposables au procédé de moulage par injection.

I.4.2.1 <u>Stratégies de mise en oeuvre de mousses thermoplastiques en moulage</u> <u>par injection</u>

L'injection de mousses thermoplastiques est une technologie qui permet d'obtenir une pièce ayant une structure cœur/peau en une seule opération.

La dispersion de l'agent moussant dans le fondu peut se faire de 2 façons différentes en fonction de la nature de l'agent moussant: soit en l'injectant directement dans le fondu (agent moussant physique), soit en ayant mélangé au préalable le polymère avec l'agent moussant chimique qui, sous l'effet de la chaleur lors du dosage, se décomposera en gaz. La dissolution de l'agent moussant dans le polymère fondu entraîne une plastification du polymère et donc une diminution de sa viscosité.

Pendant la mise en œuvre par injection de mousses thermoplastiques, l'étape de dosage est faite sous une contre-pression suffisante pour que le gaz soit dissous dans le fondu, ce qui évite toute expansion prématurée dans l'unité de plastification (contre-pression de 8 à 20MPa pour l'injection de mousse contre 0,3 à 3MPa pour l'injection standard de thermoplastiques).

Quand suffisamment de produit est accumulé pour remplir le moule et obtenir une pièce du poids désiré (inférieur au poids qu'aurait la même pièce non moussée), le fondu est injecté dans le moule. Le saut de pression que subit la matière au passage de la buse (la pression devient inférieure à la pression critique de solubilisation du gaz dans le polymère fondu)est l'instabilité qui déclenche la nucléation. Ensuite, les bulles de gaz s'expansent dans le fondu créant ainsi le cœur de la pièce et la peau se forme car le polymère en contact avec le moule est refroidi très rapidement, ce qui bloque la croissance des bulles de gaz (Figure I-33).

Enfin, contrairement au moulage par injection classique des polymères, lors du moulage par injection de mousses thermoplastiques, il n'y a pas de phase de maintien. C'est l'expansion du polymère qui permet de remplir complètement le moule.



I.4.2.2 Systèmes d'injection de mousses thermoplastiques

La nature de l'agent moussant va conditionner le type d'équipement utilisé pour injecter. En effet, les agents moussants physiques doivent être injectés dans le fondu puis bien dispersés alors que pour les agents moussants chimiques, il « suffit » de correctement les disperser.

Dans le cas du moussage chimique, de nombreuses équipes étudient l'injection de mousses thermoplastiques sans équipement particulier mais en prenant quelques précautions par rapport à l'injection classique des thermoplastiques. C'est notamment le cas de l'équipe de **Bledzki**[60], en Allemagne(moussage de mousses composites PP/fibres de bois), de l'équipe de **PJ Carreau**[61], au Canada (moussage de systèmes PP/nanocharges), de celle de Rodrigue [62] (moussage du HDPE) ou de Chen[63] (moussage du LDPE)...Ainsi, Chen [63] injecte seulement 80% de la capacité totale du moule (de manière à laisser la place pour l'expansion de la mousse) et le programme de température a été choisi de manière à ce que la décomposition de l'agent moussant se fasse uniquement et complètement dans la dernière zone de la vis de plastification, là où la contrepression est suffisante pour maintenir le gaz dissous. Ces précautions lui permettent d'obtenir, avec une concentration en agent moussant (azodicarbonamide) de 1,5% en poids, une densité de bulles dans des mousses LDPE comprise entre 4.10^5 et 7.10⁶ bulles/cm³ et un diamètre moyen de bulles compris entre 30 et 110µm. JP Carreau [61] quant à lui, laisse l'unité d'injection constamment en contact avec le moule de manière à éviter les fuites de la solution polymère fondu/gaz et il n'applique pas de pression de maintien après l'injection de manière à favoriser le moussage dans le moule. Avec une concentration en agent moussant de 2% en poids, il obtient une densité de bulles de 3.10^7 bulles/cm³ et un diamètre moyen de bulles de 40μ m.

Barzegari [64] quant à lui, utilise une buse à obturateur, ce qui permet non seulement de ne pas avoir de fuite de la solution polymère fondu/gaz mais aussi d'éviter toute germination prématurée dans l'unité de plastification. Ainsi, avec une concentration en agent moussant comprise entre 0,4 et 1,6% en poids, il obtient une diminution de poids comprise entre 5 et 15%.

Plusieurs systèmes d'injection spécifiques au moussage physique ont été développés. Les deux systèmes les plus utilisés sont: la presse à injecter équipée d'une vis de pré-plastification ([65, 66]) et l'Advanced Structural Foam Molding technology ([67, 68]).

L'objectif principal d'une presse à injecter équipée d'une vis de pré-plastification est de séparer l'étape de plastification et de dissolution de l'agent moussant de l'étape d'injection.

Le moussage se passe de la façon suivante : Dans un premier temps, le polymère est fondu dans la vis de pré-plastification, puis l'agent moussant est injecté dans le fondu sous forme gazeuse ou supercritique. Le mélange polymère/gaz dissous est transféré petit à petit dans l'unité d'injection. Une fois l'unité d'injection pleine, la vis de pré-plastification et l'injection de CO_2 sont arrêtées et le mélange est injecté dans le moule. Cette technique permet d'obtenir des mousses de PS ayant une densité de bulles d'environ 3.10^7 bulles/cm³ et de diamètre moyen d'environ 30μ m avec 4% en poids de $CO_{2 \text{ sc}}$ [65].

L'équipe de **C. B. Park** [67, 68] a développé et breveté une nouvelle technologie pour injecter des mousses thermoplastiques appelée Advanced Structural Foam Molding machine (ASFM). L'approche est la même que pour la presse à injecter équipée d'une vis de pré-plastification, c'est-àdire que l'étape de dissolution du gaz dans le polymère est séparée de celle d'injection. Cependant, cette technologie palie au gros défaut de l'injection avec une vis de pré-plastification en étant un

Les mousses polymères : synthèse bibliographique

procédé continu : le gaz est constamment dissous dans le polymère et la vis de plastification est constamment en rotation.

D'après **C. B. Park**, cette technologie permet d'obtenir des mousses ayant des bulles de taille plus uniforme et mieux distribuées que les autres technologies. La Figure I-34 compare schématiquement la distribution des bulles obtenues avec l'ASFM et celle obtenue avec un système d'injection de mousses structurelles classiques.



Figure I-34: Avantage de l'ASFM par rapport à un système d'injection classique de mousses structurelles [68].

En utilisant cette technologie avec un système HDPE/N₂(0,2%)/talc(0,5%) (% en poids), il atteint une diminution de densité de 35% et une densité de bulles de 10^7 bulles/cm³.

I.4.2.3 <u>Systèmes permettant d'améliorer la surface des pièces injectées</u>

L'un des plus gros défauts des pièces injectées moussées est leur aspect de surface de très mauvaise qualité : en général, elle est opaque et argentée, comme glacée. La raison d'un tel aspect de surface peut être trouvée en analysant la phase de remplissage du moule en détail [69]: Pendant la phase de plastification, le gaz est dissous dans le polymère fondu sous haute pression. La pression à l'intérieur du moule est en général la pression atmosphérique (1bar). Quand le mélange polymère/gaz dissous est injecté dans le moule, la diminution immédiate de la pression au niveau du front du fondu modifie l'équilibre de la solution polymère/gaz dissous vers une diminution de la solubilité du gaz ; le fondu devient alors sursaturé en gaz dissous, les premières bulles germent dès la première phase de remplissage du moule. L'écoulement lors du remplissage du moule étant un écoulement de type fontaine, ces bulles sont poussées vers l'interface entre le fondu et le moule. Ces bulles sont figées à la surface par le refroidissement du polymère. Ce sont ces bulles qui provoquent l'aspect de surface opaque et glacé des pièces moussées injectées.

Gas Counter Pressure

Les mousses polymères : synthèse bibliographique

L'aspect de surface des pièces injectées peut être amélioré en empêchant la germination prématurée des bulles de gaz lors du remplissage du moule. La technique du Gas Counter Pressure a cet effet. Une pression de gaz (N₂) est appliquée dans le moule vide et le fondu est injecté contre ce coussinet de gaz ce qui permet de conserver le gaz en solution dans le fondu et d'empêcher la formation de l'aspect de surface glacé. La pression dans le moule doit être supérieure à la pression de saturation de l'agent moussant. Pendant la phase de remplissage, la quantité de gaz de contre-pression est dosée de manière très minutieuse de manière à avoir toujours une contre-pression constante. A la fin de l'étape de remplissage, le moule étant sous-rempli par la quantité dosée du mélange polymère/gaz dissous, le coussinet de gaz maintenant la contre pression, est toujours présent. Le moussage est déclenché par la disparition brutale du coussinet de gaz.

Cette technique permet d'obtenir un PP moussé à 50% (moussage physique avec du N_2) dont la surface possède une rugosité de 0,8µm contre 23,11µm sans la contre-pression[69]. De plus, ce système permet d'obtenir une distribution homogène des bulles dans le sens parallèle à l'injection.

Breathing mold & Variotherm-moulding

Spoerrer et al. [69, 70] ont développé une technique permettant d'améliorer l'expansion de la mousse tout en améliorant l'aspect de surface de la pièce injectée. Ils combinent l'utilisation du breathing mold et du « Variotherm-moulding ».

Le breathing mold est un moule dont l'ouverture est très précisément contrôlée. Le moule est rempli complètement avec le mélange polymère/gaz dissous et une très forte pression de maintien est appliquée. Le moussage est déclenché en ouvrant le moule très rapidement jusqu'à l'ouverture permettant d'obtenir l'expansion désirée. L'utilisation de ce moule permet d'obtenir des réductions de densités supérieures à 50%.

Le Varitherm-moulding est un moule spécial dont la température peut être augmentée ou diminuée à volonté. La germination prématurée n'est pas supprimée pendant le remplissage du moule et les bulles sont poussées vers la surface du moule. Cependant, l'injection se fait dans un moule chaud, le polymère n'est donc pas refroidi et reste à l'état fondu. L'application de la pression de maintien permet au gaz d'être à nouveau dissous dans le polymère et le moussage se déclenche à l'ouverture du moule.

I.4.3 Influence des paramètres de procédé sur le moussage.

Comme en extrusion, lors du moussage en moulage par injection, chaque paramètre, physique, rhéologique ou de procédé a une influence très forte sur la structure et sur les propriétés de la mousse obtenue.

La difficulté du procédé d'injection, par rapport au procédé d'extrusion, est la multiplication du nombre de paramètres de procédé. Cependant, seuls les paramètres les plus influants seront considérés dans cette partie : température du fondu, température du moule, concentration en agent moussant, concentration en agent nucléant, propriétés du polymère et pression d'injection.

La température du fondu, la concentration en agent moussant et nucléant et les propriétés du polymère ont les mêmes influences sur la structure de la mousse obtenue que lors du procédé d'extrusion.

Ainsi, comme en extrusion, l'ajout de talc permet d'augmenter la densité de bulles (Figure I-35 [68]).



Figure I-35: Influence de la concentration en talc sur la densité de bulles des mousses HDPE obtenues en moulage par injection[68].

La Figure I-36 [71] représente l'influence de la concentration en agent moussant sur le diamètre moyen des bulles de mousses PC obtenues en moulage par injection. Comme en extrusion, une augmentation de la concentration en agent moussant entraîne une diminution de la taille des bulles.



Figure I-36: Influence de la concentration en agent moussant sur la taille moyenne des bulles de mousses de PC obtenues en injection [71].

L'influence de la pression et de la vitesse d'injection ainsi que de la température du moule sont décrites plus en détail dans les paragraphes suivants.

I.4.3.1 Pression et vitesse d'injection

L'influence de la vitesse et de la pression d'injection est équivalente à celle du $\Delta P/\Delta t$ et du ΔP en extrusion. Ainsi, le ΔP subi par la matière lors du passage de la buse d'injection augmente avec la pression d'injection. De même, le $\Delta P/\Delta t$ subi par la matière lors du passage de la buse d'injection augmente avec la vitesse d'injection.

Tous les auteurs qui ont étudié l'influence de la vitesse et de la pression d'injection sont unanimes et leurs résultats sont bien cohérents avec les variations de ΔP et de $\Delta P/\Delta t$ décrites précédemment [25, 59, 61, 64-66]: Plus la vitesse et la pression d'injection augmentent, plus la densité de bulles augmente, plus la taille des bulles diminue, plus la distribution de taille est uniforme et plus l'épaisseur de la peau est faible.

En effet, plus la vitesse d'injection est faible, moins de bulles germent car le $\Delta P/\Delta t$ est faible. De plus, elles commencent à germer prématurément lors du passage par la buse, ce qui, comme en extrusion, est très mauvais pour la densité finale de bulles et pour l'homogénéité de la taille des pores. Au contraire, avec une vitesse et une pression d'injection importantes, le remplissage du moule est très rapide et il n'y a pas de germination prématurée. La germination est importante et se fait pratiquement au même moment dans tout le moule : la densité de bulles est plus importante, les bulles sont plus petites et la distribution de taille de bulles est plus étroite. La Figure I-37 [65] représente très bien ces effets.



Figure I-37: Influence de la vitesse d'injection sur la densité de bulles et sur la taille moyenne des bulles d'une mousse PS/CO_{2sc} obtenue en injection[65].

Remarque : Une trop forte pression ou vitesse d'injection peut être néfaste à la germination et à la croissance des bulles dans le fondu. En effet, elle risque d'introduire dans le fondu des contraintes trop importantes qui ne pourront pas être relaxées dans le moule suffisamment rapidement pour ne pas gêner la germination et la croissance [25].

I.4.3.2 <u>Température du moule</u>

Les mousses polymères : synthèse bibliographique

L'influence de la température du moule en injection est équivalente à celle du refroidissement en extrusion. En effet, c'est dans le moule que la structure de la mousse va se stabiliser.

Comme le montre la Figure I-38 [65], lorsque la température du moule augmente, la densité de bulles diminue et la taille moyenne des bulles augmente. En effet, plus la température du moule est élevée, plus le temps nécessaire à la stabilisation de la mousse est important, ce qui laisse plus de temps aux bulles pour grandir et coalescer : les bulles sont plus grandes et moins nombreuses. Cet effet est amplifié par la diminution de la viscosité du fondu à haute température, ce qui favorise la croissance des bulles.



Figure I-38: Influence de la température du moule sur la densité de bulles et la taille moyenne des bulles d'une mousse PS/CO_{2sc} obtenue par injection[65].

Un des effets du refroidissement, qui ne ressort pas du tout dans la littérature dédiée à l'extrusion des mousses est son influence sur l'épaisseur de la peau.

La Figure I-39 [65], montre dans le cas d'une mousse PS, la relation entre la température du moule et l'épaisseur de la peau : plus la température du moule est importante, plus l'épaisseur de la peau est faible. En effet, lorsque la température du moule est faible, il y a un plus grand gradient de température entre la paroi du moule et le fondu : les transferts de chaleurs sont plus importants que si le moule avait été chaud, ce qui permet de refroidir la surface du fondu plus rapidement et profondément en bloquant la croissance des bulles : la peau est donc plus épaisse.

Comme le montre le Tableau I-3, les tendances sont similaires avec un système PP/N_2 .

	Mold Temperature	Layer thickness of structural foam		
	(°C)	Compact skin (µm)	Foamed core(µm)	
	20	552	2481	
	80	442	2614	

Tableau I-3: Epaisseur de la peau d'une mousse PP/N2 en fonction de la température du moule [62].



Figure I-39 : Influence de la température du moule sur l'épaisseur de la peau d'une mousse PS obtenue en moulage par injection [65].

En injection de mousses structurelles, l'épaisseur de la peau a une grande importance car les pièces obtenues seront, dans leurs applications, sollicitées mécaniquement. Il a été prouvé par de nombreux auteurs [59, 61, 62, 67, 69-72] que l'épaisseur de la peau a une influence sur les propriétés mécaniques des pièces injectées et notamment sur les propriétés de flexion et d'impact (comme le montre la Figure I-40, plus l'épaisseur de la peau augmente, plus le module flexion et la résistance à l'impact augmentent).



Figure I-40: Influence de l'épaisseur de la peau sur les propriétés mécaniques de mousses thermoplastiques. A: Propriétés de résistance à l'impact pour une mousse PE/N₂ [67] et B :Propriétés en flexion pour une mousse HDPE/ACA [62].

Bilan :

Le moulage par injection de mousses thermoplastiques peut se faire dans des presses à injecter classiques si un agent moussant chimique est utilisé. Pour éviter la germination prématurée des bulles de gaz dans l'unité de plastification et la fuite du gaz hors du fondu, une buse à obturateur peut être utilisée. A défaut, certaines équipes ont laissé constamment l'unité d'injection en contact avec le moule (avec le risque de créer un point froid et de donc de prendre en masse dans la buse

d'injection). Dans le cas d'agents moussants physiques comme le CO_2 ou le N_2 , des systèmes spécifiques ont été développés afin de permettre l'introduction de l'agent moussant sous forme gazeuse ou supercritique et sa solubilisation dans le polymère fondu. Les réductions de densité accessibles en moulage par injection sont classiquement inférieures à 20%. Les pièces obtenues présentent une structure cœur/peau avec une peau dense et un cœur moussé en raison du refroidissement rapide de la peau au contact avec les parois du moule. Il semble important d'optimiser l'épaisseur de peau afin d'atteindre le meilleur compromis entre allègement et propriétés mécaniques. Notons que les pièces moussées préparées en moulage par injection peuvent avoir un aspect de surface glacé. Des solutions technologiques ont été développées pour éviter cela.

Des études décrites dans la littérature ouverte, on peut déduire les recommandations suivantes pour la mise en œuvre d'un procédé de moulage par injection de mousses thermoplastiques avec un agent moussant chimique :

- La quantité de matière injectée détermine l'expansion maximale accessible, il faut donc injecter une quantité de matière (non moussée en sortie de fourreau) inférieure au volume total du moule.
- Le profil de température de l'unité de plastification doit permettre la décomposition de l'agent moussant préférentiellement dans les dernières zones de la vis de plastification, où la contre-pression est suffisante pour maintenir le gaz dissous dans le polymère fondu.
- Il n'est pas forcément nécessaire d'appliquer une pression de maintien afin de compacter la matière pendant le refroidissement, l'expansion de la matière dans le moule peut jouer ce rôle.
- La pression d'injection et la vitesse d'injection contrôlent respectivement le ΔP et le $\Delta P/\Delta t$ subis par la matière au moment de l'injection. Leur augmentation a un effet bénéfique sur la densité de bulles (qui augmente), la taille des bulles (qui diminue) et la distribution de taille des bulles (plus uniforme. En revanche, d'après plusieurs études, l'augmentation de la pression et de la vitesse d'injection s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de la peau qui peut avoir un effet néfaste sur les propriétés mécaniques des pièces. La pression et la vitesse d'injection optimales devront donc être déterminées pour chaque système.
- Une température de moule faible semble favorable pour obtenir une densité de bulles élevée, des bulles de petite taille et une épaisseur de peau importante. En revanche, elle risque de limiter l'expansion et donc l'allègement des pièces.

Les conclusions sur la nature de l'agent moussant et du polymère ainsi que les concentrations en agent moussant et en agent nucléant sont les mêmes que pour le procédé d'extrusion.

I.5 <u>Conclusions</u>

Ce chapitre bibliographique avait pour objectif de donner au lecteur les connaissances nécessaires à la bonne appréhension du sujet. Les principales informations sont les suivantes : Les mécanismes du moussage sont : la germination, la croissance et la stabilisation des bulles de gaz dans le polymère. Les théories classiques de germination homogène et hétérogène modifiées pour les systèmes polymère/gaz sont bien adaptées au moussage en batch mais ne permettent pas de décrire et de prédire correctement l'étape de germination lors de la mise en œuvre par extrusion ou

par injection des mousses thermoplastiques. En effet, l'influence du cisaillement est toujours mal comprise. L'étude et la modélisation de la croissance des bulles de gaz ont fait d'énormes progrès depuis 1984 grâce au modèle cellulaire d'Amon et Denson. Cependant, elles nécessitent encore des développements, comme par exemple la prise en compte du cisaillement. Enfin, les mécanismes de coalescence des bulles et de stabilisation de la mousse sont très peu décrits dans la littérature. Pour ce qui concerne la compréhension des mécanismes de germination et de croissance des bulles de gaz dans un fondu de polymère thermoplastique, il est regrettable que la majorité des études expérimentales décrites dans la littérature n'observent la densité de bulles et la taille des bulles qu'à la fin du procédé de moussage. Ainsi, la densité de bulles finale est en général différente de la densité de germes à cause de la coalescence et l'information sur la croissance des bulles n'est obtenue qu'à travers la taille finale. Il n'y a pratiquement jamais d'observation in situ de la germination et de la croissance des bulles. Ceci est du à la difficulté de mettre au point un dispositif expérimental.

La mise en œuvre des mousses thermoplastiques peut se faire de plusieurs façons et notamment par des procédés classiques de transformation comme l'extrusion ou le moulage par injection. De nombreux équipements spécifiques ont aussi été développés ; ils permettent de mieux dissoudre, disperser et distribuer l'agent moussant dans le polymère fondu. Ils sont indispensables lorsque l'on utilise des agents moussants physiques tels le CO_2 ou le N_2 . En revanche, avec un agent moussant chimique, il est possible d'utiliser des équipements de transformation standards.

Les différents paramètres des procédés de mise en œuvre ont une influence directe ou indirecte sur les étapes de germination, croissance et stabilisation des bulles de gaz et donc sur la structure des mousses obtenues. Des recommandations pour la mise en œuvre d'un procédé de moussage en extrusion et en moulage par injection de mousses thermoplastiques en ont été déduites. Il a été mis en évidence que la viscosité du polymère fondu est un élément important pour le contrôle de la structure de la mousse obtenue. Il est nécessaire de connaitre le comportement rhéologique du polymère contenant du gaz dissous. En effet, la dissolution d'un gaz dans le polymère fondu entraîne une diminution de sa viscosité.

L'étude bibliographique montre clairement que la structure de la mousse est fortement influencée non seulement par les paramètres du procédé (quantité d'agent moussant, cisaillement, temps de séjour, saut de pression, température...) mais aussi par les propriétés physiques et rhéologiques du milieu. Ainsi, **l'objectif de mon travail de thèse étant de comprendre et d'identifier les leviers permettant de contrôler la structure des mousses PA66 obtenues à partir des granulés expansibles**, mon étude s'articule autour de 3 grands axes :

- 1 : Etude sous différentes conditions (en statique et sous cisaillement) de la cinétique des réactions chimiques générant le CO_2 et des modifications structurales qui en découlent.

- 2 : Etude de la viscosité du système monophasé polymère/gaz dissous

- 3 : Etude de l'influence des paramètres du procédé d'injection sur la structure de la mousse obtenue.

Les points 1 et 2 sont des prérequis essentiels à la compréhension de l'influence des paramètres du procédé d'injection sur la structure de la mousse obtenue.



Figure I-41: Procédé de moulage par injection de mousse PA66 à partir de granulés expansibles.

Chapitre II. Matières utilisées

Dans ce second chapitre, les propriétés d'intérêt du PA66 seront décrites et le PA66 utilisé pour notre étude sera présenté. Dans un second temps, la méthode de préparation des granulés expansibles sera détaillée.

II.1 <u>Le polyamide 66 [73]</u>

Les polyamides sont des polymères dont l'unité répétitive contient un groupement amide :



Le polyamide a été synthétisé pour la première fois par W.H. Carothers en 1935. En 1938, Du Pont de Nemours commercialise le premier polyamide, du Polyamide 66 (PA66) sous forme de fil pour une application textile. Dans le début des années 1940, le nylon commença à être produit pour des applications de plastiques techniques en raison de ses propriétés mécaniques élevées et sa bonne tenue à haute température. Actuellement, les applications du polyamide sont nombreuses et diverses. On peut par exemple citer l'automobile (pièces sous capots comme les collecteurs d'admission d'air, pompes à eau, boîte à eau de radiateur et pièces extérieures telles que les enjoliveurs des roues), l'électroménager (éléments de programmateurs, barrettes de connecteurs), l'électrotechnique (boitiers de contacteurs, sectionneurs, carcasses de bobines, interrupteur,...), la mécanique (cage de roulement à bille, bagues...), et les sports et loisirs (berceaux de selles de vélos, composants de ski...).

Le polyamide 66 est issu de la polycondensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylènediamine :



Cette réaction est un équilibre et est donc réversible. C'est pourquoi, pendant le procédé de mise en œuvre, il est très important de s'assurer que le taux d'eau du PA66 est proche du taux d'eau à l'équilibre. En effet, un taux d'eau trop faible va favoriser la réaction de post-condensation, ce qui entraînera une augmentation de la masse molaire moyenne du PA66. Un taux d'eau trop élevé va, quant à lui, favoriser la réaction d'hydrolyse, ce qui entraînera une diminution de la masse molaire moyenne.

Le PA66 possède deux types de groupements terminaux : les groupements terminaux acide (GTC) et les groupements terminaux amine (GTA). C'est un polymère semi-cristallin dont la température de fusion est d'environ 265°C.

L'unité répétitive du PA66 présente des groupements –CH₂– flexibles et des groupements amide polaires capables de former des liaisons hydrogène entre les groupements NH et carbonyle appartenant à la chaine de PA66. Les liaisons hydrogène sont thermoréversibles et ne disparaissent pas instantanément lors du passage du point de fusion : une partie des groupements amide du PA66 est toujours liée par des liaisons hydrogène à l'état fondu (Le taux de groupement amides liés par les liaisons hydrogène passe de 27% à 270°C à 17% à 300°C. Ces mesures ont été faites par spectroscopie Infra-Rouge [74]). De plus, il a été montré pour le PA6, qu'un recuit de 90 minutes à 280°C (environ 60°C au-dessus du point de fusion) est nécessaire pour éliminer entièrement les nucléi cristallins liés par des liaisons hydrogène persistant dans le fondu.

L'arrangement spatial des monomères est régulier : le PA66 est donc un excellent candidat pour la cristallisation.

Contrairement au PA6 qui possède 2 phases cristallines différentes (α et γ), seuls des cristaux de type α (triclinique) sont observés dans le PA66 à température ambiante. La Figure II-1 représente de façon schématique la structure de la maille cristalline α . Les liaisons hydrogène sont dans le plan (a ;b) qui est le plan zig-zag de la chaîne aliphatique du PA66. Ces plans sont maintenus empilés les uns sur les autres grâce à des interactions de van der Waals.



Figure II-1: Représentation schématique de la maille cristalline α du PA66 [73].

Cependant, pour le PA66, les paramètres de la structure cristalline α peuvent varier de manière continue entre deux jeux de paramètres qui décrivent les deux distorsions extrêmes de sa structure cristalline :
- α_I est la phase thermodynamique, obtenue par cristallisation en solution, sa densité est élevée (1,21g/cm³) et elle possède 2 températures de fusion (Tf1=252°C et Tf2= 264°C).
- **α**_{II} est la phase cinétique, obtenue par refroidissement très rapide du fondu, sa densité est faible (1,16g/cm³) et elle possède une température de fusion (Tf=262°C).

En général, dans les conditions usuelles de transformation, la structure obtenue est une structure intermédiaire α_{I-II} .

Le Tableau II-1 regroupe les principales caractéristiques du PA66 utilisé qui ont un intérêt pour notre étude. Comme la plupart des PA66, il est légèrement déséquilibré en groupements terminaux acide ce qui permet d'avoir plus de groupements terminaux acide disponibles pour générer du CO₂ lors de l'étape de moussage en injection.

(rounoment Terminaux (mmol/kg)	GTA	50	
Groupement rerninaux (minor/kg)	GTC	72	
Masse molaire moyenne (en masse absolue)	Маал	21590	
(g/mol)	141.44	31300	

Tableau II-1:Caractéristiques du PA66 utilisé dans cette étude, GTC= groupements terminaux acide, GTA= groupements terminaux amine, Mw= masse molaire moyenne en poids.

II.2 Les granulés expansibles

Les granulés expansibles sont un mélange intime du PA66 décrit précédemment et de l'agent moussant spécifique au PA66.

Les granulés expansibles ont été préparés par extrusion bi-vis corotative. L'objectif est de disperser finement l'agent moussant dans le PA66 tout en maintenant la température du fondu à une température inférieure à la température de libération des fonctions isocyanate.

L'extrudeuse bi-vis corotative utilisée est une THERMO PRISM D 16mm, L/D 25 avec L la longueur de la vis et D son diamètre.



Figure II-2: Schéma de principe de la fabrication des granulés expansibles.

Le profil de vis utilisé est un profil standard pour l'extrusion du polyamide et le débit de matière est d'environ 3kg/h.

Des granulés expansibles contenant 2, 5 et 10% en poids d'agent moussant ont été fabriqués pour l'étude cinétique et rhéologique. Des compounds contenants 2 et 5 % en poids d'agent moussant avec ou sans fibres de verre (30% en poids) ont été fabriqués pour l'étude de l'influence des conditions d'injection sur la structure de la mousse obtenue.

Chapitre III. Etude des réactions chimiques générant le moussage

Ce troisième chapitre est dédié à l'étude des réactions chimiques de moussage. D'après la littérature, il est clair, que la quantité d'agent moussant et la structure du polymère sont des paramètres clefs du contrôle de la structure des mousses obtenues. Ainsi, il est essentiel de bien connaître la cinétique de dégagement du CO_2 ainsi que l'influence des réactions chimiques de moussage sur la structure du PA66. Dans un premier paragraphe le système réactif sera décrit dans sa globalité. Ensuite, les dispositifs expérimentaux originaux mis au point pour l'étude de la cinétique du dégagement de CO_2 et les méthodes de caractérisation de la structure du PA66 seront décrits. Enfin, le dernier paragraphe est consacré à l'exploitation des résultats. Les leviers permettant le contrôle de la quantité de CO_2 seront identifiés et les modifications de la structure du PA66 en fonction des conditions de moussage seront caractérisées.

III.1 Description du système réactif

La première étape du moussage est la libération des fonctions isocyanate à une température supérieure à 275°C.

$$T > 275^{\circ}C$$
$$X - NCO_{blocked} \rightarrow X - NCO$$

Ces fonctions libérées génèrent ensuite du CO_2 par réaction avec les groupements terminaux acide carboxylique du PA66 et l'eau contenue dans le milieu.

 $X - NCO + H_2O \rightarrow X - NH_2 + CO_2$

X—NCO + PA—COOH → PA—CONH—X + CO_2

Les trois réactions précédentes sont les réactions d'intérêt pour le moussage des granulés expansibles. Cependant, la libération de fonctions isocyanate dans le fondu peut générer une multitude de réactions pouvant se produire en parallèle des réactions de moussage. C'est ce que nous allons montrer dans le paragraphe suivant.

III.1.1 <u>Réactivité des fonctions isocyanate [75]</u>

Les fonctions isocyanate libérées dans le milieu sont des fonctions très réactives. En effet, elles ont trois centres réactifs :

- Le carbone central qui est un centre électrophile peut réagir avec les composés nucléophiles;
- Les atomes d'oxygène et d'azote qui sont des centres nucléophiles vont pouvoir réagir avec les composés électrophiles.

Les fonctions isocyanate vont donc pouvoir réagir avec l'eau présente dans le milieu et avec les groupements terminaux acide du PA66 pour fournir du CO₂. Cependant, elles peuvent aussi réagir avec beaucoup d'autres espèces présentes. C'est le sujet de ce paragraphe.

III.1.1.1 <u>Réaction avec les fonctions amine</u>

La réaction entre les fonctions isocyanate et amine formant une fonction urée est très rapide et ne nécessite pas de catalyseur. Cette réaction est **exothermique** et est généralement faite à température ambiante. Les amines aliphatiques réagissent plus rapidement que les aromatiques.

 $X - NH_2 + X - NCO X - NH - NH - X$

III.1.1.2 <u>Réaction avec les alcools</u>

Cette addition nucléophile est la réaction de polymérisation du polyuréthane. Elle est **exothermique**. La réactivité des fonctions isocyanate avec les fonctions alcool étant modérée, cette réaction nécessite un catalyseur.



Les alcools primaires sont plus réactifs que les alcools secondaires. Les alcools tertiaires réagissent très lentement avec les isocyanates pour générer un carbamate qui se décompose à haute température (T>100°C) pour donner une amine, du CO_2 et l'alcoylène correspondant.

III.1.1.3 <u>Réaction avec l'eau</u>

Cette réaction est la réaction la plus importante pour la production des mousses PU. Elle entraîne la formation d'une fonction urée et la génération de CO₂. Cette réaction est **exothermique**.

$$X - NCO + H_2O \rightarrow X - NH_2 + CO_2$$

Dans un premier temps, la réaction de la fonction isocyanate avec l'eau génère un acide carbamique qui se décompose en CO_2 et en l'amine correspondante. Immédiatement, cette amine réagit avec une fonction isocyanate pour former une fonction urée.

III.1.1.4 <u>Réaction avec les fonctions acide carboxylique</u>

Les fonctions isocyanate réagissent avec les fonctions acide carboxylique pour générer un intermédiaire carbamyl anhydride instable qui se décompose thermiquement en amide et CO₂.

$$X - NCO + PA - COOH \rightarrow PA - N - X + CO_2$$

III.1.1.5 <u>Réaction avec les fonctions urée et uréthane</u>

L'hydrogène de la fonction uréthane ou urée peut réagir avec un isocyanate pour former un allophanate ou un biuret. Ces réactions sont réversibles et se produisent à des températures supérieures à 110°C. Si elles ne sont pas catalysées, elles sont respectivement lentes et très lentes. Ces réactions peuvent générer du branchement.

III.1.1.6 <u>Réactivité</u>

La réactivité des fonctions isocyanate avec les autres fonctions est classée comme suit.

Fonction	Réactivité relative
Amine aliphatique primaire	100 000
Amine aliphatique secondaire	20 000 - 50 000
Amine aromatique primaire	200 - 300
Alcool primaire	100
Eau	100
Acide carboxylique	40
Alcool secondaire	30
Urée	15
Alcool tertiaire	0.5
Uréthane	0.3
Amide	0.1

Tableau III-1: Réactivité relative de la fonction isocyanate avec différents groupements.

Ainsi, lorsque les fonctions isocyanate sont relâchées dans le milieu, elles vont réagir préférentiellement avec les groupements terminaux amine du PA66 et non avec les groupements terminaux acide ou l'eau pour générer du CO_2 . Les réactions d'intérêt pour le moussage ne sont donc pas les plus rapides.

III.1.2 <u>Réactions de dégradation thermique du PA66 [73]</u>

Aux températures de transformation usuelles, le PA66 peut être dégradé. La stabilité thermique des polyamides est liée à la stabilité des monomères qui les composent. Ainsi, la stabilité des diacides aliphatiques augmente avec leur taille et cette augmentation de la stabilité thermique a aussi été observée pour les polyamides dont ils sont les monomères. Par exemple, la température de décarboxylation de l'acide adipique (6C, monomère du PA66) est comprise entre 300 et 320°C alors que celle de l'acide oxalique (2C) est comprise entre 166 et 180°C. Cependant, ces températures sont fortement diminuées dans les conditions de polymérisation en raison de la présence d'autres composés. De plus, les produits issus des réactions de dégradation des polyamides, dépendent de la nature du polyamide.

Les deux réactions principales de dégradation thermique du PA66 en l'absence d'oxygène sont :

- La réaction de décarboxylation
- La réaction de formation de la bis-hexamethylenetriamine (BHT)

La réaction de décarboxylation du PA66 génère du CO_2 et de la cyclopentanone. Elle entraîne une augmentation des GTA et une diminution des GTC. La cyclopentanone générée par la dégradation du PA66 peut réagir avec les amines pour donner des imides, de la pyridine...Cette réaction devient prépondérante à partir de 2 heures à 280°C.

$$PA-COOH$$
 \rightarrow $PA-NH_2$ $+ CO_2$ $+ \bigvee_{O}$

La réaction de formation de BHT est une réaction de condensation de deux groupements terminaux amine qui libère de l'ammoniac et forme une amine secondaire. Cette amine secondaire sert de point de branchement. Une étude a montré que du branchement n'apparaît dans le PA66 qu'après 6 heures à 300°C.

 $PA-NH_2 + PA-NH_2 \rightarrow PA-NH-PA + NH3$

III.1.3 <u>Bilan</u>

Le système réactif PA66/X-NCO est complexe. Trois chaînes de réactions conduisent à la génération de CO_2 :

1. Déblocage des fonctions isocyanate puis réaction entre les fonctions isocyanate et l'eau

$$X-NCO_{blocked} \rightarrow X-NCO$$

 $X-NCO + H_2O \longrightarrow X-NH_2 + CO_2$

2. Déblocage des fonctions isocyanate puis réaction entre les fonctions isocyanate et les GTC du PA66

$$X - NCO_{blocked} \rightarrow X - NCO$$

$$X - NCO + PA - COOH \rightarrow PA - N - X + CO_2$$

3. Réaction de décarboxylation du PA66

$$PA-COOH \longrightarrow PA-NH_2 + CO_2 + \bigvee_0^{-1}$$

C'est sur ces trois chaînes de réactions qu'est basée l'étude cinétique de dégagement de CO_2 . Cependant, ces trois chaînes de réactions ne seront pas les plus rapides dans les conditions de mise en œuvre des mousses car la réactivité des fonctions isocyanate est bien plus grande avec les fonctions amine qu'avec les autres fonctions. Ainsi, dans le système réactif PA66/X-NCO, les réactions qui fournissent du CO_2 sont en compétition avec d'autres réactions. De plus, la plupart de ces réactions entraîne une modification de la structure chimique du PA66.

III.1.4 Thermicité des réactions de moussage

La thermicité des réactions de moussage a été étudiée par analyse calorimétrique différentielle.

Principe de l'analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle, DSC en anglais (Differential Scanning Calorimetry) est une technique qui permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions dans un échantillon en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée. Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur:

- endothermique, comme la fusion de cristaux dans un polymère,
- exothermique, comme la cristallisation d'un polymère,
- des variations de capacité calorifique, comme lors du passage de la transition vitreuse pour un polymère.

Dans un analyseur enthalpique différentiel, l'échantillon à analyser est chauffé de manière linéaire. Le flux de chaleur de l'échantillon est enregistré et comparé à celui d'un échantillon de référence.

Thermicité des réactions de moussage

Des granulés expansibles de PA66/X-NCO 90/10 (%poids) ont été comparés au PA66 en DSC avec une montée en température de 20°C à 500°C à 2°C/minute.

- Le pic exothermique présent à 75°C correspond au départ de l'eau présente dans l'échantillon.
- Le pic endothermique à 265°C correspond à la fusion du PA66.
- Le pic endothermique aux alentours de 400°C correspond à la dégradation du PA66 [76].
- Sur le thermogramme de l'échantillon PA66/X-NCO 90/10 %(en poids), on ne remarque pas d'endothermie ni d'exothermie significatives entre 275°C et 330°C (gamme de température correspondant aux réactions chimiques générant du CO₂), ainsi : les réactions entre le PA66, l'eau et l'agent moussant sont quasi-athermiques. Ceci constitue un avantage pour le contrôle du procédé de mise en œuvre.

L'athermicité globale des réactions chimiques entre le PA66, l'eau et l'agent moussant provient certainement d'un phénomène de compensation entre les réactions qui se produisent. En effet, nous savons que les réactions entre les fonctions isocyanate et les groupements terminaux amine et l'eau sont des réactions exothermiques. Pour compenser cette exothermie, d'autres réactions doivent être endothermiques pour que globalement aucune exothermie ne soit détectée.



Figure III-1: Thermogrammes du PA66 (en noir) et des granulés expansibles PA66/X-NCO 90/10 %(en poids) (en rouge). Montée de 30 à 500°C à 2°C/min.

III.2 Dispositifs expérimentaux

Ce paragraphe est consacré à la description des dispositifs expérimentaux d'étude de la cinétique du dégagement de CO_2 et des méthodes de caractérisations de la structure du PA66.

III.2.1 Dispositifs expérimentaux d'étude de la cinétique de la réaction chimique

III.2.1.1 Etude du système réactif PA66/X-NCO aux temps longs: Essais VSP

Cette étude a été menée en collaboration avec J. L. Gustin, F. Allemandet et D.Alix, membres de l'équipe Sécurité des Procédés de Rhodia (CRTL).

Le Vent Sizing Package (VSP) est un appareil utilisé pour l'étude de la sécurité d'un procédé; il permet de suivre l'emballement d'une réaction via son exothermie. Le principe de l'expérience est le suivant : l'échantillon réactif à analyser est placé dans une cellule de mesure métallique de 120cm³ où il subit une augmentation de la température de manière contrôlée et très lente (0,1 à 0,5°C/min). Lorsque la vitesse d'autoéchauffement de l'échantillon dépasse cette valeur, le chauffage de la cellule est arrêté et le chauffage de l'enceinte est maintenu de manière à conserver des conditions adiabatiques autour de la cellule. Ainsi, l'appareil permet le suivi de l'exothermie d'une réaction. Le logiciel fournit les courbes:

- pression en fonction du temps
- température en fonction du temps,
- vitesse d'augmentation de la température en fonction de la température en échelle réciproque,
- vitesse de production des gaz...

Pour éviter l'éclatement de la cellule, une contre-pression d'azote est injectée dans l'enceinte de confinement de manière à équilibrer la pression générée par la réaction chimique dans la cellule de mesure fermée.

Nos réactions générant du CO_2 ne sont pas exothermiques (cf paragraphe III.1.4). Le VSP a donc été utilisé dans notre cas comme un dispositif permettant de suivre dans le temps la quantité de gaz générée par la réaction entre le PA66 et l'agent moussant en enregistrant l'évolution de la pression dans la cellule. La vitesse de chauffe est très faible ce qui ne permet pas d'étudier la cinétique à isotempérature mais ce dispositif est bien adapté pour l'étude de la totalité de la réaction.



Figure III-2: Schéma de principe d'un essai VSP

Après avoir introduit l'échantillon dans la cellule, elle est balayée par de l'argon de manière à enlever l'air présent puis l'ouverture est scellée et la cellule placée dans le réacteur. L'échantillon subit ensuite une rampe de température de 0,3°C/min jusqu'à 310°C puis un palier de 5 à 10 heures à 310°C.

III.2.1.2 <u>Dispositifs d'étude de la cinétique de dégagement de CO_2 dans des</u> conditions représentatives des procédés de mise en œuvre

Les deux dispositifs suivants ont été mis au point en collaboration avec S. Henrot, membre de l'équipe Analyse Industrielle de Rhodia (CRTL).

<u>Essais en statique</u>

Le montage utilisé a été spécialement conçu pour cette étude. Il permet de déterminer la nature et la quantité de gaz émis pendant la première heure de réaction.

Des granulés expansibles sont placés dans une cellule possédant une arrivée et une sortie de gaz. Cette cellule est placée dans un four. Aucune émission de gaz n'a été détectée avant 280°C. Un flux d'azote de 7,5L/h passe dans la cellule ce qui permet de récupérer les gaz émis lors des réactions. Les gaz générés sont ensuite analysés en temps réel par spectroscopie Infra Rouge en ligne (IR) et micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC). Le spectromètre IR en ligne permet de suivre les concentrations volumiques instantanées en CO_2 et en NH_3 dans le flux gazeux. Le μ -GC permet d'obtenir la concentration volumique instantanée en oxygène et donc de vérifier l'étanchéité du système.



Figure III-3 : Schéma de principe des essais type "four".

La quantité de CO_2 générée par la réaction en 25 minutes (25 minutes à partir du moment où la température à l'intérieur de la cellule est supérieure à 275°C) est ensuite calculée en mole. Le principe de fonctionnement de la spectroscopie IR, le mode opératoire et le principe du calcul de la quantité de CO_2 sont placés en annexe VI.1.

Essais sous cisaillement

De la même manière que les essais du four, cette expérience a été spécialement conçue pour cette étude.

L'influence du cisaillement sur le dégagement de CO_2 est étudiée grâce au micro-compounder DSM qui est une mini-extrudeuse bivis co-rotative fonctionnant en batch (grâce à un canal de recirculation en interne).

L'échantillon à analyser est introduit dans le micro-compounder de manière classique puis la ligne de récupération des gaz spécialement conçue pour cette étude est mise en place. La chambre du micro-compounder est balayée par un flux d'azote (15L/h) pour limiter la présence d'oxygène. Pendant que le micro-compounder tourne, les gaz sont pompés puis analysés par spectroscopie IR en ligne. Le dégagement gazeux est suivi pendant les 15 premières minutes de la réaction. La Figure III-4 représente le schéma de principe de l'expérience. Le mode opératoire et le principe du calcul de la quantité de CO₂ sont placés en annexe VI.1.

Le micro-compounder n'est pas un système étanche et les débits de gaz analysés étaient élevés (entre 20 et 140L/h) ce qui explique pourquoi les résultats ne sont pas aussi répétables que ceux des essais du four. Ainsi, ces expériences permettent d'obtenir des tendances sur ce qui se passe dans des conditions de température et de cisaillement représentatives des procédés de transformation classiques des polymères (moulage par injection, extrusion...).



Figure III-4: Schéma de principe des essais type "micro-compounder".

III.2.2 Outils de caractérisation de la microstructure du PA66

III.2.2.1 Chromatographie d'Exclusion Stérique [77]

<u>Principe</u>

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC d'après l'anglais Size Exclusion Chromatography) ou *chromatographie sur gel perméable (GPC* d'après l'anglais *Gel Permeation Chromatography* est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique.

Des billes contenants des pores de différentes tailles et distributions sont compactées à l'intérieur d'une colonne. Cette colonne constitue un labyrinthe pour les molécules. Un solvant ou un mélange de solvants est pompé à travers les colonnes puis à travers un ou plusieurs détecteurs. Il constitue l'éluant. Un échantillon de la solution de polymère à analyser (dans le même solvant) est introduit par un port d'injection. Le fractionnement de l'échantillon de polymère se produit alors dans les colonnes. Les molécules de volumes hydrodynamiques différents passent par des chemins de longueurs différentes. Les petites molécules passent à travers le labyrinthe créé par les pores des billes des colonnes alors que les grandes sont exclues et sont éluées les premières (voir Figure III-5). Ainsi, les molécules de volumes hydrodynamiques différents sont éluées à des temps différents et les détecteurs mesurent la quantité des différentes espèces lors de leur passage.

Différents types de détecteurs peuvent être utilisés :

- Osmomètre continu
- Détecteur à diffusion de lumière
- Viscosimètre
- Détecteur UV
- Réfractomètre différentiel



Figure III-5: Schéma représentant la séparation des molécules en fonction de leur volume hydrodynamique en SEC

Cette technique permet d'obtenir la distribution de masse molaire du polymère analysé ainsi que les masses molaires moyennes en nombre Mn et en poids Mw et l'indice de polymolécularité, Ip. Mn, Mw et Ip sont définis comme suit :

$$Mn = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \qquad Mw = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \qquad Ip = \frac{Mw}{Mn} \ge 1 \qquad \text{III-1}$$

Mx : masse molaire d'une chaine de polymère de degré de polymérisation *x*. *Nx* : nombre de chaines de polymère de degré de polymérisation *x*.

Conditions expérimentales pour nos analyses

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées par N. Delon de l'équipe Analyse de Rhodia.

Trois détecteurs sont utilisés : un détecteur à réfractomètre différentiel, un détecteur UV et un détecteur viscosimétrique. L'utilisation de différents détecteurs permet d'obtenir des masses molaires moyennes absolues et en équivalent polystyrène.

III.2.2.2 Analyse calorimétrique différentielle

Le principe de la DSC a été décrit au paragraphe III.1.4.

Conditions expérimentales pour nos analyses

La DSC utilisée est une DSC Q2000 de TA instrument. Les expériences sont faites en creuset non hermétique sous azote et chaque essai a été répété 3 fois.

Les échantillons ont été analysés avec le programme de température suivant :

- Montée à 310°C à 10°C/min
- Attente de 5 minutes (effacement de l'histoire thermique de l'échantillon)
- Descente de 310°C à 25 °C à 10°C/min
- Montée de 25°C à 310°C à 10°C/min

Les résultats analysés sont ceux de la descente de 310°C à 25°C et de la deuxième montée de 25°C à 310°C ce qui permet de caractériser intrinsèquement nos matériaux en effaçant leur histoire thermique.

Le taux de cristallinité des échantillons est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$
 III-2

Avec ΔH_f , l'enthalpie de fusion de l'échantillon et ΔH_f^{ρ} , l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin égale à 190J/g pour le PA66 [73].

III.2.2.3 Diffraction des Rayons X

<u>Principe</u>

La technique de diffraction des rayons X (appelée WAXS pour Wide Angle X-ray Scattering) permet d'étudier l'organisation de la matière et notamment la structure des cristaux.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X qui vont interagir avec l'échantillon et à regarder l'intensité de rayons X diffractés selon l'orientation dans l'espace. Les interférences des rayons diffractés vont être alternativement constructives ou destructives, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme». Si l'on prend une phase cristalline pure, alors le diffractogramme (courbe $I = f(2\theta)$) est toujours le même. Ainsi, le diffractogramme diffère d'une phase à l'autre : il s'agit donc d'une véritable signature de la phase.

La source de rayons X est munie d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde. De manière générale, on travaille avec les raies les plus intenses de la série $K\alpha$. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$
 III-3

où θ est la moitié de la déviation, *n* est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», *d*, la distance entre les plans cristallins et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Dans les polymères, cette technique permet également de différencier la phase cristalline, qui forme les pics de diffraction, de la phase amorphe (qui forme un anneau diffus) de manière à calculer le taux de cristallinité.

DRX du PA66

La Figure III-6 reprend les caractéristiques principales de la structure cristalline du PA66. Le diagramme de diffraction (source de RX= raie K α du Cuivre) présente 2 pics aux alentours de $2 = 20^{\circ}$ et de $2 = 23^{\circ}$ correspondant respectivement aux diffractions des plans (100) et (010). L'écart angulaire, $\Delta 2\theta$, caractérise la structure cristalline présente dans l'échantillon. Le degré de distorsion permet de déterminer de quelle phase, α_{I} ou α_{II} , la phase présente est la plus proche.



Δ2Θ=écart angulaire entre les pie	cs des plans (100) & (010)
-----------------------------------	----------------------------

	a	al-II	α
Ecart angulaire Δ2Θ (')	213	Δ2Θ	43
Degré de distorsion t-II (%)	100	$t_{I-II} = 100. \frac{\Delta 2\Theta - 43}{213 - 43}$	0

Figure III-6:Principales caractéristiques des phases αΙ, αΙΙ et αΙ-ΙΙ et exemple de diffractogramme du PA66.

Conditions expérimentales pour nos analyses

Les expériences de diffraction des rayons X ont été faites au centre de diffractométrie Longchambon de l'université Claude Bernard de Lyon. Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre BRUKER® D8 Advance, équipé d'un goniomètre à géométrie BRAGG-BRENTANO. La source de rayons X se compose d'un générateur de rayons X, d'une anode en cuivre et d'un filtre qui ne laisse passer que la longueur d'onde correspondante à la raie K α du cuivre. Le détecteur utilisé est un détecteur PSD (Position Sensitive Detector) VÅNTEC-1 "SUPER SPEED. Avec ce type de diffractomètre, le domaine angulaire exploitable est de 0.5° à 150° (en 2🗉).

Avant d'être analysés en DRX, les échantillons sont passés en DSC de manière à effacer l'histoire thermique liée au refroidissement propre au traitement qu'ils ont subi. Cela permet aussi d'obtenir des échantillons sous forme de disques plats et fins, forme permettant l'analyse par DRX.

III.3 <u>Résultats</u>

Pour tous les essais, le taux d'eau du PA66 témoin et des granulés expansibles est d'environ 2000ppm.

III.3.1 Cinétique de dégagement de CO2

III.3.1.1 Etude du système réactif PA66/X-NCO aux temps longs: Essais VSP

La Figure III-7 représente les profils d'augmentation de la température et de la pression au cours du temps lors des essais VSP du PA66 témoin et des granulés expansibles PA66/X-NCO 95/5 et 90/10(% poids).

Une faible augmentation de la pression (2 bars) est observée entre 100°C et 230°C. Cette augmentation correspond à l'augmentation normale de la pression due à l'argon présent dans la cellule quand la température augmente.



Figure III-7: Profils d'augmentation de la température et de la pression au cours du temps des essais VSP du PA66 témoin et des granulés expansibles PA66/X-NCO 95/5 et 90/10 (%poids).

Avec le PA66, le dégagement gazeux débute vers 280°C, ce qui correspond au début des réactions de dégradation du PA66 : à cette température, il s'agit principalement de la réaction de décarboxylation puis la réaction de formation de la BHT intervient.

Avec les mélanges PA66/X-NCO 95/5 & 90/10 (%poids), **le dégagement gazeux commence vers 230°C**, c'est-à-dire avant la fusion du PA66 et surtout avant 275°C. Ceci peut paraître incohérent avec le fait qu'il est possible de fabriquer des granulés expansibles à 275°C en extrusion sans avoir de réaction entre le PA66 et l'agent moussant. En réalité, ceci indique que **les réactions chimiques** générant le CO_2 peuvent avoir lieu avec une cinétique très lente, entre 220 et 280°C. Le phénomène est visible ici à partir de 230°C car la vitesse de chauffe est très lente (essai VSP : vitesse de chauffe = 0,3°C/minute).

Ces essais VSP montrent que les dégagements gazeux liés à la dégradation thermique du PA66 et à la réaction entre le PA66 et l'agent moussant en conditions statiques durent très longtemps.

Au cours des 10 premières heures de réactions, plus le taux d'agent moussant dans les granulés expansibles est élevé, plus le mélange génère de gaz.

Au bout de 21h d'essai, la pression à l'intérieur de la cellule contenant le mélange PA66/X-NCO 90/10 (w/w) atteint un palier : il n'y a plus de dégagement gazeux, la réaction est terminée (voir Figure III-8).



Figure III-8: Profils d'augmentation de la température et de la pression au cours du temps de l'essai VSP des granulés expansibles PA66/X-NCO 90/10 (%poids).

III.3.1.2 <u>Cinétique de dégagement de CO_2 en statique aux temps courts :</u> <u>Résultats des essais du four</u>

Lors des essais dans le four, il n'y a pas eu de dégagement de CO_2 observé tant que la température à l'intérieur de la cellule était inférieure à 280°C. Cette observation est cohérente avec le fait que l'on arrive à fabriquer des granulés expansibles en extrusion bivis à une température inférieure à 275°C (temps de séjour inférieur au temps d'expérience des essais du four).

Ainsi, dans tout ce paragraphe, lorsqu'on fait référence à la quantité de CO_2 fournie en 25 minutes de réaction, il s'agit de la quantité cumulée de CO_2 générée par l'échantillon pendant 25 minutes après que la température à l'intérieur de la cellule a dépassé 275°C.

Influence du taux d'agent moussant sur le dégagement de CO₂

La Figure III-9 représente le pour centage volumique instantané de CO_2 obtenu à 310°C avec une même masse de :

- PA66
- mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids)
- mélange PA66/X-NCO 95/5 (% poids)

Un essai à également été réalisé avec une masse dix fois plus faible d'agent moussant pur de manière à être représentatif des 10% massique présents dans le mélange 90/10 (% poids).

Le Tableau III-2 donne la quantité moyenne de CO_2 fournie en 25 minutes de réaction par ces mêmes échantillons. La moyenne est faite sur 2 essais.

Les quantités de CO_2 fournies par la réaction de décarboxylation du PA66 et par l'agent moussant seul représentent respectivement environ 10% et 20% de la quantité de CO_2 fournie par le mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids). Notons que lors de l'essai avec l'agent moussant seul, le taux d'eau dans l'agent moussant n'était pas équivalent au taux d'eau des granulés expansibles. Il est donc difficile de conclure sur l'importance relative des réactions entre les fonctions isocyanate et les GTC du PA66 ou l'eau contenue dans le milieu.

Ainsi, dans nos conditions (taux d'eau =2000ppm, GTC= 72mmol/kg, taux d'agent moussant inférieur ou égal à 10% en poids), au cours des 25 premières minutes de réaction, la réaction entre les fonctions isocyanate et les GTC du PA66 génère beaucoup plus de CO₂ que la réaction décarboxylation et les réactions de dégradation de l'agent moussant pur.





Etude des réactions chimiques générant le moussage

Ainsi après 25 minutes de réaction, le mélange PA66/X-NCO 90/10(% poids) a produit 30% de CO₂ en plus que le mélange PA66/X-NCO 95/5 (% poids).

PA66/X-NCO (% poids)	90/10		95/5		100/0		0/100		(0/100)210
Quantité de CO ₂ (mmol/kg) après 25 minutes de	359	371	282	279	30	42	670	714	
réaction à 310°C									
Moyenne sur les 2 essais	36	5	28	0	3	6	69	92	70

Tableau III-2:Quantité de CO₂ obtenue après 25 minutes de réaction à 310°C en statique pour les mélanges PA66/X-NCO 90/10 et 95/5 (% poids) et pour les témoins PA66 et agent moussant. L'unité mmol/kg signifie « par kg de mélange PA66/X-NCO.

Influence de la température sur le dégagement de CO₂

Les 2 températures d'étude sélectionnées sont 280°C et 310°C ce qui est représentatif de la gamme de température utilisée classiquement lors de la mise en œuvre du PA66 (extrusion et moulage par injection).

Lors des essais du four, l'influence de la température sur le dégagement de CO_2 n'a été étudiée qu'avec le mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) et le témoin PA66. La Tableau III-3 présente ces résultats.

Ainsi, à 310°C, le mélange PA66/X-NCO 90/10 (w/w) a produit 65% de CO₂ de plus qu'à 280°C.

Pour le PA66 seul, dans nos conditions (25 minutes à une température supérieure à 275°C), on ne détecte pas d'influence de la température sur le dégagement de CO_2 dû aux réactions de dégradation du PA66. Ce résultat est contraire à nos attentes. En effet, on s'attend à ce que la réaction de décarboxylation du PA66 fournisse beaucoup plus de CO_2 à 310°C qu'à 280°C.

Ce résultat s'explique probablement par le fait que les quantités de CO_2 générées par le PA66 seul sont faibles. Le spectromètre IR s'approche de sa limite de détection et les mesures sont moins précises.

	PA66/X-NCO 90/10 (% poids)					PA66				
	310	°C	280°C				310°C		280°C	
Quantité de CO ₂ après										
25 minutes de réaction	359	371	246	259	204	176	30	43	44	
(mmol/kg)										
Moyenne des essais	365		221			36		44	1	

Tableau III-3: Quantité de CO₂ obtenue lors des essais en statique avec le mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) et le témoin PA66 à 310°C et à 280°C après 25 minutes de réaction (i.e. après 25 minutes à T>275°C).



Figure III-10: Pourcentage volumique de CO₂ obtenu lors des essais en statique avec le mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) à 310°C et à 280°C. Le décalage entre les débuts des dégagements de CO₂ à 310°C et à 280°C vient du décalage de la température à l'intérieur de la cellule.

Conclusions de l'étude cinétique en statique

- ✓ Pas de détection de CO_2 avant 280°C :
- ✓ Dans nos conditions (taux d'eau =2000ppm, GTC= 72meq/kg, taux d'agent moussant inférieur ou égal à 10% en poids, absence d'oxygène), au cours des 25 premières minutes de réaction, les réactions de moussage génèrent beaucoup plus de CO₂ que la réaction de décarboxylation du PA66 ou d'éventuelles réactions de dégradation de l'agent moussant pur.

Trois leviers ont été identifiés pour modifier la quantité de CO_2 :

- Le temps de séjour
- La quantité d'agent moussant : par exemple après 25 minutes de réaction à 310°C, le mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) fournit 30% de CO₂ en plus que le mélange PA66/X-NCO 95/5(% poids)
- La température : au bout de 25 minutes de réaction à 310°C, le mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) fournit 65% de CO₂ en plus qu'à 280°C.



Après 25 minutes de réaction:

Figure III-11: Influence du taux d'agent moussant et de la température sur la quantité de CO₂ obtenue après 25 minutes de réaction dans le four (i.e. après 25 minutes à T>275°C).

III.3.1.3 <u>Cinétique de dégagement de CO₂ sous cisaillement aux temps courts :</u> <u>Résultats des essais du micro-compounder</u>

Lors des essais avec le micro-compounder, les paramètres d'étude sont les suivants :

- 2 températures: 280 °C et 310°C
- 2 vitesses de vis : 50 et 150 tours/min
- 4 taux d'agent moussant : 0, 2, 5 et 10 % poids

Comme cité précédemment, les résultats sont plus dispersés qu'avec les essais du four car le système n'est pas étanche et les quantités de CO_2 dans le flux gazeux sont beaucoup plus faibles.

Influence du cisaillement sur le dégagement de CO₂.

Lors des essais avec le micro-compounder, la vitesse de vis a été modifiée de 50 à 150 tours/min de manière à étudier l'influence du cisaillement sur le dégagement de CO₂.

Le fabriquant du micro-compounder, DSM, indique que le taux de cisaillement est relié à la vitesse

de vis par la relation suivante : $\gamma = 15,7N$ avec γ = taux de cisaillement et N = vitesse des vis. Ainsi, la gamme de vitesse de vis de [50 ; 150] tours/min correspondrait à une gamme de taux de cisaillement de [785 ; 2355] s⁻¹.



Figure III-12: Influence du cisaillement sur la quantité cumulée de CO₂ dégagée par un mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) à 310°C.

Comme le montre la Figure III-12, **dans la gamme de cisaillement étudiée**, le cisaillement n'a **pas d'influence sur la cinétique de dégagement du CO**₂ du mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) à 310°C. Le même résultat est obtenu avec tous les échantillons utilisés (mélanges PA66/X-NCO et témoin PA66) et aux 2 températures d'essai (280°C et 310°C).

Influence de la température et du taux du taux d'agent moussant

L'influence de la température a été étudiée sur les mélanges PA66/X-NCO 90/10 et 95/5 (% poids) et sur les témoins PA66. Le Tableau III-4 donne la quantité de CO_2 obtenue en moyenne à 310°C et à

280°C sous cisaillement après 15 minutes de passage au micro-compounder pour les mélanges PA66/X-NCO 90/10, 95/5, 98/2 (% poids) et pour le témoin PA66.

PA66/X NCO(% poids)	90/10		95/5		98/2	100/0	
1 A00/ A-NCO(90 points)	310°C	280°C	310°C	280°C	310°C	310°C	280°C
Quantité de CO ₂ après 15 minutes de réaction (mmol/kg)	760	413	586	372	433	300	245

Tableau III-4: Quantité de CO2 obtenue en moyenne après 15 minutes de réaction à 310°C et à 280°C sous

cisaillement pour les mélanges PA66/X-NCO 90/10, 95/5, 98/2 (% poids) et pour le témoin PA66 (la moyenne a été faite sur 6 essais, 3 essais à 50rpm et 3 essais à 150rpm).

Après 15 minutes de réaction :

- L'augmentation de la température de 280°C à 310°C entraîne une augmentation du dégagement de CO₂ de 57% pour le mélange PA66/X-NCO 95/5 (% poids) et 84% pour le mélange PA66/X-NCO 90/10 (%poids) (voir Figure III-14)
- L'augmentation du taux d'agent moussant de 5 à 10% en poids dans le mélange entraîne une augmentation du dégagement de CO₂ de 10% à 280°C et de 30% à 310°C (voirFigure III-13)
- Au final, le mélange PA66/X-NCO 95/5(% poids) à 310°C fournit plus de CO₂ que le mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) à 280°C.



Figure III-13: Comparaison entre la quantité cumulée de CO₂ dégagée par les mélanges PA66/X-NCO 90/10, 95/5 et 98/2 (% poids) lors des essais sous cisaillement à 310°C.



Figure III-14: Quantité cumulée de CO₂ dégagée par le mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) lors d'essais sous cisaillement à 310°C et 280°C.

Contrairement à ce qui est observé dans les essais du four, la quantité de CO_2 fournie par le PA66 seul représente une part importante de la quantité de CO_2 générée par les mélanges PA66/X-NCO (voir Figure III-15). Ceci peut être dû à des réactions de thermo-oxydation activées par l'air présent dans le montage qui n'est pas étanche ou à la présence de points d'auto-échauffement dus au cisaillement dans le micro-compounder. Ce sont donc probablement des effets d'outils.



Figure III-15: Comparaison entre la quantité cumulée de CO₂ dégagée par le témoin PA66 et par les mélanges PA66/X-NCO lors des essais avec le micro-compounder.

Conclusion de l'étude cinétique sous cisaillement

Les grandes tendances sont les mêmes qu'en conditions statiques : le temps de séjour, le taux d'agent moussant et la température apparaissent comme les leviers permettant de contrôler la quantité de CO_2 générée. Le mélange PA66/X-NCO 98/2 (% poids) à 310°C fournit autant de CO_2 que le mélange 90/10 (% poids) à 280°C.



III.3.1.4 Bilan de l'étude expérimentale de la cinétique de dégagement de CO₂

La cinétique de la réaction entre le PA66 et l'agent moussant a été étudiée grâce à 3 dispositifs expérimentaux : le VSP qui permet d'étudier le dégagement gazeux en statique aux temps longs, l'essai dit du four qui permet de l'étudier en statique aux temps courts et l'essai dit du microcompounder qui permet de l'étudier aux temps courts sous cisaillement. Les essais du four et du micro-compounder ont été conçus spécialement pour cette étude. Les observations suivantes ont été faites :

- La réaction entre le PA66 et l'agent moussant est athermique ce qui facilite le contrôle du procédé de mise en œuvre.
- La réaction entre le PA66 et l'agent moussant est très longue puisqu'un dégagement gazeux est observé pendant 10 heures (dont 3 heures à 310°C) lors des essais VSP.
- Les 3 leviers identifiés pour augmenter le taux de CO₂ généré sont le temps de séjour, le taux d'agent moussant et la température.
- La comparaison entre les quantités de CO₂ émises par les mélanges PA66/X-NCO lors des essais du four et du micro-compounder montre qu'une quantité de CO₂ plus importante est générée pendant les essais dans le micro-compounder. Cependant, cette différence n'est probablement pas consécutive à un effet du cisaillement sur les réactions entre le PA66 et l'agent moussant puisque qu'elle est tout aussi importante sur le témoin PA66.



Figure III-17 : Comparaison entre les quantités de CO₂ émises en 15 minutes de réaction lors des essais du four et du micro-compounder.

Trois chaînes de réactions conduisent à la génération de CO_2 :

- 1. Déblocage des fonctions isocyanate puis réaction entre les fonctions isocyanate et l'eau.
- 2. Déblocage des fonctions isocyanate puis réaction entre les fonctions isocyanate et les GTC du PA66
- 3. Réaction de décarboxylation du PA66

Expérimentalement, il a été montré que ce sont les chaînes 1 et 2 qui dominent.

Enfin, les quantités de CO_2 dégagées par les réactions chimiques sont bien supérieures aux quantités théoriques de CO_2 nécessaires à l'obtention de mousses dont le taux de moussage n'excède pas 20% (taux de moussage de mousses thermoplastiques obtenues en moulage par injection rencontrés habituellement dans la littérature).

III.3.1.5 Critique des dispositifs expérimentaux mis au point

Le taux d'eau des échantillons utilisés (~2000ppm) est proche de la teneur en eau à l'équilibre du PA66.

L'analyse des groupements terminaux du PA66 issu du four et du micro-compounder montre que la présence du flux d'azote a favorisé la réaction de post-condensation pendant les essais (cf.Tableau III-5). En effet, on observe une diminution de la somme des groupements terminaux qui correspond à une augmentation de la masse molaire du PA66. Cette augmentation de masse molaire est la manifestation de l'entraînement d'une partie de l'eau contenue dans le milieu dans le flux d'azote. Parallèlement, les groupements terminaux acide des PA66 issu du four et du micro-compounder diminuent de respectivement 15 et 2 meq/kg. Les diminutions des taux de groupements terminaux acide entraînent une diminution de la réactivité du système : pendant les essais de cinétique avec les mélanges PA66/X-NCO, on sous-estime donc un peu la quantité de CO_2 que l'on obtiendrait dans des conditions de procédé réelles.

Lors des essais en VSP, il n'y a pas de flux d'azote : il n'y a donc pas de problème de postcondensation. Cependant, le polymère est très dégradé par le traitement subi, ce qui explique les résultats de groupements terminaux. Ainsi, pendant les essais VSP, on surestime probablement la quantité gaz obtenue.

	GTC	GTA	ΣGT	Mn
	(mmol/kg)	(mmol/kg)	(mmol/kg)	(g/mol)
PA66	72	50	122	16400
PA66 chauffé au four pendant 25 minutes à 280°C, débit N2=7,5L/h	57	44	101	19800
PA66 passé au micro-compounder 15min a 280°C	70	40	110	18200
PA66 issus du VSP	56	429	486	4100

Tableau III-5 : Analyse des groupements terminaux des échantillons PA66 témoins issus de l'étude cinétique, Mn est calculée à partir des GT.

> *III.3.1.6 <u>Estimation de l'énergie d'activation de la réaction de déblocage des</u> <u>fonctions isocyanate</u>*

Les deux chaînes de réactions prédominantes sont :

1-X—NCO_{blocked} \rightarrow X—NCO X—NCO + H₂O \rightarrow X—NH₂ + CO₂

2-X—NCO_{blocked} \rightarrow X—NCO X—NCO + PA—COOH \rightarrow PA—CONH—X + CO₂

On peut calculer l'énergie d'activation effective de la chaîne de réaction la plus rapide à partir des données expérimentales en faisant les hypothèses suivantes :

- L'étape cinétiquement limitante pour le moussage est l'étape de déblocage des fonctions isocyanate. Cette hypothèse est justifiée car le dégagement de CO₂ peut reprendre après avoir été arrêté : Un mélange PA66/X-NCO 95/5 (% poids) a subi une expérience de type « four » après avoir réagi au micro-compounder pendant 5 minutes. Cet échantillon a génèré une quantité de CO₂ plus petite que celle générée par un mélange PA66/X-NCO 95/5 (% poids) qui n'a pas réagi (environ 40% de moins) mais plus grande que le PA66 seul (3 fois plus). La conclusion est donc que **la réaction peut repartir après avoir été arrêtée**. Une analyse IR d'une éprouvette PA66/X-NCO 90/10 (% poids) moulée en injection a montré qu'il n'y a pas de fonctions isocyanate résiduelles dans le mélange PA66/X-NCO après réaction et refroidissement. Ceci justifie l'hypothèse que le déblocage des fonctions isocyanate est l'étape cinétiquement limitante.
- 2. La réaction de déblocage des fonctions isocyanate est d'ordre 1 par rapport au taux de fonctions isocyanate bloquées.
- 3. Une fonction isocyanate bloquée donne une molécule de CO₂ (approximation partiellement réaliste étant donné que les fonctions isocyanate vont réagir d'abord avec les groupements terminaux amine du PA66 (réaction chimique ne générant pas de CO₂) puis avec les autres composés pour fournir du CO₂).

L'énergie d'activation de la chaîne de réaction la plus rapide est estimée à partir des essais du four :

L'énergie d'activation, E_a , d'une réaction chimique est reliée au temps caractéristique de la réaction, τ , par la relation suivante :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \tag{III-4}$$

Avec :

k= constante de Boltzmann = 1,38×10⁻²³m²kgs⁻²K⁻¹

T= température en K

 τ_0 = 1.10^{-12} dans le cas d'une réaction chimique entre 2 molécules (lié au temps de choc entre 2 molécules).

Cette relation est valable pour les réactions dites d'échange, de dégradation, d'hydrolyse et d'oxydation [78].

A- Estimation de τ à partir du graphique Φ_{CO2} =f(ln(t-to)) :

Ce calcul fait intervenir les hypothèses 1 et 2 qui sont des hypothèses réalistes.

 Φ_{CO2} est le flux instantané de CO₂ et t₀, le moment à partir duquel la température à l'intérieur de la cellule atteint 310°C.

Classiquement, la courbe représentant le flux de produit généré par une réaction chimique d'ordre 1 en fonction du temps a l'allure suivante (Figure III-18) : dans un premier temps, le flux est constant puis dans un second temps, il diminue en $\exp(-t/\tau)$ à cause de l'appauvrissement du milieu en réactif.



ln(t-t₀)

Figure III-18: Allure du flux de produit généré par une réaction chimique d'ordre 1 en fonction du temps.

La Figure III-19 présente le cas du dégagement de CO_2 généré par des granulés expansibles PA66/X-NCO 90/10 (% poids) : dans un premier temps le flux instantané de CO_2 augmente au lieu d'être constant. Ce comportement est lié à la cinétique de diffusion du CO_2 hors du PA66 fondu.



Figure III-19: Flux volumique instantané de CO₂ en fonction du temps généré par des granulés expansibles PA66/X-NCO 90/10 (% poids) à 310°C.

Sur le graphique, τ est égal au temps à partir duquel la réaction commence à s'épuiser, c'est-à-dire quand le flux volumique instantané de CO₂ commence à diminuer : $\log(\tau)=1,2$. Donc, $\ln(\tau) = \log(\tau) \times \ln(10)=2,76$

τ=950s

Donc

Et

$$E_a = kT ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)$$
 III-5

$$E_a = 3,12.10^{-19} J$$

B- *Estimation de τ à partir du flux instantané de CO*₂:

Ce calcul fait intervenir les hypothèses 1 et 2 qui sont des hypothèses réalistes ainsi que l'hypothèse 3 qui est une hypothèse partiellement réaliste.

Soit X(t) la quantité de fonctions isocyanate bloquées à l'instant t :

$$\frac{dX(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}X(t)$$
 III-6

Soit Y(t) la quantité de CO2 générée par les réactions de moussage

$$X(t) = X_0 - Y(t)$$
 III-7

Donc

$$\frac{dX(t)}{dt} = -\frac{dY(t)}{dt}$$
 III-8

Et

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{X(t)} \times \frac{dX(t)}{dt} = \frac{1}{X(t)} \times \frac{dY(t)}{dt}$$
 III-9

0r

$$\frac{dY(t)}{dt} = \frac{\phi_{CO2} \times \phi_{gaz}}{3600 \times v_{mol}}$$
 III-10

Avec Φ_{gaz} , le flux instantané total de gaz (principalement le flux d'azote imposé) et *vmol* le volume molaire (m³·mol⁻¹).

Au bout de t=16 minutes de réaction, la fraction de CO_2 dans le flux total de gaz est égale à 0,75% donc :

$$\frac{dY(t)}{dt} = \frac{7.5 \cdot 10^{-3} \times 7.5}{3600 \times 22.4} = 6.9 \cdot 10^{-7} mole/s$$
 III-11

Et la quantité de fonction isocyanate consommée en 16 minutes est égale

$$X(16 minutes) = X_0 - Y(16 minutes)$$
III-12
III-12
III-12
III-12
III-12
III-12

$$X(16 \text{ minutes}) = 6,4.10^{-4} - 3,32.10^{-4} = 3,08.10^{-4} \text{ mole}$$
 III-13

Ainsi

$$\frac{1}{\tau} = \frac{6.9 \cdot 10^{-7}}{3.08 \cdot 10^{-4}} = 2.24 \cdot 10^{-3} s^{-1}$$
 III-14

Donc

$$\tau = 446s$$

Et

Ea= 3,06.10⁻¹⁹J

Une incertitude sur τ n'a pas une forte influence sur la valeur d'énergie d'activation trouvée car elle varie comme $\ln(\tau/\tau_0)$.

Les valeurs d'énergie d'activation calculées sont-elles cohérentes avec le fait qu'on arrive a fabriquer des granulés expansibles à 275°C sans déclencher la réaction et à mousser à 310°C ?

Fo utilicáo	τ ((S)
Ea utilisee	275°C	310°C
$E_a = 3,12.10^{-19} J$	8271	695
$E_a = 3,06.10^{-19}$ J	3741	329

Tableau III-6: Estimation des temps de réaction à 275°C et 310°C à l'aide des énergies d'activation calculée.

Les temps caractéristiques de réaction calculés à 275°C sont cohérents avec le fait qu'on ne mousse pas lors de l'étape de préparation des granulés expansibles en extrusion. En effet, ils sont beaucoup plus grands que le temps de séjour moyen en extrusion. A 310°C, les temps caractéristiques de réaction sont aussi compatibles avec le fait que l'on puisse mousser à 310°C puisqu'ils sont du même ordre de grandeur que les temps de séjour classiques dans la presse à injecter. Cependant, le temps caractéristique calculé avec E_a = 3,12.10⁻¹⁹J est un peu grand.

Ainsi, une valeur approchée correcte de l'énergie d'activation de la réaction de déblocage des fonctions isocyanate est :

$E_a {\approx} \, 3.10^{\text{-}19} J$

III.3.2 Modifications structurales du PA66

Les réactions de moussage modifient la structure du PA66 puisque la libération de fonctions isocyanate dans le milieu réactionnel entraîne des réactions impliquant les groupements terminaux du PA66. Ces modifications ont été caractérisées de plusieurs façons :

- modification de la distribution de masse molaire par GPC (chromatographie à perméation de gel)
- modification de la structure cristalline par DRX (Diffraction des rayons X) et DSC (Differential scanning calorimetry)

III.3.2.1 Modification de la distribution de masse molaire

Modification de la structure du PA66 due au moussage lors du moulage par injection.

Les échantillons analysés sont :

- Granulés de PA66 commercial
- PA66 moulé par injection
- Granulés expansibles PA66/X-NCO 90/10 (% poids)
- PA66/X-NCO 90/10 (% poids) moulé par injection

	Mn	Mw	IP en
	absolue	absolue	equivalent
	(g/mol)	(g/mol)	PS
Granulés de PA66 commercial	21000	33000	1,8
Granulés PA66/X-NCO 90/10 (% poids)	22400	34300	1,9
PA66 moulé par injection	21800	34100	1,9
PA66/X-NCO 90/10 (% poids) moulé par	29350	57600	2.2
injection	_,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	07000	_,_

Tableau III-7: Mn, Mw en masse absolue et Ip en équivalent PS des échantillons moulés par injection. Les oligomères ont été tronqués.

La Figure III-20 représente les chromatogrammes des **échantillons moulés par injection**. La distribution de masse molaire du PA66 témoin n'est pas modifiée par le procédé d'injection. En revanche, le moussage la modifie : **l'indice de polydispersité augmente (de 1,9 à 2,2) et la distribution est fortement décalée vers les hautes masses molaires puisque la M_w passe de 33000 à 57600 g/mol.**



Une augmentation de la masse molaire du PA66 est aussi observée après moussage en extrusion.

Analyse GPC des échantillons issus de l'étude cinétique

Les échantillons analysés par GPC sont les suivants :

- PA66
- Granulés expansibles PA66/X-NCO 90/10 (% poids)
- PA66 issu du VSP
- PA66/X-NCO 90/10 (% poids) issu du VSP
- PA66 passé au micro-compounder 15 minutes à 310°C
- PA66/X-NCO 90/10 (%poids) passé au micro-compounder 15 minutes à 310°C.

Mw IP en Mn Mw IP en Mn absolue absolue equival absolue absolue equivalent (g/mol) (g/mol) (g/mol) ent PS (g/mol)PS **PA66** 20900 33000 11150 31600 3.3 1,8 Granulés expansibles PA66/X-NCO 22400 34350 1.9 33000 11150 3.3 90/10 (% poids) PA66 passé au micro-compounder 16300 38100 2,4 9400 36150 4.0 15min a 310°C PA66/X-NCO 90/10 (% poids) passé 17000 2,5 40800 42450 9450 4,0 au micro-compounder 15min à 310°C 5000 68750 PA66 issu du VSP 7,7 PA66/X-NCO 90/10 (% poids) issu du 4300 48500 6,4 VSP

Les résultats de l'analyse sont présentés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8: Mn, Mw, en masse absolue et Ip en équivalent polystyrène des échantillons issus de l'étude cinétique. Les colonnes blanches sont les résultats avec troncature des oligomères et les colonnes jaunes sont les valeurs sans troncature des oligomères. Il n'est pas possible de tronquer les oligomères des échantillons issus du VSP.

- Le PA66 et les granulés expansibles ont pratiquement la même distribution de masse molaire, ce qui est logique car les granulés expansibles sont composés à 90% de PA66. Ceci nous rassure sur le fait que l'étape de préparation des granulés expansibles en extrusion bivis n'induit pas de modification de la structure.
- La modification de la distribution de masse molaire des échantillons passés 15 minutes au micro-compounder et au VSP est plus liée au traitement thermique subi qu'à la réaction chimique. Ainsi, après passage au micro-compounder pendant 15 minutes ou au VSP, le PA66 et le mélange PA66/X-NCO 90/10(% poids) présentent une distribution de masse très proche et leur polydispersité est plus importante que celle du PA66 non transformé ou des granulés expansibles. Comme attendu, les produits issus du VSP sont très dégradés et ceux issus du micro-compounder ont beaucoup évolué.



Figure III-21:Chromatogrammes des échantillons témoins, issus du micro-compounder et issus du VSP.

Remarque : Les valeurs de masses molaires moyennes en nombres des témoins PA66 trouvées par GPC (Tableau III-8) sont cohérentes avec les valeurs issues de l'analyse des groupements terminaux du PA66 (voir paragraphe III.3.1.5, Tableau III-5).

<u>Conclusions</u>

- Après réaction, les échantillons sont solubles dans le solvant utilisé pour les analyses GPC (solvant du PA66 et de l'agent moussant) : il n'y a donc pas eu réticulation au cours de la réaction.
- La réaction entre le PA66 et l'agent moussant en extrusion et en injection augmente la masse molaire moyenne en nombre, ce qu'on interprète comme la possibilité de couplage des chaînes de PA66 suite à la réaction entre l'agent moussant et les groupements terminaux acide du PA66.
- Le passage du PA66 témoin 15 minutes au micro-compounder et au VSP à 310°C modifie plus la distribution de masse du PA66 que la réaction entre le PA66 et l'agent moussant même si l'étude cinétique a montré que les réactions chimiques générant le CO_2 avaient bien lieu dans les 2 cas. Ce résultat n'est pas étonnant car le polyamide se dégrade lorsqu'il reste à des temps aussi longs à 310°C

III.3.2.2 Modification de la cristallinité du PA66

Modification de la structure cristalline : analyse par DRX

Le Tableau III-9 présente l'écart angulaire, $\Delta 2\Theta$, pour les échantillons moussés et témoins issus de l'étude cinétique et d'essais de moulage par injection.

L'écart angulaire et la distorsion varient respectivement entre 214,56' et 193,5' et entre 100 et 88.

Dans tous les échantillons, la structure cristalline est la phase α_{I-II} qui reste toujours très proche de la phase α_{I} . De plus, c'est le type de traitement subi par l'échantillon qui influence le plus la structure cristalline du PA66 et non la réaction entre le PA66 et l'agent moussant. Les réactions chimiques responsables du moussage n'engendrent donc pas de modification de la nature de la phase cristalline du PA66.

La modification de la structure cristalline des échantillons en fonction du traitement qu'ils ont subi se classe de la façon suivante :

passage au micro-compounder < moulage par injection < VSP

Il n'est pas étonnant d'observer que les phases cristallines des échantillons issus du VSP sont les plus distordues étant donné que ce sont les échantillons qui ont subi le traitement le plus long à 310°C.

	Echantillon	Δ20(min)	distorsion
	PA66	210,3	98,4
	PA66/X-NCO 90/10 (% poids) granulés expansibles	208,3	97,2
	PA66 2min	210,4	98,4
	PA66 5min	210,4	98,4
	PA66 15 min	214,6	100,9
Micro-compounder (à 210°C at 150 tours /min)	PA66/X-NCO 95/5(% poids) 2 min	212,5	99,7
	PA66/X-NCO 95/5(% poids) 5 min	210,4	98,4
	PA66/X-NCO 95/5 (% poids) 15 min	210,4	98,4
	PA66/X-NCO 90/10 (% poids) 15 min	210,4	98,4
	PA66 moulé par injection	208,3	97,2
Moulage par Injection	PA66/X-NCO 90/10 (% poids) moulé par injection	206,2	95,9
	PA66 VSP	201,9	93,4
VSP	PA66/X-NCO 95/5 (% poids) VSP	193,5	88,5
	PA66/X-NCO 90/10(% poids) VSP	197,7	91

Tableau III-9: Résultats de l'analyse par DRX des échantillons moulés par injection et issus de l'étude cinétique au VSP et au micro-compounder.

Etude des propriétés thermiques par DSC

Sur les thermogrammes, on observe le double pic de fusion lié à la nature de la phase α I-II très proche de la phase α I

✓ Influence du traitement subi sur le PA66 témoin.

Le Tableau III-10 présente les résultats des analyses DSC du PA66 ayant subi différents traitements.

L'échantillon issu du VSP est très dégradé (température de fusion diminuée de 30°C). Ce résultat est cohérent avec la GPC qui avait montré une modification importante de la distribution de masse molairess (apparition de très grandes et de très petites chaînes). Notons que, de manière étonnante, ces modifications structurales n'engendrent pas de diminution du taux de cristallinité du PA66.

Les propriétés thermiques du PA66 ne sont pas significativement dégradées par le passage au micro-compounder, le moulage par injection et le passage au four.

Ce résultat est bien cohérent avec les distributions de masse molaire déterminées en GPC après moulage par injection. Les échantillons n'ont pas été analysés en GPC après passage au four.

L'analyse par GPC nous montre que l'échantillon passé au micro-compounder a subi une modification significative de sa distribution de masse (Ip passe de 1,8 à 2,4 et Mn passe de 21000 g/mol à 16300g/mol). Mais la masse molaire moyenne reste suffisamment élevée pour ne pas impacter les propriétés thermiques.

	Tf °C	∆Hf J/g	Tf' °C	∆Hf' J/g	ΔHf tot	Taux crist	Tc °C	∆Hc J/g
PA66 26A00 (témoin)	248,5	13	262	57	70	37%	219	66,5
PA66 injecté	253	46	262	37	83	44%	235	65
PA66 μ-c 15min	250	33	260,5	51	83	44%	234	70
PA66 four 280°C	246	27	261	51	78	41%	220	62
PA66 VSP			233	85,5	85,5	45%	200	64

Tableau III-10:Températures et enthalpies de fusion et de cristallisation des échantillons de PA66 ayant subi les différents traitements.

Remarques :

- Comme couramment observé pour le PA66, **la température de cristallisation dépend fortement du traitement subi par l'échantillon :** le PA66 moulé par injection et le PA66 qui a passé 15 minutes dans le micro-compounder cristallisent plus facilement que le PA66 témoin alors que l'échantillon issu du four cristallise de la même façon.
- Les échantillons de PA66 transformés sont plus cristallins que le PA66 témoin : le taux de cristallinité passe de 37% à plus de 41% après transformation.

Conclusion : parallèle entre la DSC et la GPC :

- Le PA66 issu du VSP est très dégradé : l'apparition de très grandes et de très petites chaînes entraîne une diminution de la température de fusion de 30°C.
- Le passage au micro-compounder 15 minutes à 310°C modifie significativement la distribution de masse molaire du PA66. Cependant, la température de fusion du PA66 n'est diminuée que de 2°C par rapport au témoin.
- La température de fusion de l'échantillon issu du four est diminuée de 2°C par rapport au témoin. Cependant, il est difficile de conclure quant à l'effet de ce traitement sur la structure du PA66 car la GPC n'a pas été faite.
- Le moulage par injection ne modifie pas la distribution de masse du PA66 ni sa température de fusion. Il augmente sa température de cristallisation et son taux de cristallinité.
 - ✓ Influence de la réaction entre le PA66 et l'agent moussant sur la fusion et la cristallisation du PA66.

Influence de la réaction dans le VSP

Comme décrit précédemment, les propriétés thermiques du PA66 sont très dégradées par le traitement VSP. La réaction entre le PA66 et l'agent moussant modifie encore plus la température de fusion (diminution d'environ 15°C par rapport au témoin PA66 issu du VSP). Ce résultat est
Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

cohérent avec les résultats de DRX puisque la distorsion de la phase α_{I-II} des mélanges PA66/X-NCO qui ont réagi (89,5%) est plus importante que celle du PA66 témoin issu du VSP (93,5%). Puisque les cristaux sont moins parfaits, ils fondent plus facilement et la température de fusion diminue.

Echantillon	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	∆Hf tot	Taux crist	Tc (°C)	ΔHc (J/g)
PA66 VSP	235	85,5	85,5	45%	200	64
PA/X-NCO 90/10 (% poids) VSP	218	79	79	42%	190	62,5

Tableau III-11: Températures et enthalpies de fusion et de cristallisation du PA66 témoin et du mélange PA66/X-
NCO 90/10 (% poids) après VSP.

Influence de la réaction lors du moulage en injection

Après réaction avec l'agent moussant lors du moulage en injection, la température de fusion est diminuée de 6°C. Le taux de cristallinité quant à lui reste pratiquement le même, ce qui est rassurant d'un point de vue applicatif.

La cristallisation est donc un peu plus difficile après réaction avec l'agent moussant. L'incorporation de résidus de l'agent moussant chimique dans la chaîne de PA66 gène certainement la cristallisation.

Echantillon	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Tf [*] (°C)	ΔHf ⁴ (J/g)	$\begin{array}{c} \Delta Hf \ tot \\ (J/g) \end{array}$	Taux crist	Tc (°C)	ΔHc (J/g)
PA66 moulé par injection	253	45,5	262	37	82,5	44%	235	64,5
PA66/X-NCO 90/10 (% poids) moulé par injection	250	58	256	21	79	42%	229	52,5

Tableau III-12:Températures et enthalpies de fusion et de cristallisation du PA66 témoin et du mélange PA66/X-
NCO 90/10 (% poids) après moulage par injection.

Influence de la réaction en micro-compounder

Il n'y a pratiquement pas de différence entre l'échantillon de PA66 qui a réagi avec l'agent moussant et le témoin PA66 passés au micro-compounder dans les mêmes conditions. Ceci est cohérent avec les résultats de GPC puisqu'il n'y a pas de différence entre les 2 distributions de masse. **Ainsi, le procédé affecte plus le comportement thermique du PA66 que la réaction de moussage**.

Echantillon	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Tf [*] (°C)	ΔHf ^c (J/g)	ΔHf tot (J/g)	Taux crist	Tc (°C)	ΔHc (J/g)
PA66 μ-c 15 min	250	33	261	51	84	44%	234	70
PA/X-NCO 90/10 (% poids) μ-c 15 min	247	35	256	44	78	42%	233	60

Tableau III-13:Températures et enthalpies de fusion et de cristallisation du PA66 témoin et du mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) après 15 minutes au micro-compounder à 310°C.

Influence de la réaction dans le four

Après avoir réagi 25 minutes dans le four à 280°C, la température de fusion du mélange PA66/X-NCO est abaissée de 10°C.

Echantillon	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Tf [°] (°C)	ΔHf [*] (J/g)	ΔHf tot (J/g)	Taux crist	Tc (°C)	ΔHc (J/g)
PA66 four	246	26	261	51	77	41%	220	62
PA66/X-NCO 90/10 (% poids) four	248	56	250	20	76	40%	225	59

Tableau III-14:Températures et enthalpies de fusion et de cristallisation du PA66 témoin et du mélange PA66/X-NCO 90/10 (% poids) après 25 minutes au four à 280°C.

<u>Conclusion</u>

- Quel que soit le traitement subi, la réaction entre le PA66 et l'agent moussant ne modifie pas significativement le taux de cristallinité du PA66 et notamment en injection, ce qui est rassurant d'un point de vue applicatif.
- La température de fusion des échantillons après réaction entre le PA66 et l'agent moussant croît dans l'ordre suivant :

	VSP	< four	< passage au micro-compounde	er et moulage par injection
Tf dimi <mark>nu</mark> ée de	15°C	10°C	3°C	6°C

 Cette diminution est assez faible dans les conditions de transformation standard (moulage par injection). Elle est attribuée à l'incorporation de résidus de l'agent moussant chimique dans les chaînes de PA66.

> III.3.2.3 <u>Bilan des modifications structurales du PA66 induites par les</u> <u>réactions de moussage</u>

Les modifications de la structure entraînées par les réactions ont été caractérisées par GPC, DRX et DSC. Les réactions de moussage en extrusion et lors du moulage en injection (procédés de mise en œuvre intéressants d'un point de vue applicatif) entraînent une augmentation de la masse molaire moyenne du PA66. Si le temps de mise en œuvre est trop important (15 minutes au micro-compounder ou passage au VSP à 310°C), alors la dégradation du PA66 due au procédé masque les modifications structurales apportées par les réactions de moussage.

Dans tous les cas, la réaction ne modifie pas la nature de la phase cristalline et le taux de cristallinité mais elle entraîne une petite diminution de la température de fusion (-6°C après moulage par injection).

III.4 <u>Conclusion</u>

Rappelons le concept des granulés expansibles : Les granulés expansibles sont un mélange intime de PA66 et d'agent moussant préparé en extrusion à une température inférieure à 275°C. L'agent moussant est un réservoir de fonctions isocyanate bloquées. Le moussage a lieu au cours de la mise en forme en travaillant à température plus élevée (supérieure à 275°C) afin de libérer les fonctions isocyanate. Ces fonctions libérées génèrent ensuite du CO_2 par réaction avec les groupements terminaux acide carboxylique du PA66 et l'eau contenue dans le milieu. La libération de fonctions isocyanate dans le fondu peut générer, outre les réactions de moussage, une multitude d'autres réactions pouvant entraîner des modifications de la structure du PA66.

Nous avons mis au point une méthode permettant l'étude à **310°C** d'une réaction chimique qui génère des sous-produits. Trois dispositifs expérimentaux complémentaires ont été mis en points. Les conditions d'essais modifient la structure du PA66 témoin mais en couplant les résultats obtenus via ces 3 dispositifs avec une étude des modifications structurales du PA66, nous réussissons à avoir une idée précise de la cinétique de réaction.

Il a été montré que la réaction entre le PA66 et l'agent moussant est longue (au moins 3 heures à 310° C) et athermique. De plus, le **taux de CO**₂ **dégagé par les réactions de moussage augmente avec la température et le taux d'agent moussant dans les granulés expansibles**.

Les modifications de la structure du PA66 apportées par la réaction entre le PA66 et l'agent moussant ont été caractérisées par GPC, DRX et DSC. Les réactions de moussage entraînent une augmentation de la masse molaire et de la polydispersité du PA66 mais n'entraînent pas de réticulation. La formation de grandes masses et l'incorporation de résidus d'agent moussant dans la chaîne de PA66 gènent légèrement la cristallisation du PA66 ce qui entraîne une diminution de la température de fusion (-6°C lors du moussage en moulage par injection). Cependant, la phase cristalline du PA66 après moussage reste très proche de celle des cristaux du PA66 témoin et le taux de cristallinité n'est pas modifié.

Ces données vont être directement utilisées pour l'étude de l'influence des réactions chimiques sur la viscosité du PA66 dans le paragraphe suivant.

Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

Chapitre IV. Influence des réactions de moussage sur la viscosité du système PA66_{modifié}/CO₂ dissous.

La rhéologie est un facteur très important de la mise en œuvre des polymères car c'est cette propriété qui gouverne le comportement de l'écoulement du polymère dans les outils. Cette importance est exacerbée lors de la mise en œuvre des mousses thermoplastiques. En effet, la dissolution d'un gaz ou d'un liquide induit une plastification du polymère qui dépend des propriétés thermodynamiques de l'agent moussant (solubilité, conditions de l'état critique, diffusivité, interactions avec le polymère...). Cette plastification permet d'extruder le polymère à une température proche de sa température de transition vitreuse s'il est amorphe ou en dessous sa température de fusion s'il est semi-cristallin. Ainsi, l'étude de la rhéologie du système polymère/gaz dissous est essentielle pour mieux comprendre et optimiser le procédé de mise en œuvre ou encore pour améliorer les simulations numériques, comme par exemple pour le design de filière ou de moule assisté par ordinateur, qui nécessite une bonne connaissance des propriétés de l'écoulement.

Ce chapitre décrit l'influence des réactions générant le CO_2 sur la viscosité du PA66. En effet, la présence de CO_2 dissous et les modifications de la structure du PA66 vont modifier son comportement rhéologique. Le premier paragraphe présente au lecteur les connaissances de rhéologie qui sont essentielles à la compréhension de notre étude. Le second décrit les techniques expérimentales utilisées. Les résultats sont ensuite présentés. Dans un premier temps, les influences de la température et de la pression sur la viscosité du PA66 sont décrites. Cette partie est rédigée sous forme d'une publication. L'introduction et la partie expérimentale ayant déjà été traitées dans les deux paragraphes précédents, le lecteur pourra ne lire que la partie intitulée « Results and Discussion ». Enfin, le dernier paragraphe traite du cœur du sujet : l'influence des réactions de moussage sur la viscosité du PA66.

Dans la suite du chapitre, $PA66_m/CO_2$ signifie PA66 contenant le CO_2 généré par les réactions de moussage dissous et dont la structure a été modifiée par ces dernières. Il s'agit d'une solution de CO_2 dans le polymère fondu maintenue monophasique par l'application d'une pression supérieure à la pression critique de solubilisation du CO_2 .

IV.1 Paramètres influençant la viscosité des polymères

IV.1.1 <u>La viscosité [79]</u>

IV.1.1.1 <u>Définition</u>

La rhéologie est l'étude de la façon dont un matériau se déforme lorsque des forces lui sont appliquées. Durant le mouvement laminaire de cisaillement, le matériau présente une structure en lamelles d'épaisseur infiniment mince. La déformation s'effectue par glissement relatif de ces Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

couches les unes sur les autres sans qu'il y ait de transfert de matière d'une couche à l'autre. Il s'agit d'un mouvement strictement ordonné qui se produit sans variation du volume, ni brassage du matériau. C'est un écoulement stationnaire dont la vitesse est stable pour tous les points du système.

Ainsi, **la viscosité**, ou plus précisément la viscosité de cisaillement, **caractérise la résistance au glissement opposée par deux couches de substance, proches l'une de l'autre lorsqu'elles sont soumises à une contrainte appliquée dans leur plan (Figure IV-1).**



Figure IV-1: Principe du déplacement laminaire.

Le déplacement laminaire des couches de fluide est provoqué par l'application d'une contrainte τ . Elle est définie comme le rapport de la force F sur la surface S.

$$\tau = \frac{F}{S}$$
 IV-1

F : Force (N), S : Surface (m^2) , τ : Contrainte de cisaillement (N.m⁻²)

Le gradient de vitesse de l'écoulement dans l'entrefer est défini comme :

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$$
 IV-2

dv: variation de la vitesse dans l'entrefer (m.s⁻¹), dy: variation de l'entrefer (m), $\dot{\gamma}$: gradient de vitesse dans l'entrefer (s⁻¹)

La viscosité dynamique η (Pa.s) est définie de la façon suivante :

$$au = \eta \dot{\gamma}$$
 IV-3

Le Tableau IV-1 présente les ordres de grandeurs de viscosité de différents matériaux :

Matériaux	Ordre de grandeur de la viscosité (Pa.s)			
Gaz	10-7			
Eau	10-3			
Polyamide fondu	10 ¹ -10 ³			

Tableau IV-1: Ordres de grandeurs de viscosité de différents matériaux.

IV.1.1.2 Comportement rhéologique des fluides [79]

Les fluides ne réagissent pas tous de la même façon à l'application d'une contrainte.

Fluides Newtonien

Les fluides Newtonien sont les fluides dont le comportement rhéologique est le plus simple : leur viscosité est indépendante du gradient de vitesse appliquée

Fluides non Newtonien

De nombreux fluides ne présentent pas ce comportement rhéologique simple. Leur viscosité dépend du gradient de vitesse : ce sont les fluides dits non Newtoniens.

Ils se classent en 3 catégories :

- \checkmark <u>Les fluides rhéofluidifiants</u> dont la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente.
- ✓ <u>Les fluides rhéoépaississants</u> dont la viscosité augmente avec le taux de cisaillement.
- ✓ Les polymères thermoplastiques fondus dont le comportement rhéologique dépend du taux de cisaillement comme le montre la Figure IV-2.

Ils possèdent deux régions où la viscosité est indépendante du gradient de vitesse. Ces deux zones, dites première et deuxième région Newtonienne correspondent respectivement à des gradients de vitesse faibles et très élevés. Elles sont caractérisées par les coefficients de viscosité « Newtonienne » η_0 (viscosité à cisaillement nul) et η_∞ (viscosité à cisaillement infini). La région intermédiaire correspond à une région rhéofluidifiante pour laquelle la viscosité diminue avec l'augmentation du gradient de vitesse. En effet, pour les bas gradients de vitesse, la contrainte de cisaillement générée est trop faible pour modifier les enchevêtrements du polymère, la viscosité η_0 est donc constante. Par contre, la contrainte nécessaire pour atteindre les gradients de vitesse moyens désenchevêtre les structures macromoléculaires qui s'orientent dans le sens de l'écoulement et provoquent le phénomène de rhéofluidification. Enfin, pour les hauts gradients de vitesse, l'ensemble des structures molaires est orienté dans le sens de l'écoulement et n'est plus affecté par une augmentation de la vitesse de cisaillement. La viscosité η_∞ demeure donc constante.



Gradient de cisaillement (s-1) Figure IV-2: Comportement rhéologique des polymères.

IV.1.1.3 Modélisation mathématique de la viscosité des polymères

Formule de Doolittle

Doolittle a proposé une formule empirique reliant la viscosité newtonienne (à cisaillement nul) à la fraction de volume libre f pour les liquides, cette fraction représentant le volume accessible aux mouvements molaires, générés par agitation thermique :

$$\eta_0 = Aexp\left(\frac{B}{f}\right)$$
 IV-4

Le volume libre est dépendant de la température, de la pression, de la structure du polymère et de la présence ou non de plastifiant.

Loi puissance

Lorsque le domaine de cisaillement exploré n'est pas très large, le comportement rhéofluidifiant des thermoplastiques fondu est représenté par une loi puissance :

$$\eta = K(\dot{\gamma})^{n-1}$$
 IV-5

Avec :

K : consistance, viscosité à $\dot{\gamma}$ =1s⁻¹(Pa.sⁿ) n : indice de pseudoplasticité, pente de la courbe log(τ)=f (log($\dot{\gamma}$)) (sans dimension)

Cette loi est valide lorsque l'indice de pseudoplasticité est constant sur une plage de gradients de vitesse, elle n'est donc pas applicable sur tout le rhéogramme. Ainsi, elle est suivie pour les deux plateaux newtonien (n=1) et pour la zone pseudoplastique (n<1). Par contre, l'indice n varie lors de la transition entre ces zones. L'indice de pseudoplasticité mesure l'écart du matériau par rapport à un comportement Newtonien. La Figure IV-3 illustre l'influence de n sur le profil de distribution des vitesses pour un écoulement capillaire. Le profil de vitesse est parabolique pour un écoulement Newtonien et devient progressivement équivalent à celui d'un réacteur piston lorsque n diminue.



Figure IV-3: Influence de l'indice de pseudo-plasticité sur le profil de vitesse à l'intérieur d'un capillaire.

Modèle de Cross- Carreau

Il existe d'autres modèles très nombreux permettant d'être plus précis sur la modélisation de la viscosité et/ou de couvrir une gamme de gradient de vitesse plus importante. On peut citer par exemple le modèle de Cross-Carreau qui relie la viscosité à la viscosité newtonienne η_0 , le gradient

de vitesse $\dot{\gamma}$ et la contrainte caractéristique τ_0 (contrainte à partir de laquelle le polymère n'a plus un comportement Newtonien):

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}\right)^a\right)^{\frac{1-n}{a}}}$$
 IV-6

Le paramètre *a* traduit la transition entre la région Newtonienne et la loi puissance et n est l'indice de pseudo-plasticité. De manière générale, il décrit correctement la première région newtonienne et la région rhéofluidifiante du rhéogramme.

IV.1.1.4 Méthodes de mesure

Rhéométrie capillaire

Le principe de la rhéometrie capillaire est le suivant : un piston, une extrudeuse ou toute autre source de pression pousse l'échantillon dont la viscosité doit être caractérisée dans un capillaire de rayon Rc à débit volumique Q_v constant. La résistance à l'écoulement de l'échantillon provoque une perte de charge ΔP à l'intérieur du capillaire.

La loi de Poiseuille relie la viscosité de l'échantillon testé à la chute de pression ΔP et au débit Q_{ν} dans un capillaire de longueur L:

$$Q_{\nu} = \frac{\pi R_c^4}{8\eta L} \Delta P \qquad \qquad \text{IV-7}$$

Ainsi, elle permet de mesurer la viscosité à partir des paramètres opératoires que sont la perte de charge et le débit volumique. Cette loi s'applique aux matériaux Newtoniens s'écoulant en régime laminaire. Quatre hypothèses doivent être vérifiées :

- La vitesse du fluide à la paroi doit être nulle
- Le comportement rhéologique du fluide est indépendant du temps
- L'écoulement est isotherme
- Le fluide est incompressible

Un rhéomètre capillaire standard est composé d'une filière capillaire de longueur L qui ne présente qu'un capteur de pression placé le plus près possible de l'entrée de la filière, la pression de sortie P_s étant la pression atmosphérique. Le mouvement de cisaillement est engendré par une pression qui presse l'échantillon (piston dans le cas d'un rhéomètre standard).

La contrainte à la paroi est donnée par l'expression :

$$\tau = \frac{R_c}{2L} \Delta P \qquad \qquad \text{IV-8}$$

Pour un fluide Newtonien, le gradient de vitesse s'exprime de la façon suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q_v}{\pi R_c^3}$$
 IV-9

Ainsi, la viscosité est donnée par la relation :

$$\eta = \frac{\pi R_c^4}{8LQ_v} \Delta P$$
 IV-10

Remarque : le diamètre d'une filière capillaire est généralement compris entre 0,5 et 3 mm et sa longueur entre 2.5 et 50mm.

Corrections

✓ Correction de Rabinowitsch

Le profil de vitesse des fluides non Newtonien dans le capillaire est différent de celui des fluides Newtonien. Il est donc nécessaire de corriger le profil de vitesse de la façon suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \left(\frac{4Q_v}{\pi R_c^3} \right)$$
 IV-11

Avec n= : indice de pseudoplasticité Ainsi, l'expression de la viscosité devient :

$$\eta = \frac{4n}{3n+1} \frac{\pi R_c^4}{8LQ_v} \Delta P \qquad \qquad \text{IV-12}$$

Lorsque le fluide non Newtonien ne suit pas une loi puissance, il est nécessaire de définir pour chaque point expérimental l'indice de pseudoplasticité local, qui correspond à la pente de la courbe $log(\tau)=f(log(\dot{\gamma}))$ en chaque point.

✓ Correction de Bagley

La correction dite de Bagley, permet de corriger les effets d'entrée. En effet, l'écoulement dans le capillaire comporte une zone d'entrée qui provoque des modifications des veines du fluide. Des zones de recirculation, dont l'amplitude augmente proportionnellement au gradient de vitesse, apparaissent et créent des pertes de charges supplémentaires qui provoquent une chute de pression (Figure IV-4).



Figure IV-4: Profil de pression dans la filière capillaire.

Ces pertes de charge se rapportent à une longueur équivalente de capillaire. Cette longueur équivalente dépend de la nature du fluide et correspond à une valeur comprise entre quelques R_c et quelques dizaines de R_c . Une correction empirique a été proposée par Bagley [80]. La contrainte intègre la longueur équivalente e dans son expression :

$$\tau = \frac{\Delta P}{2\left(\frac{L}{R_c} + e\right)}$$
 IV-13

La longueur équivalente dépend de la viscoélasticité du fluide et du gradient de vitesse. Les corrections s'effectuent généralement avec trois filières capillaires de diamètre identique mais de longueurs différentes. Afin de déterminer e, le gradient de vitesse est mesuré pour différentes valeurs de L/R_c et de perte de charge ΔP . Puis, comme le montre la Figure IV-5, la perte de charge est reportée en fonction de L/R_c pour une même valeur de gradient de vitesse. L'ordonné du point d'abscisse 0 est e qui est donc déterminé pour chaque valeur de gradient de vitesse.

De manière générale, la correction de Bagley est d'environ 11% quand le rapport L/D de la filière capillaire est égal à 20 [81]. Ainsi, il est communément accepté de négliger les effets d'entrée lorsqu'on utilise une filière capillaire dont le rapport L/D est grand i.e L/D>20. Dans le cas des polyamides, les corrections de Bagley sont typiquement très faibles et l'utilisation d'une filière de rapport L/D=30 fournit des données ne nécessitant pas de corrections [73].



Figure IV-5: Principe des corrections de Bagley. (D=2Rc)

IV.1.2 Influence de la masse du polymère sur la viscosité newtonienne

La relation entre la viscosité Newtonienne et la masse molaire en poids du PA66, M_w , est la même que pour tous les polymères : la viscosité augmente linéairement avec la masse molaire jusqu'à ce que la masse molaire critique M_c soit atteinte. M_c est la masse critique entre enchevêtrements. Elle varie d'un polymère à un autre en fonction de la structure du polymère. Au-dessus de cette masse critique, la viscosité est proportionnelle à la masse molaire en poids à un exposant 3. Mathématiquement, ces 2 expressions s'expriment :

$$\eta_0 = K\tau_0(T, P, \phi_S) M_w^a$$
 IV-14

Avec K, constante pour le polymère et τ_0 , temps caractéristique de relaxation monomérique, dépendant de T, la température, P, la pression et Φ_s , la fraction massique de solvant dans le polymère.

a=1 quand $M_w^a < M_c$. L'exposant 1 représente l'augmentation de la viscosité avec la longueur de chaine.

a=3 quand $M_w^a > M_c$. Cette valeur algébrique résulte de la considération des concepts de diffusion et d'enchevêtrements par de Gennes [82]. De manière générale, seuls des polymères de $M_w > M_c$ sont utilisés et disponibles commercialement.

Il a été montré que a=3,4 est une valeur plus représentative de la réalité expérimentale que a=3. Ainsi, cette valeur est communément acceptée et utilisée [73].

Remarque : L'équation V-14 a été établie pour un polymère dont la masse molaire en poids est monodisperse. Lorsque le polymère possède une distribution de masse molaire, la masse molaire moyenne en poids est alors utilisée.

IV.1.3 Influence de la température

Une augmentation de la température entraîne un décalage du temps caractéristique monomérique, τ_0 , qui se traduit par une augmentation de la mobilité des molécules et donc une diminution de la viscosité des polymères.

La thermodépendance de la viscosité des polymères est décrite par la loi William Landel Ferry (WLF) lorsque la température d'intérêt, T, est inférieur à Tg+100 (en °C ou K) [83]:

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{Tg}} = -\frac{c1(T-T_g)}{c2+T-T_g}$$
 IV-15

Avec c1 et c2 des constantes pour le polymère.

Au-delà de T_g +100 (en °C ou K), la dépendance de la viscosité en fonction de la température est décrite par une équation de type Arrhenius :

$$\frac{\eta_0(T)}{\eta_0(Tref)} = exp\left(\frac{E_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$
 IV-16

Avec;

 E_0 : énergie d'activation de l'écoulement R : constante des gaz parfaits

Les polymères semi-cristallins sont, en général, transformés à une température supérieure à Tg+100 et la loi d'Arrhenius est alors utilisée.

Pour le PA66, différentes valeurs d'énergie d'activation ont été trouvées dans la littérature. Certains auteurs la trouvent proche 27 kcal/mol et d'autres, comprise entre 9-13 kcal/mol. Les valeurs basses d'énergie d'activation sont considérées par les industriels comme étant plus précises que les valeurs hautes [73].

Il est possible d'obtenir une courbe maîtresse de la viscosité, indépendante de la température, en traçant la courbe $\frac{\eta(\dot{\gamma})}{a_T}$ en fonction de a_T $\dot{\gamma}$ avec

$$a_T = ln\left(\frac{\eta_0(T)}{\eta_0(Tref)}\right) = \frac{E_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)$$
 IV-17

IV.1.4 Influence de la pression sur la viscosité

Contrairement à l'influence de la température, l'influence de la pression sur la viscosité des polymères a été très peu étudiée et est souvent ignorée. Cependant, les pressions typiques rencontrées pendant les procédés de mise en œuvre peuvent être très importantes (jusqu'à 100MPa lors du procédé de moulage par injection [84]) et l'effet de la pression sur la viscosité n'est plus négligeable. Par exemple, Choi a montré en 1968 [85] qu'à 190°C sous un cisaillement de 7,2s⁻¹, la viscosité d'un PE est 4 fois plus importante sous 175 MPa qu'à pression atmosphérique.

C'est la présence de volume libre au sein du polymère qui rend les polymères bien plus compressibles que les solides. En effet, l'application d'une pression entraîne la diminution du volume libre du polymère et donc une augmentation de tous les temps de relaxation du polymère (consécutif à une augmentation du temps caractéristique monomérique) et de sa viscosité.

Pour la plupart des polymères fondus, l'influence de la pression sur la viscosité des fluides est bien décrite par une fonction exponentielle, appelée loi de Barus :

$$\eta_0(P) = \eta_0(P_0)exp(\beta(P - P_0))$$
 IV-18

Le coefficient de pression β est défini de la manière suivante:

$$\beta = \left(\frac{dln(\eta_0)}{dP}\right)_T$$
 IV-19

Pour mesurer β , une des méthodes les plus utilisées est la méthode de l'Enhanced Exit Pressure. Elle permet de faire directement des mesures de viscosité capillaire sous pression en augmentant artificiellement la pression moyenne de la mesure : un pointeau conique situé sous la filière étrangle l'écoulement. La pression moyenne pendant la mesure de viscosité est d'autant plus élevée que l'écoulement est étranglé [86-94]. Ainsi, β est obtenu en calculant la pente de la courbe $\ln(\eta)=f(P)$.

IV.1.5 Influence de la dissolution de gaz sur la viscosité

Il est connu que l'ajout d'un solvant diminue la viscosité Newtonienne d'un polymère grâce à deux mécanismes [95, 96] :

 une augmentation de son volume libre, ce qui se traduit par une diminution de sa viscosité.
En effet, la présence de molécules de solvant proches des chaînes de polymère va servir de lubrifiant en facilitant le mouvement des chaînes les unes par rapport aux autres. Ainsi, la présence de solvant entraîne une diminution du coefficient de friction local ce qui mène à

- une diminution du temps caractéristique monomérique du polymère et donc à une diminution de la viscosité.
- un effet de dilution réel qui se traduit par une viscosité intermédiaire de la solution.

L'ajout de solvant dans le polymère a donc une influence sur la partie newtonienne et non newtonienne du rhéogramme observé pour la plupart des polymères. Ce dernier peut être modifié de deux façons [96] :

- Si le polymère est suffisamment dilué, l'exposant de la loi de puissance n n'est plus celui observé pour le polymère pur mais est une fonction de la concentration de solvant. Ceci est dû à d'importantes modifications dans l'enchevêtrement des chaînes du polymère. Ce changement d'exposant de la loi puissance a été observé pour des concentrations de solvant élevées, mais les concentrations généralement utilisées dans le moussage des thermoplastiques n'entrent pas dans cette catégorie (en général, on n'excède pas 20% en poids). C'est pourquoi, n pour les mélanges polymère/agent moussant est en général le même que celui du polymère pur.
- Le comportement rhéo-fluidifiant va commencer à plus haut taux de cisaillement que pour le polymère pur car la quantité d'enchevêtrements va être modifiée par la présence du solvant.

Pour conclure, avec une concentration limite de 20% en poids de gaz dissous, les mélanges polymère/gaz dissous peuvent être considérés comme étant des solutions polymères concentrées (tant que l'agent moussant agit comme un solvant de faible masse molaire, dispersé à l'échelle moléculaire et que la limite de solubilité n'a pas été atteinte dans les conditions de pression et de température étudiées).

De manière analogue à la construction d'une courbe maîtresse de la viscosité indépendante de la température, de nombreux auteurs ont réussi à tracer des courbes maîtresses indépendantes de la concentration en agent moussant pour différents systèmes polymères/gaz dissous ([97-106]). En général, les courbes maîtresses obtenues sont aussi indépendantes de la température et de la pression. Dans ces cas-là, le facteur de décalage est une fonction de la température, de la pression et de la concentration en agent moussant.

On peut citer par exemple le travail de Lee & al. (1999) [105] qui ont développé un modèle théorique simple pour le système PS/CO_2 dont les coefficients sont tous déterminés de manière empirique.

Le comportement rhéo-fluidifiant de la solution est décrit par l'équation de Cross-Carreau :

η

$$=\frac{\eta_0}{\left(1+\left(\frac{\eta_0\dot{\gamma}}{\tau}\right)^a\right)^{\frac{1-n}{a}}}$$
 IV-20

Avec a, n et τ qui sont des constantes uniques pour le polymère et qui déterminent la forme de la courbe maîtresse η/η_0 en fonction de $\eta_0\dot{\gamma}$. η_0 est exprimé par l'équation de Doolittle :

$$\eta_0 = Aexp\left(\frac{B}{f}\right)$$
 IV-21

C'est à travers l'expression du volume libre, f, que l'influence de T, P et C (la concentration en solvant) est prise en compte. Ainsi, l'expression du volume libre utilisée dans l'équation de Doolittle est la suivante :

$$\frac{B}{f} = \frac{\alpha}{T - T_r} + \beta (P - P_r) + \Psi (C - C_r)$$
 IV-22

Avec T_r , P_r et C_r , les valeurs de référence pour la température, la pression et la concentration et α , β , et ψ sont des constantes.

En prenant uniquement les termes d'ordre 1 de l'équation IV-22 et en réarrangeant les constantes, l'expression de la viscosité newtonienne dans l'équation de Doolittle IV-4 devient :

$$\eta_0 = Aexp\left(\frac{\alpha}{T - T_r} + \beta(P - P_r) + \Psi(C - C_r) + cst\right)$$

= A'exp $\left(\frac{\alpha}{T - T_r} + \beta(P - P_r) + \Psi(C - C_r)\right)$ IV-23

Avec A', T_r , α , β , et ψ constantes uniques déterminées pour le couple polymère/agent moussant.

Lee a testé son modèle sur le système $PS/CO_{2supercritique}$ [105] en utilisant une filière capillaire montée sur une extrudeuse tout en s'assurant que le gaz reste bien dissous pendant la mesure.

La courbe de viscosité apparente (η_{app} en fonction de $\dot{\gamma}_{app}$) est transformée en courbe de viscosité réelle (η en fonction de $\dot{\gamma}$) en utilisant la correction de Rabinowitsch.

Les constantes des matériaux (A', T_r , α , β , ψ a, n, τ) sont déterminées en utilisant une méthode de résolution dite des moindres carrées sur les données expérimentales.

(A', T_r , α , β , ψ , τ , n, a)= (0.8298; 341.1K; 1272K, 6.032E-8Pa⁻¹; -66.51, 23160Pa; 0.265; 1.877).

Il faut noter la valeur négative du coefficient ψ qui correspond bien à une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la concentration en agent moussant.



Figure IV-6: Courbe de viscosité apparente pour les solutions PS/CO₂. T=220°C. Le nombre à coté de chaque point correspond à la valeur moyenne de la pression à l'intérieur de la filière en MPa.

Les paramètres obtenus permettent de tracer une courbe maîtresse $(\eta/\eta_0 vs \eta_0 \dot{\gamma})$ représentée sur la Figure IV-7.



Figure IV-7 : Courbe maitresse obtenue pour le système PS/CO₂[105].

Il existe d'autres modèles permettant de prédire l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en agent moussant, de la pression et de la température.

Par exemple, Gerhardt et al. (1997) [107] ont, dans un premier temps créé une courbe maîtresse en utilisant un facteur de décalage empirique pour un système PDMS/CO_{2sc}. Ils ont ensuite appliqué une équation d'état et la théorie du volume libre [108] (1998) pour prédire le facteur de décalage dépendant de la concentration en agent moussant pour suivre la diminution de la viscosité et construire une courbe maîtresse. Cependant, la pression n'est pas prise en compte dans leur modèle.

Royer & al [106, 109](2000-2001) ont développé un modèle prédictif de la viscosité des solutions de polymère basé sur la théorie du volume libre et sur une prédiction de la température de transition vitreuse des solutions polymères/gaz dissous. Ce modèle est basé sur celui de Gendron[99, 100] (1997-1999) mais amélioré de manière à introduire l'influence de la pression. Ce modèle n'utilise que des données du polymère pur et de l'agent moussant pur, obtenues dans la littérature ou de manière expérimentale.

Arreerat et al. (2002) [97] ont combiné le modèle de Cross-Carreau et l'équation de Doolittle pour prédire la viscosité d'une solution LDPE/CO₂. Grâce à l'équation d'état de Sanchez-Lacombe (S-L) et aux données de solubilité du CO₂ dans le LDPE, le volume libre de la solution a été déterminé comme une fonction de la pression, de la température et de la concentration en CO_2 .

Qin et al. (2005) [110] ont développé un modèle prédictif de la diminution de la viscosité basé sur l'équation de Cross-Carreau, la théorie du volume libre et les données PVT du polymère pur. Leur

Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

modèle possède 3 paramètres. Il a lui aussi permis de générer une courbe maîtresse pour chaque température qui prend en compte l'effet de la pression et de la concentration.

Qin et al. ont comparé leur modèle à celui de Lee (1999) et de Royer (2001) en termes d'adéquation entre les estimations du modèle et les résultats expérimentaux pour un système LDPE/CO₂. Ils ont trouvé que celui de Lee était plus performant que le leur et que celui de Royer (les modèles de Qin et de Royer ont des performances équivalentes). Cependant, la détermination des paramètres se fait en utilisant une méthode des moindres carrés. Il est donc plus avantageux d'utiliser un modèle qui ne nécessite la détermination que de 3 ou 4 paramètres (comme ceux de Royer et Qin) plutôt qu'un modèle qui en nécessite 8 (celui de Lee).

Les études qui portent sur les effets de la dissolution d'un agent moussant dans le polymère sont, en général, faites avec des agents moussant physiques. Les agents moussants chimiques sont plus difficiles à étudier car :

- la plastification qu'ils induisent dépend de leur degré de décomposition (qui peut être difficilement contrôlable pendant les procédés de mise en œuvre).
- ils se décomposent parfois sous forme de mélange de gaz et chaque gaz apporte une contribution différente à la diminution de la viscosité (il est difficile de décorréler leurs effets).

Ainsi, la plupart des études rapportées dans la littérature, portent sur des systèmes polymère/agents moussants physiques qui sont étudiés par des rhéomètres on-line ou in-line ([97-106]). L'annexe VI.2 présente les différentes méthodes de mesure de la viscosité d'un système polymère/gaz dissous décrites dans la littérature. Le paragraphe suivant décrit les dispositifs expérimentaux utilisés pour notre étude.

IV.2 <u>Dispositifs expérimentaux d'étude de l'influence des réactions de</u> <u>moussage sur la viscosité de la solution PA66_m/CO₂ dissous</u>

L'influence de la température, de la pression et des réactions de moussage sur la viscosité du PA66 ont été étudiées en utilisant 2 types de rhéomètre capillaire : un rhéomètre capillaire standard et un rhéomètre capillaire en ligne équipé d'une chambre de contre-pression.

Les matériaux utilisés (PA66 témoin et mélange PA66/X-NCO) ont été séchés de manière à ce que leur taux d'eau soit proche du taux d'eau à l'équilibre du PA66.

IV.2.1 <u>Rhéomètre capillaire</u>

IV.2.1.1 Description du rhéomètre capillaire utilisé

Le principe de la rhéomètrie capillaire a été décrit au paragraphe IV.1.1.4. Le rhéomètre capillaire utilisé est un Rheograph 2002 de Göttfert. Une filière de diamètre 1mm et de ratio longueur/diamètre, L/D=30 a été utilisée.

IV.2.1.2 Conditions expérimentales

Seule l'étude de l'influence de la température sur la viscosité du PA66 standard a été faite avec ce rhéomètre.

La viscosité a été mesurée en fonction du taux de cisaillement à différentes températures après avoir vérifié au préalable la stabilité du PA66 pendant la mesure (stabilité de la mesure de viscosité pendant 10 minutes à 200s⁻¹).

Les conditions expérimentales sont :

- Gamme de température = [280 ; 310] °C
- Gamme de taux de cisaillement= [10; 5000] s-1.

Les corrections de Rabinowitch ont été appliquées aux données de viscosité afin de prendre en compte le comportement non-newtonien du PA66.

Il a été démontré que dans la plupart des circonstances, la correction de Bagley est inférieure à 11% lorsque le rapport L/D du capillaire est égal à 20 [73]. De plus, le PA66 étant un polymère linéaire et de masse molaire moyenne faible (par rapport aux polyoléfines), on s'attend à ce que les corrections de Bagley soient petites. Ainsi, il est communément accepté que l'utilisation d'une filière capillaire de rapport L/D=30/1 permet de limiter la contribution des effets d'entrée et fournit des données très satisfaisantes sans corrections de Bagley. Ces corrections n'ont donc pas été réalisées.

IV.2.2 <u>Rhéomètre capillaire en ligne équipé d'une chambre de contre pression</u>

IV.2.2.1 Le rhéomètre capillaire en ligne

Le rhéomètre capillaire en ligne (At Line Rheometers, ALR) est composé d'une filière capillaire alimentée par une extrudeuse monovis via une pompe de reprise. Le débit de polymère et par conséquent le taux de cisaillement imposé au polymère est contrôlé par la vitesse de la pompe de reprise. Ainsi, le temps de séjour dépend du taux de cisaillement imposé. La viscosité apparente est calculée à partir de la différence de pression entre la sortie et l'entrée de la filière capillaire.

Figure IV-8: Schéma de principe du rhéomètre en ligne.

L'ALR utilisé pour notre étude est un ALR-M 71.02 modèle 019.03.05 de Göttfert. Les caractéristiques de l'extrudeuse monovis sont : L/D = 20, D = 25mm. La filière utilisée a un diamètre de 1 mm et un rapport L/D=30. La pression maximale admise par l'ALR est de 300bar.

IV.2.2.2 La chambre de contre-pression

Une chambre de contre-pression est un dispositif permettant de procéder à des mesures de viscosité sous haute pression. Ce dispositif, placé sous la filière capillaire du rhéomètre, contient un contre-pointeau conique qui peut bouger verticalement au moyen d'un pas de vis (voir Figure IV-9). Les mouvements verticaux du contre-pointeau conique permettent de moduler le niveau de constriction du flux de polymère fondu, et par conséquent la contre-pression dans la chambre ainsi que la pression moyenne de la mesure de viscosité.

Figure IV-9: Schéma de principe de la cellule de contre-pression de Göttfert utilisée.

La chambre de contre-pression utilisée pour cette étude est un dispositif commercial de Göttfert modifié spécialement pour être adaptable sur l'ALR.

IV.2.2.3 Conditions expérimentales

L'influence de la pression sur la viscosité du PA66 a été étudiée avec l'ALR équipé de la cellule de contre-pression à taux de cisaillement constant pendant que la pression de sortie était augmentée pas à pas. Le coefficient de pression, β est obtenu en calculant la pente de la courbe ln (η) =f (P_{moy}). La pression moyenne considérée est la moyenne arithmétique entre la pression d'entrée et de sortie de la filière.

Quatre températures (280, 290, 300, 310°C) et deux taux de cisaillement ont été testés (224 et 447s⁻¹) de manière à être sur le plateau newtonien.

L'influence des réactions chimiques sur la viscosité du PA66 a également été étudiée avec l'ALR équipé de la chambre de contre-pression. Les expériences ont été effectuées à une température supérieure à 275 °C afin de débloquer les fonctions isocyanate et par conséquent générer du CO_2 . Les granulés expansibles sont placés dans la trémie de l'extrudeuse monovis et les mesures de viscosité ont été effectuées à un taux de cisaillement constant (896s⁻¹). Pendant les mesures, la pression de sortie est toujours maintenue au-dessus de 100 bar afin d'éviter la germination prématurée de bulles de CO_2 à l'intérieur du fondu.

Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

Trois ratios PA66/X-NCO (98/2, 95/5, 90/10 (% poids)) et les quatre températures mentionnées précédemment ont été utilisés. Seul un taux de cisaillement a été utilisé afin d'assurer un temps de séjour constant d'environ 10 minutes pour toutes les expériences.

Comme lors des mesures avec le rhéomètre capillaire standard, la correction de Rabinowitch a été appliquée et la contribution des effets d'entrée sur la chute de pression a été négligée.

IV.3 Influence de la température et de la pression sur la viscosité du PA66

INFLUENCE OF PRESSURE ON POLYAMIDE 66 SHEAR VISCOSITY

Clio Cocquet, Simona Ceccia*, Lise Trouillet-Fonti, Ludovic Odoni and Didier R. Long

Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés, UMR5268 CNRS/RHODIA, 85 rue des Frères Perret 69192 Saint-Fons Cedex, France

Abstract

In the present work, we consider the dependence of the viscosity of polyamide 66 (PA66) as a function of both temperature and pressure. Measurements were carried out using a standard capillary rheometer to evaluate the effect of temperature and the corresponding shift factor of viscosity data. The pressure influence was accounted for by employing an at-line rheometer equipped with a counter-pressure cell, the so-called "enhanced exit-pressure" method. Time-temperature-pressure superposition was applied to obtain the viscosity master curve. Interestingly, PA66 displays an unusual increase of the pressure coefficient as a function of temperature. On the contrary, previous studies on non-polar liquids or polymers for which polar interactions are relatively weak indicated that the sensitivity to pressure, measured by the so-called Barus parameter, is a decreasing function of the temperature. Thus, we attribute the peculiar behaviour of PA66 to the strong polar interactions which are present and which may dominate the viscosity at relatively low temperatures, and would be less dominant at higher temperature.

Keywords: polyamide rheology, pressure dependency, polar polymers, at-line rheometer

Introduction

Polymer melt viscosity may be greatly affected by temperature particularly when the temperature is approaching the glass transition temperature T_g . Indeed, when cooling a glass forming liquid, one observes a rapid increase of the viscosity (Ediger et al. 1996, Angell 1995). Usually, the T_g is arbitrarily defined as the temperature at which the viscosity reaches 10^{12} Pa.s in simple liquids, or at which the dominant relaxation time τ_{α} becomes larger than about 100s. Typically, the viscosity or, equivalently, the dominant relaxation time increases by twelve orders of magnitude when lowering

the temperature from $T_{\rm g}\text{+}100^{\circ}\text{C}$ to $T_{\rm g}$ and their evolution over this temperature range is described by the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) law, or the William-Landel-Ferry (WLF) law in the context of polymer (Ferry 1980). The dependence of the viscosity as a function of pressure is also of practical interest. Typical pressure encountered during polymer processing can be very high (up to 100MPa in injection molding (Cogswell 1973)) and pressure influence on viscosity can be of paramount importance for controlling the process. For example, Choi (1968) has shown that viscosity of Polyethylene (PE) at 190°C under a shear rate of 7.12s⁻¹ is four times higher at 175MPa than that at atmospheric

pressure. The exponential increase of the viscosity when increasing the pressure is described by the Barus law (Barus 1891).

In the context of polymer dynamics in general, the effect of both temperature and pressure has been the topic of much experimental work for several decades, and is still the object of intense research (Casalini et al. 2003a; Paluch et al. 2003a; Paluch et al. 2003b; Roland and Casalini 2003; Barbieri et al. 2004; Casalini et al. 2003b; Wang et al. 2002; Kahle et al. 2005; Pawlus et al. 2006). Depending on the observed phenomenon, the authors may refer equivalently to the effect of pressure or the effect of the density on the dynamics, being the equation of state the relationship between the two variables. When considering the dependence of the dynamics as a function of both the average density and the temperature, the dependence on the latter has often been attributed to the presence of energy barriers which control polymer relaxation. In particular, by comparing the respective contribution of each of these macroscopic parameters, Tarjus and his coworkers concluded that the relevant parameter for controlling the dynamics is the temperature, the role of the density being secondary (Ferrer et al.1998; Alba-Simionesco et al. 2002). However, Roland and co-workers (Roland et al. 2004, Paluch et al. 2003a, Paluch et al. 2003b, Roland et al. 2006) argued that the liquids considered by these authors belong to a specific class of liquids, i.e. polar liquids able to build strong intermolecular bonds. On the contrary, by considering non-polar molecular liquids, the former authors concluded that the role of density is prevalent for non-polar liquids. As a conclusion, what can be drawn from the data gathered by Ferrer et al. (1998) and Alba-Simionesco et al. (2002) is that the pressure is not a very sensitive parameter as regard to the viscosity of polar liquids, thus leading to

smaller values of the Barus parameter as compared to that of non-polar liquids. Moreover, Merabia and Long (2008) proposed that, in the case of non-polar liquids, the temperature and pressure dependence can be explained quantitatively by taking into account density fluctuations rather than the average density of the system.

According to the experimental results regarding the temperature and pressure dependence of the dynamics, it can be observed that for non-polar liquids, whether simple or polymeric ones, the sensitivity to pressure, measured by the so-called Barus parameter, is found to be a decreasing function of the temperature (Merabia and 2008, Sorrentino and Pantani Long 2009,Kadijk and Vandenbrule 1994, Sedlacek et al. 2004, Liang 2001) or almost temperature-independent (Couch and Binding 2000, Sedlacek et al. 2004, Sedlacek et al. 2006).

The comparative behaviour of polar and nonpolar liquids is an issue that has not been studied systematically, and data at this regard are scarce. In particular, a few polymers with a high density of polar interactions have been studied.

Taking into account the above considerations, the aim of this paper is to consider quantitatively the dependence of the dynamics of polyamide 66 (PA66) as a function of both the temperature and the pressure in the temperature range above the melting temperature. As compared to most of the published systems, PA66 has the particularity of having a high density of hydrogen bonds (H bonds). Temperature influence on viscosity is studied with a standard capillary rheometer and pressure influence on viscosity is studied with a nonstandard technique: an At-Line Rheometer (ALR) equipped with a counter-pressure chamber using the enhanced exit pressure method. Temperature influence on the pressure coefficient will be also investigated.

Experimental

The polyamide studied was a standard linear PA66 supplied by Rhodia without any catalyst. The absolute molar mass M_w is 31600 g/mol and the polydispersity index is around 2. PA66 pellets were dried for 8h in a vacuum oven at 80°C in order to reach a water content close to the equilibrium value (2000±300ppm).

The influence of temperature on shear viscosity of neat PA66 was first investigated at ambient exit pressure using a standard Rheograph 2002 capillary rheometer from Göttfert. A capillary die with length L=30mm and diameter D=1mm was used in order to minimize the entrance effect. Viscosity was measured while the shear rate was modified within the range 25÷5000s⁻¹. Experiments were performed at five temperatures: 280, 285, 290, 300 and 310°C.

The influence of pressure on shear viscosity of neat PA66 was studied with an At-Line Rheometer (ALR) from Göttfert (ALR-M 72.02) equipped with a counter-pressure chamber manufactured by Göttfert. The ALR is a rheometer composed by a capillary die (L/D=30/1 in this study) fed by a singlescrew extruder (ratio length on diameter: L/D = 20, D = 25mm) via a gear pump. The mass flow rate of polymer melt, and consequently the shear rate, is controlled by the speed of the gear pump. So, the residence time in the ALR depends on fixed shear rate. The apparent viscosity is calculated from the difference between the exit pressure and the pressure measured at the entrance of the die. To perform viscosity measurement under high pressure, the enhanced exit pressure technique was used thanks to a counter pressure chamber attached at the exit of the die (see Cardinaels 2007 for details on the

pressure-chamber). A conical valve provides a constriction at the base of the pressure chamber. The conical valve can be moved vertically by means of a screw thread in order to vary the level of constriction, thereby changing the back-pressure in the chamber and so the average pressure of the viscosity measurement. Pressure influence on PA66 viscosity was studied at constant temperature and shear rate while the exit pressure was increased step by step. The average pressures were varied within the experimental range from $0.9 \cdot 10^6$ to $29 \cdot 10^6$ Pa. The investigated temperatures and shear rates range were $280 \div 315^{\circ}$ C and $224 \div 1120 \text{ s}^{-1}$, respectively.

Results and Discussion

Influence of temperature on PA66 viscosity

Viscosity curves obtained by standard capillary measurements were corrected through the Rabinowitch method to take into account for the non-Newtonian behavior of PA66 by converting the measured apparent shear rate to the true wall shear rate. Entrance effects on pressure drop were neglected. In fact, it has been shown that, in most circumstances, this correction is smaller than 11% when the aspect ratio of the capillary is equal to 20/1 (Kohan 1995). So, using a capillary with an aspect ratio of 30/1 provides very satisfactory data.

Experimental measurements of neat PA66 shear viscosity vs. shear rate at different temperatures corrected with the Rabinowitch corrections are displayed in Fig. 1. The used shear rate range allows to attain viscosity data in the Newtonian and in the non-Newtonian region. The influence of temperature on PA66 viscosity, in the range of studied temperature, is often expressed by means of the Arrhenius law (Sperling 1992).

Fig. 1 Shear viscosity vs. shear rate of neat PA66 (•: T=280°C, +: T=285°C, ■: T=290°C, ▲: T=300°C ♦: T=310°C)

Experimental viscosity data at several temperatures can be shifted into a single master curve at a reference temperature, T_{ref} when we plot $\eta/a(T)$ as a function of $\dot{\gamma}a(T)$. Where the shifting parameter a(T) is defined as follows:

$$a(T) = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_{ref})} exp\left(\frac{E_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (1)$$

where η_0 is the Newtonian viscosity, E_0 is the activation energy and R is the universal gas constant. The obtained shift factors are shown in Fig.2 as a function of the inverse of temperature 1/T (T_{ref}=310°C).

Fig. 2 Shift factor vs. temperature of neat PA66.

The shift factors data can be fitted by the Arrhenius expression Eq.1 using E_0 =

75450J/mol evidencing that PA66 viscosity follows the Arrhenius law in the considered temperature range. The estimated value of the activation energy is consistent with data reported in the literature for polyamide (Kohan 1995).

Fig.3 reports the aforementioned experimental data shifted into a single master curve at the reference temperature T_{ref} =310°C.

Fig. 3 Viscosity master curve generated using the Arrhenius scaling method and a reference temperature of 310° C (\bullet : T=280°C, +: T=285°C, \blacksquare : T=290°C, \blacktriangle : T=300°C \diamond : T=310°C)

Influence of pressure on PA66 viscosity

As mentioned above for standard capillary measurements, the entrance effect on viscosity data was not considered because of the high length-to-diameter ratio used here (L/D=30).

The pressure dependence of polymer viscosity is often expressed by the so-called Barus law, which relates (approximately) the pressure (P) to the Newtonian viscosity (η_0) (Barus 1891):

$$\eta_0(P) = \eta_0(P_0)exp(\beta(P - P_0))$$
(2)

Then, the Barus coefficient $\boldsymbol{\beta}$ is defined by:

$$\beta = \left(\frac{d(\ln(\eta_0))}{dP}\right)_T \tag{3}$$

and it is a function of the temperature. There are three different ways to obtain experimentally the pressure coefficient, β : (1) using the non-linearity of Bagley's plots (Kamal and Nyun 1973, Penwell and Porter 1971) (2) using PVT data coupled with rheological measurement (Cogswell 1973, Utracki 1985, Utracki and Sedlacek 2011) or (3) using the enhanced exit pressure method (Aho and Syrjala 2010, Binding et al. 1998, Cardinaels et al. 2007, Couch and Binding 2000, Fernandez et al. 2009, Goubert et al. 2001, Hausnerova et al. 2006, Son 2009, Sorrentino and Pantani 2009). For a review regarding these three methods, see Goubert et al. (2001). In this study, we employed the enhanced exit pressure following the procedure described in the experimental section.

By using the definition of the pressure coefficient (Eq.3) it is possible to calculate β as the slope of the curves of the logarithm of the viscosity at a given shear rate plotted vs the mean pressure in the die. This is illustrated in Fig.4 at a constant shear rate of 224s⁻¹.

Fig. 4 Shear viscosity of neat PA66 as a function of average pressure at j=224s⁻¹ (●: T=280°C, +: T=285°C, ■: T=290°C, ▲: T=300°C ♦: T=310°C).

The average pressure considered is the arithmetic average pressure between the entrance and the exit of the die. β values were determined from experimental data in the Newtonian region or at the beginning of the non-Newtonian region. The results are summarized in Table 1 with respect to the real temperature T_{real} measured in the capillary die.

Table 1 – Pressure coefficients estimated fromALR measurements.

$\dot{\gamma}(s^{-1})$	$T_{real}(^{\circ}C)$	$\beta(GPa^{-1})$
224	290	6.9
	298	6.0
	306	10.4
	315.5	13.9
447	286	6.5
	295	5.7
	302.5	7.9
	312	8.5
672	280	7.0
	293	6.9
	300	9
	310	7
896	281	6.7
	290	6.8
	301	7.8
	309	8.1
1120	280	61
1120	290	7.0
1	300	8.0
	310	8.5

The dependence of β as a function of the real temperature is plotted in Fig. 5. β turns out to be almost constant up to 300°C and then it increases with temperature. The average value for β at temperatures below 300°C was found to be around 7.10⁻⁹ Pa⁻¹.

Fig. 5 β evolution with temperature for PA66. The data have been obtained at two different shear rates $(\bullet: \dot{\gamma}=224s^{-1}, \bullet: \dot{\gamma}=447s^{-1})$

In the presence of an applied pressure, one needs to introduce a shift factor function of both the temperature and the pressure, a(T, P). Since the microscopic relaxation time τ_{α} sets all the time scales in this problem, here again we expect the results regarding the pressure to fall on a master curve when $\eta/a(T, P)$ is plotted as a function of $\dot{\gamma}a(T,P)$. The used shift factor is a combination of an Arrhenius and Barus terms (Couch and Binding 2000, Carreras et al. 2006) using 310°C as the reference temperature and atmospheric pressure as the reference pressure:

$$a(T,P) = exp\left(\frac{E_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) + \beta(P - P_0)\right)$$
(4)

Finally, we plotted the results regarding the viscosity at different temperatures, pressures and shear rates, as a function of the applied shear rate, in Fig. 6. The viscosities and the shear rates have been rescaled by the inverse of the shift factor a(T, P) and by the shift factor, respectively. One can see indeed that the results fall on a master curve achieving a reasonable level of superposition for PA66 data.

Fig.6 Viscosity master curve independent of temperature and pressure (temperature and pressure of reference are 310°C and the atmospheric pressure, respectively)

Discussion

As just reported, the examination of the temperature and pressure superimposed data reveals that acceptable superposition is obtained for PA66 data. Both the temperature shift factor a(T) and the pressure coefficient β are in good agreement with data previously published. The activation energy used to evaluate a (T) is of the same order of magnitude of data reported for polyamide by Kohan (1995). Besides, the average β value of 7·10⁻⁹ Pa⁻¹ is coherent with the coefficient β obtained by Fernandez et al. (2009) from PVT data.

Moreover, these results show that the temperature-pressure superposition can be applied successfully to polyamide 66. To the best of our knowledge, no previous data on PA66 master curves have been published so far.

It is worth noting that β values for PA66 are low in comparison with β values found in literature for other polymers. For example, β values around 20·10⁻⁹ Pa⁻¹ and 40·10⁻⁹ Pa⁻¹ were reported for polypropylene (PP) (Couch and Binding 2000, Kadijk and Vandenbrule 1994, Sedlacek et al. 2004) and polystyrene Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

(PS) (Sedlacek et al. 2004, Maxwell and Jung 1957), respectively.

Moreover, one of the most intriguing results concerns the evolution of β with the temperature as reported in Fig.5. At the lowest shear rates employed during ALR measurements, β is almost constant up to 300°C and then increases with temperature increase. This result is quite unexpected if compared to β evolution with temperature for non-polar liquids. Indeed, β was found to decrease with temperature in the cases of Polystyrene (Sorrentino and Pantani 2009), Polypropylene (Kadijk and Vandenbrule 1994, 2004), Sedlacek et al. low-density Polyethylene (Liang 2001), and natural rubber/styrene-butadiene rubber blend (Liang 2001), respectively, and was found to be almost temperature-independent in the case of Poly(methyl methacrylate) (Couch and Binding 2000, Sedlacek et al. 2004) and Polyethylene (Couch and Binding 2000, Sedlacek et al. 2006). To the best of our knowledge, this behavior was not yet observed in the literature because papers which treated pressure influence on viscosity usually deal with non-polar polymers, such as those mentioned. In addition to these results in the literature, we plotted in Fig. 7 the evolution of the Barus parameter β of four other liquids: two silicone polymers poly(methylphenylsiloxane) (PMPS) and poly(methyltolylsiloxane) (PMTS) and two liquids simple 1,1'-bis(pmethoxyphenyl)cyclohexane (BMPC) and 1,1'-di(4-methoxy-5-

methylphenyl)cyclohexane (BMMPC), from data published by Paluch et al. (2003a and 2003b). One can see indeed that the Barus parameter decreases with temperature, and its value is much larger than that of PA66.

In Merabia and Long (2008), it was proposed how density fluctuations allow for almost quantitatively describe the dependence of the dynamics as a function of pressure for nonpolar molecular liquids, and non-polar flexible polymers. Paradigms of the former are BMPC and BMMPC whereas PMTS and PMPS are typical examples of non-polar flexible polymeric liquids.

Fig. 7 β evolution with temperature for non-polar liquids.

The most frequent interpretation of results experimental the regarding dependence of the dynamics as a function of the two parameters T and P (or ρ) is that the part that cannot be accounted for by the average density is entirely due to energy barriers so it is entirely due to the temperature effect (Ferrer et al. 1998, Alba-Simionesco et al. 2002). The model proposed by Merabia and Long (2008) shows that it is not true for non-polar liquids being necessary to consider the density fluctuations rather than the average density in order to estimate the influence of the density on polymer dynamics.

On the other hand, the results obtained in this manuscript show that the case of polyamide 66 is totally different as compared to the case of non-polar liquids. First of all, the Barus coefficient of PA66 is much smaller as compared to the case of van der Waals liquids thus indicating a weaker effect of pressure on polymer viscosity, *i.e.* on polymer dynamics. Since the temperature dependence of the viscosity is comparable to other polymers, one can conclude that in the case of PA 66, the temperature is the dominant parameter as compared to the pressure and/or the density. In this situation, the dynamics is probably controlled by the energy barriers associated to the polar interactions, which are much less sensitive to pressure (Merabia and Long 2008).

Another point which is totally different, as compared to the case of non-polar liquids, is the temperature dependence of the Barus coefficient. In the liquids considered e.g. in Merabia and Long (2008) (Fig.7) and for polymers studied by Sorrentino and Pantani (2009), Kadijk and Vandenbrule (1994), Sedlacek et al. (2004), Liang (2001), it was found that the pressure coefficient decreases with temperature. On the contrary, in the case of polyamide 66, it is found to increase with temperature (Fig.5). In the context of a strongly polar polymer such as polyamide 66, the dynamics is probably controlled by the statistics of H bonds, and also by the interplay between the corresponding H bonds network, and the chain connectivity. A model for the dynamics in this context is still to be proposed, but one may expect then that the dynamics is indeed much less sensitive to pressure than to temperature. On the other side, when increasing the temperature, the role of H bonds may decrease, because their life-time decreases when increasing the temperature. Thus, at higher temperature, polyamide 66 may behave more closely to a non-polar liquid, for which the density may become a stronger controlled parameter as compared to temperature. Hence, the increase of β may be the signature of polyamide becoming closer to a non-polar polymer at high temperature. In this case, one could expect the evolution of β to be nonmonotonous and to decrease at further higher temperature as observed for non-polar liquids. However, this temperature range

could not be achieved because of polymer degradation.

One should expect similar results when looking to other strongly polar liquids, such as glycerol. However, results at this regard are too scarce to draw definitive conclusions, and we hope that this work will stimulate experimental studies aimed at comparing the different behaviors of polar and non-polar liquids. Emphasizing the difference between both types of liquids may also help resolving on-going debates regarding the respective role of temperature and density as regards to the amplitude of their the dynamics: respective contribution is different in nonpolar liquids and in strongly polar liquids, as the example of PA66 brings a confirmation. This raises the question of the cross-over between polar and non-polar liquids. Quantifying the respective contribution to the viscosity of density fluctuations and energy barriers in liquids from a microscopic point of view is still a faraway goal. Many experiments are still required, in particular experiments in which one could vary the density and the strength of polar interactions to compare otherwise similar polymers.

Conclusions

This paper deals with temperature and pressure dependence of rheological properties of polyamide 66. Temperature influence on PA66 viscosity is classically described by the Arrhenius law. Pressure influence on PA66 viscosity was studied using an at-line rheometer equipped with a counter pressure chamber which allows to perform viscosity measurement at elevated average pressure leading to the estimation of the pressure coefficient β . A master curve independent of both temperature and pressure was built using a combination of Barus and Arrhenius terms as shift factor. One of the main results is that the Barus coefficient β is very different from that measured for non-polar liquids, polymeric or simple liquids as well. It is much smaller than that of non-polar liquids, and evolves differently with temperature. We attribute this behavior to the existence of strong hydrogen bonds in PA66 which are likely responsible of molecular polymer dynamics in polar liquids.

References

Aho J, Syrjala S (2010) Measurement of the pressure dependence of viscosity of polymer melts using a back pressure-regulated capillary rheometer. J Appl Polym Sci 117:1076-1084

Alba-Simionesco C, Kivelson D, Tarjus G J (2002) Temperature, density, and pressure dependence of relaxation times in supercooled liquids. Chem Phys 116:5033–5038

Angell CA (1995) Formation of glasses from liquids and biopolymers. Science 267:1924-1935

Atake T, Angell CA (1979) Pressure-dependence of the glass-transition temperature in molecular liquids and plastic crystals. J Phys Chem 83:3218–3223

Barbieri A, Gorini G, Leporini D (2004) Role of the density in the crossover region of o-terphenyl and poly(vinyl acetate). Phys Rev E 69-1-5

Barus CJ (1891) Note on dependence of viscosity on pressure and temperature. Proc Am Acad 27:13-19

Binding DM, Couch MA, Walters K (1998) The pressure dependence of the shear and elongational properties of polymer melts. J Non-Newtonian Fluid Mech 79:137-155

Cardinaels R, Van Puyvelde P, Moldenaers P (2007) Evaluation and comparison of routes to obtain pressure coefficients from high-pressure capillary rheometry data. Rheol Acta 46:495-505

Carreras ES, El Kissi N, Piau JM, Toussaint F, Nigen S (2006) Pressure effects on viscosity and flow stability of polyethylene melts during extrusion. Rheol Acta 45:209-222

Casalini R, Paluch M, Roland CM (2003a) Influence of molecular structure on the dynamics of supercooled van der Waals liquids. Phys Rev E 67-1-6

Casalini R, Paluch M, Roland CM (2003b) Dynamic crossover in supercooled liquids induced by high pressure. J Chem Phys 118:5701–5703

Choi SY (1968) Determination of melt viscosity as a function of hydrostatic pressure in an extrusion rheometer. J Polym Sci Part A-2: Polym Phys 6: 2043-2049

Cogswell FN (1973) Influence of Pressure on the Viscosity of Polymer Melts. Plastics & Polymers 14:39-43

Colucci DM, McKenna GB, Filliben JJ, Lee A, Curliss D B, Bowman KB, Russell JD (1997) Isochoric and isobaric glass formation: Similarities and differences. J Polym Sci Part B: Polym Phys 35:1561–1573

Couch MA, Binding DM (2000) High pressure capillary rheometry of polymeric fluids. Polymer 41:6323-6334

Ediger MD, Angell CA, Nagel SR (1996) Supercooled liquids and glasses. J Phys Chem 100:13200–13212

Fernandez M, Munoz ME, Santamaria A, Syrjala S, Aho J (2009) Determining the pressure dependency of the viscosity using PVT data: A practical alternative for thermoplastics. Polym Testing 28:109-113

Ferrer ML, Lawrence C, Demirjian BG, Kivelson D, Alba-Simionesco C, Tarjus G (1998) Supercooled liquids and the glass transition: Temperature as the control variable. J Chem Phys 109:8010–8015

Ferry JD (1980) In Viscoelastic Properties of Polymers; John Wiley and Sons: New York.

Fytas G, Dorfmuller Th, Wang CH (1983) Pressuredependent and temperature-dependent homodyne photon-correlation studies of liquid ortho-terphenyl in the supercooled state. J Phys Chem 87:5041–5045

Goubert A, Vermant J, Moldenaers P, Gottfert A, Ernst W (2001) Comparison and measurement techniques for evaluating the pressure dependence of the viscosity. Appl Rheol 11:26-37

Hausnerova B, Sedlacek T, Slezak R, Saha P (2006) Pressure-dependent viscosity of powder injection moulding compounds. Rheol Acta 45:290-296

Huang D, Colucci DM, McKenna GB (2002) Dynamic fragility in polymers: A comparison in isobaric and isochoric conditions. J Chem Phys 116:3925–3934

Liang JZ (2001) Pressure effect of viscosity for polymer fluids in die flow. Polymer 42:3709-3712

Kadijk SE, Vandenbrule BHAA (1994) On the pressure dependency of the viscosity of molten polymers. Polym Eng Sci 34:1535-1546

Kahle S, Gapinski J, Hinze G, Patkowski A, Meier G (2005) A comparison of relaxation processes in structurally related van der Waals glass formers: The role of internal degrees of freedom. J Chem Phys 122-1-10.

Kamal MR, Nyun H (1973) Effect of pressure on shear viscosity of polymer melts. T Soc Rheol 17:271-285

Kohan MI (1995) Nylon Plastics Handbook, New York: Hanser

Maxwell B, Jung A (1957) Hydrostatic pressure effect on polymer melt viscosity. Mod Plast, 35:174-182

Merabia S, Long D (2002) Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der Waals liquids: Determination of the characteristic scale. Eur Phys J E 9:195–206 Merabia S, Long D (2008) Heterogeneous dynamics and pressure dependence of the dynamics in van der Waals liquids. Macromolecules 41:3284-3296

McKenna GB, Vangel MG, Rukhin AL, Leigh SD, Lotz B, Straupe C (1999) The tau-effective paradox revisited: an extended analysis of Kovacs' volume recovery data on poly(vinyl acetate). Polymer 40:5183–5205

McKinney JK, Simha R (1974) Configurational thermodynamic properties of polymer liquids and glasses. 1. Polyvinyl acetate. Macromolecules 7:894–901

Naoki M, Endou H, Matsumoto K (1987) Pressure effects on dielectric-relaxation of supercooled orthoterpheny. J Phys Chem 91:4169–4174

Paluch M, Hensel-Bielo'wka S, Ziolo J (1999) Effect of pressure on fragility and glass transition temperature in fragile glass-former. J Chem Phys 110:10978–10981

Paluch M, Casalini R, Best A, Patkowski A (2002a) Volume effects on the molecular mobility close to glass transition in supercooled phenylphthaleindimethylether. II. J Chem Phys 117:7624–7630

Paluch M, Casalini R, Roland CM (2002b) Relative contributions of thermal energy and free volume to the temperature dependence of structural relaxation in fragile glass-forming liquids. Phys Rev B 66-1-3

Paluch M, Pawlus S, Roland CM (2002c) Pressure and temperature dependence of the alpha-relaxation in poly(methyltolylsiloxane). Macromolecules 35:7338–7342

Paluch M, Casalini R, Patkowski A, Pakula T, Roland CM (2003a) Effect of volume changes on segmental relaxation in siloxane polymers. Phys Rev E 68-1-5

Paluch M, Roland CM, Casalini R, Meier G, Patkowski A (2003b) The relative contributions of temperature and volume to structural relaxation of van der Waals molecular liquids. J Chem Phys 118:4578–4582

Patterson GD, Stevens JR, Carroll PJ (1982) Photoncorrelation spectroscopy of polystyrene near the glass-transition under high-pressure. J Chem Phys 77:622–624

Pawlus S, Bartos J, Sausa O, Kristiak J, Paluch M (2006) Positronium annihilation lifetimes and dielectric spectroscopy studies on diethyl phthalate: Phenomenological correlations and microscopic analyses in terms of the extended free volume model by Cohen-Grest. J Chem Phys 124-1-5

Penwell RC, Porter RS (1971) Determination of the pressure coefficient and pressure effects in capillary flow. J Polym Sci 9:463-745

Rehage G, Oels HJ (1977) Glass transition phenomena of amorphous polymers under pressure. High Temp - High Pres 9:545

Roland CM, Casalini R (2003) Temperature and volume effects on local segmental relaxation in poly(vinyl acetate). Macromolecules 36: 1361–1367

Roland CM, Paluch M, Pakula T, Casalini R (2004) Volume and temperature as control parameters for the dielectric α relaxation of polymers and molecular glass formers. Philos Mag 84:1573–1581

Roland CM, Bair S, Casalini R (2006) Thermodynamic scaling of the viscosity of van der Waals, H-bonded, and ionic liquids. J Chem Phys 125-1-8

Sedlacek T, Zatloukal M, Filip P, Boldizar A, Saha P (2004) On the effect of pressure on the shear and elongational viscosities of polymer melts. Polym Eng Sci 44:1328-1337

Sedlacek T, Lengalova A, Zatloukal M, Cermak R, Saha P (2006) Pressure and temperature dependence of LDPE viscosity and free volume: The effect of molecular structure. International Polymer Processing 21:98-103

Son Y (2009) Measurement of pressure dependence on the shear viscosity of polymer melts. J Polym Res 16:667-671

Sorrentino A, Pantani R (2009) Pressure-dependent viscosity and free volume of atactic and syndiotactic polystyrene. Rheol Acta 48:467-478

Sperling LH (1992) "Polymer Viscoelasticity and Rheology,", *Introduction to Physical Polymer Science*, New York: John Wiley & Sons, 458-502

Utracki LA (1985) A method of computation of the pressure effect on melt viscosity. Polym Eng Sci 25:655-668

Utracki LA, Sedlacek T (2011) Free volume dependence of polymer viscosity. Rheol Acta 46:479-494

Wang B, Wang ZF, Zhang M, Liu WH, Wang SJ (2002) Effect of temperature on the free volume in glassy poly(ethylene terephthalate). Macromolecules 35:3993–3996

IV.4 <u>Influence des réactions de moussage sur la viscosité du système</u> <u>PA66_m/CO₂ dissous</u>

IV.4.1 Viscosité du système PA66_m/CO₂

La viscosité du système $PA66_m/CO_2$ a été étudiée avec l'ALR équipé de la chambre de contrepression. Les essais ont été réalisés à un unique taux de cisaillement (896s⁻¹) de manière à avoir exactement le même temps de séjour pour tous les essais (10 minutes, voir Annexe VI.3). Les réactions générant le CO_2 entraînent aussi une modification de la masse molaire du PA66. Le système $PA66_m/CO_2$ est donc un système complexe dont la teneur en CO_2 dissous et la modification de la masse molaire du PA66 dépendent de trois leviers identifiés dans le Chapitre III : temps de séjour, taux d'agent moussant et température.

Le rapport, R, de la viscosité de la solution $PA66_m/CO_2$ monophasique sur la viscosité du PA66 témoin sous une pression moyenne P_{moy} =100bar, a été rapporté en fonction de la température et du taux d'agent moussant sur la Figure IV-10.

Les réactions chimiques conduisent à une modification du comportement rhéologique global du PA66 fondu, modification dépendante de la température et de la teneur en agent moussant. En effet :

- A 280°C, à faible teneur en agent moussant, c'est-à-dire pour les granulés expansibles PA66/XNCO 98/2 (% en poids) et PA66/XNCO 95/5 (% en poids), l'augmentation de la viscosité du PA66_m/CO₂ par rapport à la viscosité du PA66 est de respectivement 20 et 5% alors qu'à haute teneur en agent moussant, PA66/XNCO 90/10 (% poids), la viscosité diminue de 20%.
- A 310 °C, la viscosité de la solution PA66 m/CO2 diminue avec l'augmentation de teneur en agent moussant (diminution de 55% pour les granulés expansibles PA66/XNCO 90/10 (% poids)).

Figure IV-10: Rapport de la viscosité PA66m/CO2 sur la viscosité du PA66 témoin, R, en fonction de la température et du taux d'agent moussant : •: T=280°C, ■: T=290°C, ▲: T=300°C ♦: T=310°C. (Taux de cisaillement= 896s⁻¹, Temps de séjour= 10 minutes, P_{moy}=100bar)

Les réactions chimiques produisent du CO_2 et modifient la masse molaire moyenne en poids du PA66. Ces deux phénomènes ont chacun une contribution à l'évolution de viscosité. La dissolution de CO_2 dans la matrice polyamide diminue la viscosité par plastification. La modification de la masse molaire moyenne du PA66 influence directement la viscosité.

Définissons R_{Mw} comme le ratio de la masse molaire moyenne en poids du PA66 moussé sur la masse molaire moyenne en poids du PA66 témoin qui a subi le même traitement que le PA66 moussé. On considère que dans les mêmes conditions de température et de temps de séjour, la quantité de CO_2 générée par les réactions chimiques de moussage dans l'ALR est équivalente à la quantité de CO_2 générée par les réactions chimiques de moussage dans le micro-compounder. Le Tableau IV-2 résume donc la quantité de CO_2 produite par les réactions chimiques de moussage dans de moussage dans des conditions similaires aux conditions expérimentales (essais du micro-compounder, 10 minutes de temps de séjour, voir paragraphe III.3.1.3) ainsi que les ratios de masse molaire, R_{Mw} pour différents points expérimentaux.

A 280°C, R_{Mw} augmente avec le taux d'agent moussant alors qu'à 310°C, R_{Mw} est quasiment indépendant du taux d'agent moussant. R_{Mw} dépend de l'avancement des réactions de moussage

Tomporature (°C)		Composition des granulés expansibles (% poids				
		98/2	95/5	90/10		
280°C	R _{Mw}	1,18	1,26	1,30		
	[CO ₂] (% poids)	0,27	0,40	0,53		
310°C	R _{Mw}	1		0,9		
	[CO ₂] (% poids)	0,40	0,87	1,26		

Tableau IV-2: Quantité de CO₂ générée par les réactions de moussage après 10 minutes de temps de séjour sous cisaillement et R_{Mw} mesuré par GPC après les mesures de viscosité.

A 280°C, l'évolution de la viscosité du PA66 m/CO₂ est une combinaison complexe de l'effet de plastification par le CO₂, qui réduit la viscosité, et de l'augmentation de la viscosité résultant de l'augmentation de la masse molaire moyenne du PA66. Ainsi, lorsque la température et/ou la teneur en agent moussant sont trop faibles, la quantité de CO₂ dégagée par les réactions de moussage est trop faible pour plastifier et compenser l'augmentation de la viscosité résultant de l'augmentation de la masse molaire. De plus, les fonctions isocyanate réagissent plus vite avec les groupements terminaux amine du PA66 qu'avec les groupements terminaux acide du PA66 et qu'avec l'eau. Cette réaction a pour effet d'augmenter la masse molaire du PA66 sans générer de CO₂. Ainsi, si les fonctions isocyanate sont en défaut, l'effet de l'augmentation de la masse molaire du PA66 sera plus visible que l'effet de plastification.

A 310°C, la diminution de la viscosité du PA66 $_{\rm m}$ /CO₂ est uniquement due à l'effet de plastification du CO₂ car la masse molaire moyenne du PA66 n'est pratiquement pas modifiée.

Le comportement rhéologique du PA66_m/CO₂ dépend fortement de l'état d'avancement des réactions chimiques qui contrôlent la modification de la masse molaire du PA66 et la teneur en CO₂.

IV.4.2 Effet de plastification du CO₂

L'effet de plastification du CO_2 peut être séparé de l'effet de modification de la masse molaire en utilisant la relation qui lie la viscosité à la masse molaire.

$$\eta = K \tau_0(T, P, [CO_2]) M_w^{3.4}$$
 IV-24

Le temps de relaxation, τ_0 , dépend de la température, de la pression et de la concentration de plastifiant (CO₂ dans cette étude). Par conséquent, le ratio du temps de relaxation de la solution PA66_m/CO₂ sur le temps de relaxation du PA66 représente l'effet de plastification du CO₂. Cet effet peut donc être évalué grâce à l'équation suivante:

$$\frac{\tau_{0 \text{ PA66 m/CO2}}}{\tau_{0 \text{ PA66}}} = \frac{\eta_{\text{PA66 m/CO2}}}{\eta_{\text{PA66}}} \times \left(\frac{M_{w \text{ PA66}}}{M_{w \text{ PA66 m/CO2}}}\right)^{3,4}$$
 IV-25

Les résulats sont reportés dans la Figure IV-11 (conditions d'essai : taux de cisaillement= 896s-1, temps de séjour= 10minutes, Pmoy= 100bar).

Comme attendu, l'effet de plastification augmente avec la teneur en CO_2 dans le fondu. Ceci est une conséquence directe de l'augmentation du volume libre du polymère avec l'incorporation d'une petite molécule entre ses chaînes qui augmente leur mobilité.

De plus, l'effet de plastification est plus important à basse température, car la mobilité de la chaîne est moins importante. Ainsi, pour la même quantité de CO_2 , la plastification sera plus efficace à 280°C qu'à 310°C.

Figure IV-11: Influence de la quantité de CO₂ et de la température sur l'effet de plastification. (•: T=280°C, ♦: T=310°C)

IV.5 Conclusion de l'étude rhéologique

Ce chapitre décrit le comportement rhéologique du PA66 standard et celui du PA66 modifié par les réactions de moussage contenant du CO_2 dissous.

L'influence de la température a été étudiée avec un rhéomètre capillaire standard. Pour étudier l'influence de la pression et des réactions de moussage sur la viscosité du PA66, un dispositif expérimental spécial a été mis au point. Une chambre de contre-pression a été couplée à un rhéomètre en ligne de manière à réaliser des mesures de viscosité sous une pression moyenne modulable et élevée. Ce dispositif permet donc de mesurer l'influence de la pression sur la viscosité mais aussi de mesurer la viscosité du PA66 contenant du gaz dissous. La pression élevée est nécessaire pour maintenir le gaz dissous dans le polymère fondu.

L'influence de la température et de la pression sur la viscosité du PA66 témoin ont été quantifiées respectivement par les lois d'Arrhenius et de Barus, ce qui a permis de construire une courbe maîtresse indépendante de la température et de la pression sur des gammes de température et de taux de cisaillement cohérentes avec les gammes couramment rencontrées lors de la mise en œuvre des polymère en moulage par injection. De plus, une hypothèse permettant d'expliquer l'augmentation inattendue du coefficient de pression, β , avec la température a été faite : cette évolution pourrait être reliée à l'existence de liaisons hydrogène rémanentes dont la quantité diminue quand la température augmente.

Le dispositif expérimental mis au point a permis de montrer que la viscosité du système PA66_m/CO₂ dépend directement de l'état d'avancement des réactions de moussage puisque ce sont 'elles qui contrôlent la quantité de CO₂ et l'évolution de la masse molaire. Par exemple, la viscosité du système PA66_m/CO₂ obtenue après 10 minutes de réaction à 280°C avec des granulés expansibles PA66/XNCO 98/2 (% poids) peut être augmentée de 20% par rapport à celle du PA66 alors que dans les mêmes conditions mais à 310°C, elle diminuera de 25%. L'effet plastifiant du CO₂ sur la viscosité a pu être décorellé de l'effet de la modification de la masse molaire : pour une même quantité de CO₂, la plastification est plus importante à 280°C qu'à 310°C. Ainsi la plastification est plus efficace à 280°C qu'à 310°C.

Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

Chapitre V. Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles

Les propriétés finales des mousses dépendent fortement de leur morphologie. Or, la morphologie des mousses obtenues en moulage par injection est contrôlée par 2 types de variables : la formulation et les paramètres du procédé d'injection. Ainsi, ce cinquième chapitre est dédié à l'étude de l'influence de ces 2 types de variables sur la structure des mousses de PA66 obtenues en moulage par injection. La première partie décrit la procédure expérimentale suivie pour obtenir et caractériser les mousses. La seconde partie est consacrée à l'étude des résultats : un modèle simple permettant d'estimer les temps caractéristiques des phénomènes de moussage sera développé et la morphologie des mousses obtenues avec et sans fibres de verre sera décrite. Les taux de moussage maximums obtenus expérimentalement seront comparés aux taux de moussage théoriquement atteignables avec la quantité de CO_2 générée dans le fondu.

V.1 Mise en œuvre des mousses PA66 en moulage par injection

Le moulage par injection de mousses de PA66 à partir de granulés expansibles se décompose en deux étapes. La première est l'étape de dosage de la matière : les granulés expansibles sont plastifiés par la vis de plastification à une température supérieure à 275° C de manière à débloquer les fonctions isocyanate. Le CO₂ généré par les réactions de moussage est maintenu dissous dans le PA66 en imposant une pression supérieure à la pression critique notamment grâce à une buse à obturateur. On obtient alors une solution monophasée de PA66 contenant le CO₂ dissous dans laquelle la structure du PA66 a été modifiée par les réactions chimiques: PA66_m/CO₂. La seconde étape est l'injection du PA66_m/CO₂ dans le moule. Lors de l'injection, le mélange passe brusquement à une pression inférieure à la pression critique, ce qui entraîne la germination puis la croissance des bulles de CO₂. Le moussage lors du moulage par injection de granulés expansibles de PA66 possède donc deux cinétiques fondamentalement différentes :

- 1- la cinétique des réactions chimiques générant le CO₂, dégagement qui se produit principalement pendant l'étape de dosage, dans l'unité de plastification. Cette cinétique est décrite dans le Chapitre III et est utilisée pour déterminer approximativement les quantités de CO₂ générées dans différentes conditions testées.
- 2- la cinétique de germination/croissance de bulles de CO₂, phénomène qui se produit pendant l'étape d'injection.

La croissance des bulles générées est arrêtée par l'épuisement du gaz dans la matrice ou par la solidification de la matrice polymère.

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 143
V.1.1 <u>Description des expériences de moussage</u>

V.1.1.1 Description de la presse à injecter utilisée

La presse utilisée est une presse ARBURG 350-90 A 220 D. Ses principales caractéristiques sont:

- Force de fermeture maximale= 350 kN (35T)
- Force d'injection maximale = 90 kN
- Distance maximale entre les plateaux = 220 mm
- Diamètre de vis =30mm
- Rapport L/D de la vis = 15
- Volume injectable maximal = 57cm³
- Pression d'injection maximale = 1290 bar

La vis de plastification possède quatre zones de chauffe réparties uniformément entre la zone d'alimentation et la buse.

La vis de plastification est équipée d'un clapet anti-retour qui empêche le polymère dosé de repartir dans la vis de plastification lors de l'étape de dosage et d'injection (voir Figure V-1).



Figure V-1: Schéma de la vis équipée d'un clapet anti-retour.

La buse utilisée est une buse à obturateur (voir Figure V-2). Cet obturateur est constitué d'une aiguille montée sur un ressort. Son principe de fonctionnement est le suivant : Pendant l'étape de dosage, le polymère dosé impose une pression sur l'aiguille de la buse à obturateur ce qui obture la filière et isole le polymère de l'air ambiant pendant la phase de plastification. Au moment de l'injection, le polymère impose une pression suffisamment forte sur l'aiguille pour surpasser la raideur du ressort et la faire reculer, autorisant ainsi le polymère à être injecté dans le moule.



Figure V-2: Schéma d'une buse à obturateur.

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 144

Remarque : pendant la phase de plastification, la contre-pression imposée à la matière doit être correctement contrôlée afin d'éviter le recul de l'aiguille qui entraînerait des fuites de matière en tête de buse.

V.1.1.2 Description du moule utilisé

Le moule utilisé a une forme de disque d'épaisseur : 3 mm et de diamètre : 85mm. La carotte d'injection est un cône de 40mm de hauteur dont le diamètre est de 6mm près de la buse et de 8 mm près de l'entrée du disque. La nappe de jonction entre la carotte et le disque a une épaisseur de 2 mm.



Figure V-3: Photo et cotations principales du moule disque.

V.1.1.3 <u>Conditions expérimentales et déroulement des essais</u>

Conditions expérimentales

Le procédé d'injection de mousses polymère est très compliqué car il est contrôlé par de nombreux paramètres plus ou moins dépendants les uns des autres.

De manière à faciliter les interprétations, seuls ont été modifiés :

- la formulation des granulés expansibles : PA66/X-NCO 95/5 et 98/2 (% poids) avec et sans fibres de verres (30% en poids). Les granulés expansibles contenant 10% en poids d'agent moussant n'ont pas pu être utilisés car le PA66_m/CO₂ résultant de ces granulés était trop fluide, ce qui provoquait des fuites de matière au niveau de la buse. Le taux d'eau est toujours de 2000 ± 300 mmol/kg.
- le temps de cycle : 40, 30 et 23s
- le débit d'injection : $Q = 25, 56 \text{ et } 99 \text{ cm}^3/\text{s}.$

Tous les autres paramètres ont été maintenus constants :

- Profil de température de la vis de plastification: entre 280°C et 310°C.
- Température du moule : T_m=90°C
- Vitesse de la vis pendant la plastification : 325 tr/min
- Contre-pression pendant le dosage : 70 bar

Pression de maintien : 5% et temps de maintien : 2s

Les témoins PA66 et PA66 chargé avec 30% en poids fibres de verres (PA66 GF30) non moussés ont été injectés dans les conditions standards d'injection de pièces non moussées :

- le temps de cycle : 40s
- le débit d'injection : Q= 56cm³/s sans fibres de verre et 62cm³/s avec fibres de verre.
- Profil de température de la vis de plastification: 290°C.
- Température du moule : T_m=80°C
- Vitesse de la vis pendant la plastification : 230 tr/min
- Contre-pression pendant le dosage : 8 bar
- Pression de maintien : 22% et temps de maintien : 10s

Pour tous les essais, les temps d'injections sont compris entre 0,32 et 1s.

Quantité de CO2 générée par les réactions de moussage

Les conditions expérimentales de l'étape de plastification du procédé d'injection se rapprochent des conditions expérimentales des essais de détermination de la cinétique des réactions chimiques générant le CO_2 en micro-compounder. Le temps de séjour des granulés expansibles dans le fourreau de la presse à injecter a été approximé à 5 minutes. En effet, le temps de cycle est de 40s et lorsque le témoin PA66 est injecté (pièces pleines), 5 moulées d'avance sont présentes dans le fourreau. Le taux de moussage visés étant d'environ 30%, le nombre de moulées présente dans le fourreau les des essais de moussage est estimé à 7. Ainsi, le temps de séjour des granulés expansibles dans l'unité de plastification de l'extrudeuse lors des essais de moussage est d'environ $7 \times 40 \approx 5$ minutes.

La quantité de CO_2 générée par les granulés expansibles lors du procédé d'injection peut être approximée par la quantité de CO_2 générée par ces mêmes granulés expansibles lors des expériences en micro-compounder après 5 minutes de temps de séjour.

Formulation PA66/X-NCO (% poids)	Φ_{CO2} (% poids)	Taux de moussage (%)
90/10	0,63	
95/5	0,44	82
98/2	0,20	67

Tableau V-1: Quantités de CO ₂ générées par les granulés expansibles en 5 minutes de réaction à 310°C. (Φ _{CO2} es	st
la fraction massique de CO ₂)	

Taux de moussage

Le taux de moussage est obtenu par pesée des éprouvettes moussées :

$$\%_{moussage} = 100 \times \left(1 - \frac{m_{mousse}}{m_{PA66}}\right)$$
 V-1

Avec m_{mousse} la masse des éprouvettes moussées et m_{PA66} la masse des éprouvettes de PA66 témoin non moussées.

Le taux de moussage défini comme nous l'avons fait est équivalent à la fraction de vide que l'on trouve dans la littérature (voir paragraphe I.1.3).

Pour chaque essai (formulation, vitesse d'injection et temps de cycle constants), le taux de moussage cible est obtenu en injectant la quantité de matière nécessaire. Par exemple, pour obtenir un taux de moussage de 30%, le volume de matière injectée est équivalent à 70% du volume de PA66 injecté pour obtenir un disque rempli. Une fois le procédé stabilisé (masse des échantillons stable pendant une vingtaine de cycles), 20 éprouvettes sont prélevées.

De plus, pour chaque essai (formulation, vitesse d'injection et temps de cycle constants), le taux de moussage maximum atteignable a été déterminé en diminuant petit à petit la quantité de matière injectée jusqu'à ce qu'elle ne soit plus suffisante pour remplir entièrement le moule.

Le taux de moussage moyen est déterminé par pesée des 20 éprouvettes prélevées.

V.1.2 Caractérisation de la morphologie des mousses

La morphologie des mousses est caractérisée par 2 méthodes. La première est une méthode de caractérisation macroscopique et la seconde permet une caractérisation à plus petite échelle par microscopie électronique à balayage. Pour chaque essai, un seul échantillon a été observé.

V.1.2.1 <u>Méthode de préparation des échantillons</u>

Pour les deux méthodes de caractérisation de la morphologie, la préparation de l'échantillon est la même. Pour observer la morphologie de la mousse à l'intérieur de l'échantillon, un barreau d'environ 1,5cm de largeur a été découpé dans la longueur du disque comme représenté sur la Figure V-4. Ensuite, 3 sections de ce barreau sont prélevées : la section 1 est la section proche du point d'injection, la section 2 se situe au centre du disque et la section 3 est la partie du barreau la plus éloignée du point d'injection.



Figure V-4: Schéma de la découpe d'un échantillon pour l'observation. La flèche rouge indique le sens d'observation.

Une fois coupées, ces 3 sections sont inclues les unes à côté des autres dans de la résine qui réticule en 2h à 50°C (Araldite 90% +Hardener 10%). La surface à observer est ensuite polie avec une polisseuse Pedemin-2 de Struers (finition faite à la pâte diamant : $\frac{1}{4}$ de μ m).



Figure V-5: Photo de l'échantillon à observer après inclusion et polissage de la surface.

V.1.2.2 Observation en macroscopie

La première méthode d'observation est de la macroscopie c'est-à-dire que l'échantillon est observé grâce à une caméra équipée d'un objectif d'appareil photo ce qui permet d'avoir une vue globale du moussage.

La camera utilisée est une caméra 3CCD de DONPISHA modèle XC-003. Elle est équipée d'un objectif MACRO 50mm 1:2.8 de Ex Sigma. L'échantillon à observer est placé sur un banc d'observation et éclairé directement. Le logiciel d'acquisition d'images utilisé est Visilog.

V.1.2.3 Observation en microscopie électronique à balayage

La seconde méthode est la caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) qui permet d'atteindre des échelles beaucoup plus petites.

✓ Principe de la microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Un faisceau d'électrons primaires balaye la surface de l'échantillon à analyser et en réponse, les atomes qui constituent cette surface réémettent plusieurs types de particules d'énergies différentes. La Figure V-6 représente la poire d'interaction du faisceau d'électrons primaires avec la surface de l'échantillon.



Figure V-6: Poire d'interaction du faisceau principal d'électrons sur l'échantillon.

Les électrons secondaires fournissent des informations sur la topographie d'une surface. En effet, lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron rejeté. Etant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ainsi, ils permettent d'obtenir une bonne description de la topologie de l'échantillon.

L'interaction électron-matière conduit à des accumulations de charges en surface de l'échantillon. Si l'échantillon est conducteur, ces charges sont évacuées par la masse. En revanche, un matériau isolant déformerait le faisceau d'électrons et modifierait son énergie. Ainsi, pour les matériaux isolants, comme le PA66, il est nécessaire de déposer une couche conductrice sur leur surface.

✓ Description de l'appareil et des conditions d'observation

Le MEB utilisé est un MEB ULTRA 55 de Carl Zeiss. Le detecteur utilisé est le détecteur d'électrons secondaires classique type Everhart Thornley.

La tension d'accélération du faisceau d'électrons primaires est de 5kV. Cette tension est relativement faible mais permet d'observer l'échantillon sans le dégrader. L'ouverture du diaphragme est de $20\mu m$.

Avant l'observation, les échantillons sont métallisés au platine avec un métalliseur Emitech K575X.

V.2 <u>Résultats</u>

Dans cette partie, le premier paragraphe est dédié à l'estimation théorique des temps caractéristiques des différents phénomènes impliqués pendant le moussage du PA66 : temps de germination, temps de croissance, temps de solidification.... Ensuite nous regarderons l'influence des paramètres du procédé de moulage par injection sur la qualité des mousses obtenues avec et sans fibres de verre.

V.2.1 <u>Estimations théoriques des temps caractéristiques des différents phénomènes</u> <u>impliqués dans nos expériences de moussage</u>

De manière à bien comprendre comment les phénomènes de germination et de croissance se produisent pendant le procédé de moulage par injection, il est nécessaire de comprendre l'origine des équations les décrivant et d'être capable d'estimer l'ordre de grandeur des temps et des tailles caractéristiques qui sont impliqués. C'est le sujet de ce paragraphe.

V.2.1.1 Estimations théoriques des barrières d'énergie impliquées dans nos expériences de moussage

Germination homogène

Lors de la création d'une bulle de gaz dans le polymère, le gain en enthalpie libre du système, ΔG , est lié à trois phénomènes : le premier est la création de l'interface entre la bulle et le milieu, ΔG_1 , le second est le gain de potentiel chimique, μ , d'une molécule de gaz qui passe du liquide à la bulle, ΔG_2 et le troisième est lié au fait que la bulle se crée dans un milieu qui est à la pression P₁, ΔG_3 :

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\Delta G_2 = \int_0^{n_{final}} \Delta \mu dn$$

$$\Delta G_3 = P_1 v$$
V-2

Avec n, le nombre de molécules de gaz dans la bulle de rayon r et de volume v, γ la tension de surface gaz/liquide et P₁ la pression du milieu environnant la bulle.

Pour calculer ΔG_2 , il est nécessaire de connaître le potentiel chimique du CO_2 dans le liquide, μ_L et dans la bulle μ_G . Le potentiel chimique du CO_2 dans le liquide peut être estimé grâce à l'approximation des solutions idéales. En prenant pour état de référence le CO_2 liquide, μ_L peut être exprimé de la façon suivante :

$$\mu_L = T ln \phi_{CO2} \qquad \qquad \mathbf{V-3}$$

Avec T la température exprimée en Joule (=kT quand la température est exprimée en degrés Kelvin) et Φ_{CO2} la fraction massique de CO₂ dans le liquide.

Le potentiel chimique du gaz dans la bulle peut être approximé par l'équation suivante [111] :

$$\mu_G = T ln \left(\frac{P}{P_{sat}^*} \right)$$
 V-4

P est la pression à l'intérieur de la bulle. P_{sat}^* est défini lorsque la température est supérieure à la température critique T_c . Elle est la pression qu'il est nécessaire d'appliquer au CO_2 pur à la température considérée pour que sa densité soit égale à celle du CO_2 liquide à T<T_c. (La température critique du CO_2 est Tc_{CO2}=31°C). Notons que cette formule est la continuation de la formule classique pour T<T_c :

$$\mu_G = T ln \left(\frac{P}{P_{sat}}\right)$$
 V-5



Figure V-7: Définition de P_{sat}*.

Ainsi, en utilisant la loi des gaz parfaits:

$$Pv = nT$$
 V-6

Avec P, la pression en Pascal, v le volume en m^3 , T la température exprimée en Joule et n, le nombre de molécules de CO_2 présentes dans le volume v. On obtient

$$\Delta \mu = \mu_G - \mu_L = T ln \left(\frac{P}{\phi_{CO2} P_{sat}^*} \right) = T ln \left(\frac{nT}{\phi_{CO2} P_{sat}^* v} \right)$$
 V-7

Avec un peu de manipulation algébrique, on obtient :

$$\int_{0}^{n_{final}} \Delta \mu dn = -nT = -P\nu \qquad \qquad \mathbf{V-8}$$

Tant que le bulle est très petite, la diffusion du gaz du milieu liquide vers l'intérieur de la bulle est très rapide par rapport à sa croissance : la concentration du CO_2 dans le liquide environnant la bulle est quasiment constante. Ainsi, le CO_2 contenu dans le bulle se retrouve en contact avec du CO_2 dissous dans le polymère à la concentration Φ_{CO2} . On peut donc supposer que la pression à l'intérieur de la bulle est égale à la pression critique, P_c, qui est la pression qu'il est nécessaire

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 151

d'appliquer à un système pour que la quantité de gaz, Φ_{CO2} , soit dissoute. Donc on peut considérer que la pression à l'intérieur de la bulle est égale à P_c tant que le CO_2 n'a pas été appauvri autour de la bulle.

$$\int_0^{n_{final}} \Delta \mu dn = -P_c v = -\frac{4}{3}\pi r^3 P_c \qquad \qquad \mathbf{V-9}$$

La pression critique, P_c , est obtenue grâce à la relation linéaire qui existe à haute température (température supérieure à 175°C) entre la pression critique et la fraction massique de CO_2 (voir [111]) :



Figure V-8: Fraction massique de CO₂ dissoute dans le PA66 en fonction de la pression appliquée (Pc). P_{sat}* est la pente de la courbe [111].

Ces courbes sont dérivées d'un modèle simple semi-quantitatif [111] dont la précision des résultats est à un facteur d'ordre 1 près. Ce qui est cohérent avec les approximations faites sur les quantités de CO₂.

Ainsi,

$$\Delta G = 4\pi\gamma r^2 - \frac{4}{3}\pi r^3 P_c + \frac{4}{3}\pi r^3 P_1$$
 V-11

Le rayon critique de germination, r^* , est donc :

$$\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial r}\right)_{r^*} = 0 \iff 8\pi\gamma r^* - 4\pi r^{*2}(P_c - P_1) = 0$$
 V-12

$$r_{hom}^* = \frac{2\gamma}{(P_c - P_1)}$$
 V-13

Et la barrière d'énergie à franchir lorsque la germination est homogène est ΔG_{hom}^* :

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_c - P_1)^2}$$
 V-14

Le temps de nucléation est alors défini par l'équation suivante :

$$\tau = \tau_0 exp\left(\frac{\Delta G_{hom}}{T}\right)$$
 V-15

Avec τ_0 le temps caractéristique de mouvement des molécules et T, la température en Joule.

Le temps de nucléation est relié au taux de germination défini dans la partie bibliographique par la relation :

$$J = \frac{1}{\tau (r_{hom}^*)^3}$$
 V-16

Ces calculs aboutissent aux équations classiques caractérisant la germination homogène présentées dans le chapitre bibliographique (Chapitre I). Cependant, ils ont permis de préciser les valeurs à utiliser pour la pression à l'intérieur de la bulle, P_G et de mieux décrire les phénomènes physiques à l'origine de la nucléation.

Germination hétérogène

Dans le cas de la germination hétérogène, la bulle de gaz se crée sur une interface. L'équilibre des forces de tension de surface au point de contact donne l'équation de Young [112]:

$$\gamma_{SG} + \gamma_{GL} \cos\theta = \gamma_{LS} \qquad \qquad \text{V-17}$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SG}}{\gamma_{GL}} \qquad \qquad \text{V-18}$$



Figure V-9: Germination d'une bulle de gaz à la surface d'une impureté.

D'après la littérature[8, 11], l'énergie libre de Gibbs résultant de la formation d'une bulle de gaz sur une impureté est modifiée comme suit :

$$\Delta G^*_{h\acute{e}t} = \Delta G^*_{hom} f(\theta) \qquad \qquad \text{V-19}$$

avec $f(\theta)$ un facteur de surface dont l'expression est :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$
 V-20

avec θ = angle de contact de la bulle de gaz sur la surface solide dans l'environnement du polymère liquide.

La Figure V-10 représente l'évolution du facteur de surface $f(\theta)$ en fonction de θ . La valeur de $f(\theta)$ est toujours inférieure à 1



Figure V-10: Evolution de f(θ) en fonctions de θ .

Le rayon de critique de germination reste inchangé par rapport au rayon critique de germination homogène et sera désormais noté r*[11, 20, 21].

Dans le cas particulier θ =0, le polymère démouille totalement la surface(ou situation de mouillage totale du gaz). Dans ce cas-là, la germination est instantanée car la barrière d'énergie à franchir est nulle.

Applications Numériques

Estimons la barrière d'énergie à franchir pour que des bulles de CO₂ puissent germer dans le cas de mousses PA66 obtenues à partir de granulés expansibles en moulage par injection.

Vu les approximations faites sur les quantités de CO_2 générées pendant l'étape de dosage des granulés expansibles (voir V.1.1.3) et sur les valeurs de pressions critique, un calcul précis des barrières d'énergies mises en jeux dans la germination est impossible. C'est pourquoi nous cherchons à l'encadrer en faisant varier les paramètres de calcul de l'énergie dans les gammes suivantes :

- Pour σ, la tension de surface, testons 2 valeurs: 10 et 16mN/m (16mN/m est la valeur de tension de surface du PA66 avec l'air à 280°C mesurée avec la méthode de la goutte pendante. Les expériences de moussage sont faites à 310°C. La tension de surface diminue quand la température augmente, nous pouvons donc faire l'estimation qu'à 310°C, σ=10mN/m)
- Le modèle de Masnada et Long [111] ne donne qu'un ordre de grandeur de la valeur de Pc. Nous testons donc 2 valeurs de la pression critique: Pc et Pc' avec $P'_c = 3P_c$ (La valeur de Pc est obtenue grâce à l'équation V-9; Φ_{CO2} provient des essais de cinétique du micro-compounder et P_{sat} * est obtenue par lecture graphique sur la Figure V-8).

Ces calculs permettront d'encadrer et d'obtenir ainsi des ordres de grandeur des valeurs d'énergie d'activation de la germination et du rayon critique.

Le cas ($\sigma = 10$ mN/m et $P'_c = 3P_c$) est le cas le plus favorable pour la germination homogène. La valeur de τ_0 est constante : $\tau_0 = 10^{-12}$ s (correspond aux temps de choc entre molécules) Les barrières et les temps de germination homogène sont :

Formulation PA66/X-NCO (% poids)	σ (mN/m)	P _c (Pa)		$\Phi_{ m CO2}$ (% poids)	r_{hom}^{st} (m)	ΔG_{hom}^* (J)	$\tau_{hom}(s)$
90/10			0,6.10 ⁶	0,63	6,41.10-8	2,75.10-16	incalculable
95/5	16	Pc	0,4.106	0,44	1,07.10-7	4,28.10-16	incalculable
98/2			0,2.106	0,20	3,24.10-7	1,75.10-15	incalculable
90/10			1,8.10 ⁶	0,63	1,17.10-8	5,80.10-18	incalculable
95/5	10	Pc'=3Pc	1,2.106	0,44	1,82.10-8	1,38.10-17	incalculable
98/2			0,6.10 ⁶	0,20	4,01.10-8	6,73.10-17	incalculable

Tableau V-2: Calculs des barrières d'énergie à franchir pour la germination homogène de bulles de gaz dans le PA66 fondu avec les quantités de CO₂ générées par les granulés expansibles en 5 minutes de réaction à 310°C sous cisaillement au micro-compounder. (Φ_{CO2} la fraction massique de CO₂, Pc la pression critique, r_{hom}* le rayon critique de germination homogène, ΔG^*_{hom} la barrière de germination homogène et τ_{hom} le temps de germination homogène.)

Même avec une incertitude sur la valeur de la pression critique, P_c et sur la valeur de la tension de surface du PA66, les barrières d'énergie à franchir lors de la germination homogène sont beaucoup trop importantes pour que les temps de nucléation soient compatibles avec les temps caractéristiques de mise en œuvre de mousses en moulage par injection.

Nous allons maintenant faire le même exercice dans le cas des barrières de germination hétérogène afin de voir si des temps de nucléation compatibles avec les temps de séjour à 310°C en moulage par injection sont accessibles.

Les paramètres du modèle varient de la même façon :

- σ = 10 et 16mN/m
- Pc et Pc'=3Pc
- θ =20° et 30° ce qui correspond dans les deux cas à une surface démouillante pour le polymère (favorable à la germination). Alors, f(20°)=0,0024 et f(30°)=0,0085

Les résultats sont reportés dans le Tableau V-3.

Les temps de germination sont cohérents avec la réalité expérimentale lorsque la pression critique utilisée est égale à trois fois la pression critique estimée par le modèle de Long & Masnada [111], θ =20° et σ = 10mN/m.

Ces calculs ont montré que la germination dans le cas de l'injection de granulés expansible est contrôlée par trois leviers : l'angle de contact entre l'impureté et le CO_2 , la quantité de CO_2 qui contrôle la valeur de P_c et la tension de surface du PA66. La valeur du temps de germination est donc elle aussi contrôlé par ces trois variables mais sa variation est beaucoup plus importante car c'est une fonction exponentielle de la barrière d'énergie à franchir, $\Delta G_{hét}$. Ainsi, les temps de germination ne sont cohérents avec la réalité expérimentale que lorsque **la germination est hétérogène**.

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 155

Formulation PA66/X-NCO (% poids)	θ (°)	σ (mN/ m)	Φ _{CO2} (% poids)	Р	e _c (Pa)	<i>r</i> * (m)	ΔG_{hom}^{*} (J)	ΔG_{het}^{*} (J)	$\tau_{h\acute{e}t}(s)$
90/10			0,63		0,6.106	6,41.10-8	2,75.10-16	2,31.10-18	6,08.10 ¹¹³
95/5	30	16	0,44	Pc	0,4.106	1,07.10-7	4,28.10-16	3,6.10-18	3,14.10 ¹⁸³
98/2			0,20		0,2.106	3,24.10-7	1,75.10-15	1,44.10-18	incalculable
90/10			0,63		1,8.106	1,7.10-8	5,80.10-18	4,84.10-20	4,43.10-10
95/5	30	10	0,44	3Pc	1,2.106	1,38.10-8	1,38.10-17	1,16.10-19	2,12.10-6
98/2			0,20		0,6.106	4,01.10-8	6,73.10-17	5,64.10 ⁻¹⁹	5,12.10 ¹⁸
90/10			0,63		0,6.106	6,41.10-8	2,75.10-16	6,22.10-19	8,66.1023
95/5	20	16	0,44	Рс	0,4.106	1,07.10-7	4,28.10-16	1,03.10-18	7,18 .10 ⁴³
98/2			0,20		0,2.106	3,24.10-7	1,75.10-15	4,11.10-18	2,26.10 ²¹¹
90/10			0,63		1,8.106	1,17.10-8	5,80.10-18	1,39.10-20	5,70 .10 ⁻¹²
95/5	20	10	0,44	3Pc	1,2.106	1,82.10-8	1,38.10-17	3,33.10-20	6,42 .10 ⁻¹¹
98/2			0,20]	0,6.106	4,01.10-8	6,73.10-17	1,16.10-19	5,94.10 ⁻⁴

Contrôle de la morphologie d'un polyamide cellulaire par la cinétique chimique et la rhéologie

Tableau V-3: Calculs des barrières d'énergie à franchir pour la germination hétérogène de bulles de gaz dans le PA66 fondu avec les quantités de CO₂ générées par les granulés expansibles en 5 minutes de réaction sous cisaillement au micro-compounder. (θ, angle de contact de la bulle de gaz sur la surface solide dans l'environnement du polymère liquide, σ, la tension de surface du PA66 avec l'air, Φ_{CO2} la fraction massique de CO₂, Pc la pression critique, r* le rayon critique de germination, ΔG*_{hom} la barrière de germination homogène, ΔG*_{het} la barrière de germination hétérogène et τ_{hét} le temps de germination hétérogène.)

V.2.1.2 <u>Estimation des temps de croissance des bulles de gaz dans le PA66</u> <u>fondu</u>

Dans le paragraphe suivant, nous décrivons très simplement la croissance d'une seule bulle de gaz de manière à pouvoir estimer le temps mis par la bulle pour atteindre une certaine taille. Des résultats semi-quantitatifs sont obtenus.

La croissance d'une seule bulle de gaz est régie par 2 équations. Les calculs permettant d'obtenir ces équations sont fournies en Annexe VI.4.

La première équation provient de la conservation du flux de matière. En effet, quand la bulle croît, elle pousse le fluide environnant et le flux de matière à une distance r de la bulle est égal au flux de matière en r_0 , avec r_0 , rayon de la bulle:

$$\frac{1}{r_0}\frac{dr_0}{dt} = \frac{1}{4\eta}P$$
 V-21

Avec P la pression à l'intérieur de la bulle et η la viscosité du fluide environnant.

La seconde équation est issue de l'écriture du flux de matière à la surface de la bulle résultant de la diffusion du CO₂ du milieu vers la bulle. Cette équation est équivalente à l'une des équation de base du modèle cellulaire (équation I-19) développé par Amon et Denson [34, 35].

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{3D}{r_0^2} \left(\frac{P_c - P}{P_c}\right) - \frac{3}{r_0}\frac{dr_0}{dt}$$
 V-22

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 156

Avec ρ , la densité du CO₂ dans la bulle (nombre/m³), P_c, la pression critique et D la diffusivité du CO₂ dans le fondu. Ainsi, le système d'équation décrivant la croissance d'une bulle dans le polymère fondu est :

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \lambda \left(\frac{P_c - P}{P_c}\right) - \frac{3}{r_0}\frac{dr_0}{dt}$$
 V-23

$$\frac{1}{r_0}\frac{dr_0}{dt} = \lambda' \frac{P}{P_c}$$
 V-24

Avec

$$\lambda = \frac{3D}{r_0^2} et \,\lambda' = \frac{P_c}{4\eta}$$
 V-25

En posant X qui représente la densité relative de CO_2 dans la bulle a un instant t par rapport à la densité de CO_2 dans la bulle au moment de la germination :

$$X = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{P}{P_c}$$
 V-26

car le gaz dans la bulle peut être décrit par la loi des gaz parfaits. Le système d'équation décrivant la croissance d'une bulle de gaz devient :

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{X}\frac{dX}{dt} = \lambda(1-X) - \frac{3}{r_0}\frac{dr_0}{dt} \\ \frac{1}{r_0}\frac{dr_0}{dt} = \lambda'X \end{bmatrix}$$
 V-27

<u>1^{er} régime de croissance</u>

Lorsque la bulle est toute petite, la diffusion du CO_2 du milieu vers la bulle est très rapide et donc la pression à l'intérieur de la bulle, P, est toujours proche de Pc et donc X \approx 1. Ainsi, le terme limitant la croissance de la bulle de gaz est la viscosité de la matrice.

Donc λ est très grand devant λ' . Ainsi, le système d'équation décrivant la croissance devient :

 $\lambda \gg \lambda'$

$$\frac{1}{X}\frac{dX}{dt} = 0$$

$$1 \frac{dr_0}{dt} = 1$$
V-29
V-30

Donc

$$\frac{1}{r_0}\frac{dr_0}{dt} = \lambda'$$
 V-31

$$\frac{d(lnr_0)}{dt} = \lambda'$$

$$r_0 = r^* exp(\lambda' t)$$
 V-33

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 157

Avec r* le rayon de nucléation.

La croissance est donc exponentielle en fonction du temps. Ce régime durera tant que $\lambda > \lambda'$. Le rayon critique de changement de régime de croissance est donc :

A r_c , $\lambda = \lambda'$

Ainsi

$$\frac{3D}{r_c^2} = \frac{P_c}{4\eta}$$
 V-34

$$r_c = \left(\frac{12D\eta}{P_c}\right)^{1/2}$$
 V-35

Le temps mis par la bulle pour atteindre la taille critique est t_c :

$$t_c = \frac{1}{\lambda'} ln \left(\frac{r_c}{r^*} \right)$$
 V-36

Application Numérique :

D=10⁻⁹ m²/s [113]

 η =50 Pa.s (valeur moyenne des mesures faites pendant la caractérisation du comportement rhéologique du PA66_m/CO₂ (voir Chapitre IV) à 310°C sur le plateau newtonien)

Formulation	<i>r</i> *(m)	Pc (Pa)	r _c (μm)	λ'	t _c (s)
90/10	1,17.10-8	1,8.106	0,68	9000	0,4.10-3
95/5	1,82.10-8	1,2.106	0,83	6000	0,6.10-3
98/2	4,01.10-8	0,6.10 ⁶	1,18	3000	1,1.10-3

Tableau V-4: Estimation théorique du rayon critique, r_c et du temps critique de changement de régime de croissance, t_c.

2nd régime de croissance

Quand la bulle a atteint la taille r_c , sa croissance est ralentie car elle est limitée par la diffusion du gaz de la matrice vers la bulle. Les deux termes contrôlant la croissance, viscosité et diffusion, s'équilibrent.

Faisons l'hypothèse que $r_0(t)$ est :

$$r_0(t) \sim r_c \left(\frac{t}{t_c}\right)^{lpha}$$
 V-37

On cherche α tel que à t=t_c, r_0(t) tende vers r_c

Alors,

Donc

$$\frac{1}{r_0}\frac{dr_0}{dt} \sim t^{-\alpha} \times \alpha t^{\alpha-1} \sim \alpha t^{-1}$$
 V-38

Et d'après l'équation V-28 :

$$X = \frac{1}{\lambda'} \times \frac{1}{r_0} \frac{dr_0}{dt}$$
 V-39

$$X(t) \sim \frac{\alpha}{\lambda'} t^{-1}$$
 et donc $\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} \sim \frac{\lambda'}{\alpha} t \times (-1) \times \frac{\alpha}{\lambda'} t^{-2} \sim -t^{-1}$

Donc, comme X tend vers 0 dans ce régime de croissance, l'équation V-27 devient :

$$\frac{1}{X}\frac{dX}{dt} = \lambda(1-X) - 3\lambda'X \cong \lambda - 3\lambda'X \qquad \text{V-41}$$

On a par ailleurs

$$\lambda = \frac{3D}{r_0^2} \sim \frac{3D}{r_c^2} \left(\frac{t}{t_c}\right)^{-2\alpha}$$
 V-42

En remplaçant l'expression de λ dans l'équation V-41, on obtient :

$$-t^{-1} \sim \frac{3D}{r_c^2} \left(\frac{t}{t_c}\right)^{2\alpha} - 3\alpha t^{-1}$$
 V-43

Donc

$$(3\alpha - 1)t^{-1} \sim \frac{3D}{r_c^2} t_c^{2\alpha} t^{-2\alpha}$$
 V-44

L'unique solution pour α est donc

$$\alpha = \frac{1}{2} \qquad \qquad \text{V-45}$$

Ainsi,

$$r(t) = r_c(t_c) \left(\frac{t}{t_c}\right)^{1/2}$$
 V-46

Donc d'après les équations

$$r(t) \sim \sqrt{Dt}$$
 V-47

Et le temps mis pour atteindre la taille r(t) est :

$$t = t_c \left(\frac{r(t)}{r(t_c)}\right)^2 = \frac{r(t)^2}{D}$$
 V-48

Il est important de remarquer que dans notre modèle, r(t) est indépendant de la viscosité de la matrice.

Ainsi, les bulles possèdent 2 régimes de croissance: Un premier régime de croissance exponentielle en fonction du temps limité par la viscosité de la matrice, puis un régime en $t^{1/2}$, indépendant de la viscosité mais limité par la diffusivité du CO₂ dans le fondu.



Figure V-11: Régimes de croissance de la bulle en fonction du temps.

Applications numériques :

Estimons le temps mis par la bulle pour atteindre la taille de 100 μ m, $t_{100\mu}$:

Formulation (%poids)	r(t ₀)=r _c (μm)	$t_0=t_c(s)$	$t_{100\mu m}(s)$
90/10	0,63	0,4.10-3	9,6
95/5	0,8	0,6.10-3	9,1
98/2	1,02	1,1.10-3	8,01

Tableau V-5: Estimation du temps mis par la bulle pour atteindre la taille de 100 μ m.

Le temps mis par la bulle pour atteindre la taille de $100\mu m$ estimé par notre modèle est de l'ordre de la dizaine de seconde.

V.2.1.3 Expansion

Dans la situation décrite précédemment, on néglige entièrement la raréfaction du gaz et le gonflement de la matrice. Dans le cas où on ne peut pas négliger ces deux effets, la situation est complexe et difficile à décrire.

Plaçons-nous dans le cas particulier où le temps de nucléation est très court. Appelons $\rho_{germination}$, la densité de bulles qui ont nucléé en un temps très court sur des impuretés.

Chaque bulle va croître exponentiellement jusqu'à la taille r_c puis va croître en $t^{1/2}$. Ainsi, chacune va créer un champ de vitesse à une distance r :

$$\overrightarrow{V(r)} = \frac{r_0^2}{r^2} \frac{dr_0}{dt} \overrightarrow{e_r}$$
 V-49

Avec $r_0(t)$, le rayon de la bulle à l'instant t et r, une position dans la liquide.

Ainsi, en considérant que toutes les bulles ont le même rayon $r_0(t)$ car elles germent en un temps très court sur les impuretés, l'ensemble des bulles aura créé un champ de vitesse dans le milieu à une distance R:

$$\overrightarrow{V(R)} = \frac{r_0^2}{R^2} \frac{dr_0}{dt} \rho_{germination} R^3 \overrightarrow{e_r}$$
 V-50

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 160

$$V(R) = r_0^2 \frac{dr_0}{dt} \rho_{germination} R$$
 V-51

Ainsi, la mousse croît de manière homothétique et les bulles peuvent croître de manière indépendante pendant un certain temps jusqu'à ce qu'elles se touchent.

Après t_c, le volume d'une bulle croît en :

$$v(t) = \frac{4}{3}\pi r(t_c)^3 \left(\frac{t}{t_c}\right)^{3/2}$$
 V-52

La distance entre les centres de 2 bulles adjacentes, ξ , va croître à cause du gonflement comme schématisé sur la Figure V-12.



Figure V-12: Evolution de la distance entre les centres de deux bulles adjacentes due à l'expansion.

A l'intérieur d'un volume de taille $\xi(t)^3$, il y a une bulle de volume v(t). Il y a conservation de la quantité de matière initialement présente dans le volume ξ^3 . On peut donc écrire :

$$\xi(t)^3 - v(t) = \zeta^3 \qquad \qquad \text{V-53}$$

$$\xi(t) = (v(t) + \zeta^3)^{1/3}$$
 V-54

Ainsi, les bulles vont se toucher à t_1 quand

$$\xi(t_1) - 2r_0(t_1) = 0 \qquad \qquad V-55$$

En négligeant le temps de croissance exponentielle, on obtient

$$\left(\xi_0^3 + \frac{4}{3}\pi r(t_c)^3 \left(\frac{t_1}{t_c}\right)^{3/2}\right)^{1/3} - 2r(t_c) \left(\frac{t_1}{t_c}\right)^{1/2} = 0$$
V-56

$$\xi_0^3 + \frac{4}{3}\pi r(t_c)^3 \left(\frac{t_1}{t_c}\right)^{3/2} = 8r(t_c)^3 \left(\frac{t_1}{t_c}\right)^{3/2}$$
 V-57

$$\frac{24 - 4\pi}{3} r(t_c)^3 \left(\frac{t_1}{t_c}\right)^{3/2} = \zeta^3$$
 V-58

$$t_{1} = t_{c} \left(\frac{\zeta^{3}}{\left(\frac{24 - 4\pi}{3}\right) r(t_{c})^{3}} \right)^{2/3}$$
 V-59

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 161

Lorsque les bulles se touchent la vitesse d'expansion de la mousse est considérablement ralentie. En effet, pour continuer à croître, il doit pouvoir y avoir un écoulement entre les bulles, il faut pouvoir expulser le polymère confiné entre les bulles.

La vitesse de croissance diminue alors à cause de la viscosité de la matrice. Un troisième régime de croissance fait son apparition, régime piloté par la viscosité et l'effet de confinement du polymère entre les bulles de gaz, il s'agit du régime de lubrification. Dans ce régime, les forces de viscosité contre lesquelles le CO_2 doit lutter pour diffuser dans les bulles augmentent du fait du confinement du polymère entre les bulles de gaz et de son expulsion en dehors de l'espace entre les bulles (voir Figure V-13).



Figure V-13: Schéma du troisième régime de croissance : le régime de lubrification.

Application Numérique :

Estimons le temps que mettront deux bulles initialement distantes de 100µm à se rencontrer. $\xi_0=100$ µm

Formulation (% poids)	r _c (μm)	$t_c(s)$	<i>t</i> ₁ (s)
90/10	0,63	0,4.10-3	3,9
95/5	0,8	0,6.10-3	3,7
98/2	1,02	1,1.10-3	3,3

Tableau V-6: Estimation du temps théorique d'intersection des deux bulles initialement distantes de 100µm.

V.2.1.4 Solidification du polymère dans le moule

La croissance des bulles générées peut être arrêtée grâce à deux leviers :

- ✓ le refroidissement du polymère et
- ✓ l'épuisement de la matrice en CO₂.

Ce sont ces deux leviers qui contrôlent la taille finale des bulles. Nous savons estimer la quantité de CO_2 générée par les réactions chimiques et présente dans le fondu. Estimons le temps mis par le polymère pour se solidifier. Le PA66 étant connu pour cristalliser rapidement, on supposera qu'il cristallisera dès lors que la température deviendra inférieure à la température de cristallisation. Le temps de solidification est donc alors égal au temps de refroidissement. Cette hypothèse ne serait pas nécessairement vérifiée pour d'autres polymères thermoplastiques dont le temps de cristallisation peut être assez long.

Dans le cas du moulage par injection de polymère, on impose une température T1 (température du moule) à de la matière fondue qui est à la température T0. La température du fondu évolue alors avec l'équation de la chaleur qui est :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \mathcal{D}\Delta T \qquad \qquad \mathbf{V} \mathbf{-60}$$

V-61

Avec Δ l'opérateur Laplacien et D, le coefficient de diffusivité thermique du PA66 (m²s⁻¹).

$$\mathcal{D} = \lambda / c_p$$

Avec c_{p_r} la capacité calorifique du polymère (J°C⁻¹m⁻³) et λ son coefficient de conductivité thermique (Wm^{-1°}C⁻¹).



Figure V-14: Schéma de l'épaisseur du moule.

Ainsi, le refroidissement du polymère dans le moule est contrôlé par la température du moule, la température du polymère fondu et le coefficient de diffusivité thermique du polymère, \mathcal{D} . La solution à l'équation de la chaleur est donc :

$$\Delta T \sim \Delta T_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$
 V-62

Avec

 ΔT , la différence de température entre le polymère en contact avec le moule et le polymère au cœur de la pièce et

$$\tau = \frac{d^2}{\mathcal{D}}$$
 V-63

On considère qu'au bout de quelques fois le temps caractéristique τ , la différence de température ΔT entre le cœur et la peau de la pièce injectée est nulle.

Donc le polymère se refroidira notablement sur une distance d, en un temps t :

$$d = \sqrt{\mathcal{D}t}$$
 V-64

Application Numérique :

Pour le PA66 [73]: Cp=3.10⁶ J°C⁻¹m⁻³ λ =0,3 Wm^{-1°}C⁻¹ Ainsi, \mathcal{D}_{PA66} = 10⁻⁷ m²s⁻¹ Avec

- d=1,5mm (demi-épaisseur de l'éprouvette), on obtient τ =22s
- d=300μm, τ=1s

En 1s, le PA66 se refroidira notablement sur une distance d=300µm et la pièce sera entièrement refroidie en une vingtaine de seconde. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de simulations faites avec le logiciel Mold Flow qui montrent qu'une pièce injectée d'épaisseur e=3mm cristallise

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 163

sur le quart de son épaisseur en 6,3s et est entièrement cristallisée en 10s. Ce qui est cohérent avec les approximations faites dans le calcul du temps de refroidissement ci-dessus.



Figure V-15: Résultats de simulation Moldflow représentant l'évolution de la température dans la demi-épaisseur normalisée d'une pièce de PA66 non moussé obtenue en moulage par injection à t=6,35s et t=10,10s. (Le débit d'injection est de 99 cm³/s, T_{moule}=90°C, T_{fondu}=310°C).

Les temps caractéristique pour la cristallisation et de début du troisième régime de croissance (cas où les bulles sont initialement distantes de $100\mu m$) sont du même ordre de grandeur. Le régime de lubrification a donc peu de chance de s'exprimer.

V.2.1.5 <u>Conclusions</u>

Les estimations théoriques ont montré que les barrières d'énergies à franchir pour la germination homogène sont beaucoup trop hautes : la germination des bulles de CO_2 dans le PA66 sera forcément de la germination hétérogène. Le rayon de germination, r^{*}, est de l'ordre de quelques

dizaines de nanomètre. Une fois que l'embryon a germé, son rayon croît exponentiellement jusqu'à la taille r_c , d'environ 1µm en un temps t_c , de l'ordre de 10^{-3} s. Ce régime de croissance est contrôlé par la viscosité du polymère fondu. Lorsque la bulle atteint la taille r_c , sa croissance est ralentie par la diffusion du gaz. Son rayon continu à croitre en $t^{1/2}$ et il lui faudra respectivement environ 4s et 10s pour atteindre les tailles de 50 et de 100µm. Enfin, dans le cas du moussage en moulage par injection, le polymère est en contact avec la surface du moule qui est à 90°C. Le polymère se refroidi alors très rapidement et la pièce cristallise sur sa demi-épaisseur en 5s environ. Compte tenu des taux de moussage visés (<50%), nous avons montré que les bulles commencent à se rencontrer en un temps qui est du même ordre de grandeur que le temps de refroidissement. La coalescence des bulles de gaz ne sera donc pas un phénomène dominant dans l'obtention des mousses.

V.2.2 <u>Moussage du PA66 sans fibres de verre : résultats expérimentaux</u>

V.2.2.1 <u>Taux de moussage obtenus</u>

Le Tableau V-7 présente les taux de moussage maximums atteints expérimentalement en fonction de la formulation, de la vitesse d'injection et du temps de cycle.

PA66/X-NCO (%poids)	Q injection (cm ³ /s)	Temps de cycle (s)	% de moussage maximum
	25	40	30
		40	20
95/5	56	30	13
		23	11
	99	40	14
98/2	25	40	15
	56	40	10
	50	30	8
	99	40	10

Tableau V-7: Taux de moussage maximums obtenus lors des essais d'injection des granulés expansibles sans fibres de verre.

<u>Comparaison des taux de moussage obtenus expérimentalement aux taux de moussage</u> <u>théoriquement atteignables avec la quantité de CO₂ présente dans le fondu</u>

Les taux de moussage théoriquement atteignables avec la quantité de CO_2 présente dans le fondu sont obtenus en utilisant la loi des gaz parfaits.

PA66/X-NCO	% CO ₂ après 5 minutes de	Taux de moussage	Taux de moussage
(% poids)	réaction (%poids)	théorique (%)	maximum obtenus (%)
95/5	0,44	82	30
98/2	0,20	67	15

 Tableau V-8: Comparaison entre les taux de moussage théoriques atteignables avec les granulés expansibles sans fibres de verre et les taux de moussage maximums atteints expérimentalement.

Sans fibres de verres, les taux de moussage expérimentaux obtenus sont très loin des taux de moussage théoriquement atteignables avec la quantité de CO₂ présente dans le fondu (cette quantité est approximative car elle a été déterminée dans des conditions modèles : essai au microcompounder à 310°C, temps de séjour de 5 minutes). Il y a donc une quantité de gaz non utilisée pour le moussage. Le **coefficient de diffusion du CO₂ dans le PA66 fondu à la température d'injection est D=10⁻⁹m²/s [113] et le coefficient de diffusivité thermique du PA66 est** *D***=10⁻⁷m²/s (voir paragraphe V.2.1.4). Ainsi, le polymère cristallisera avant que le gaz n'ait le temps de diffuser hors du fondu. L'excédent de CO₂ reste donc forcement dissous dans le PA66 à la fin du moussage. Ainsi, la différence entre le taux de moussage théoriquement atteignable avec la quantité de CO₂ présente dans le fondu et le taux de moussage maximum obtenu expérimentalement ne peut être expliquée par une fuite du gaz hors du fondu.**

Des estimations théoriques de la barrière d'énergie à franchir pour que la germination ait lieu ont montré que dans notre système, avec les quantités de CO_2 générées, la germination est forcément hétérogène. Ainsi, dans le cas des granulés expansibles sans fibre de verre, la germination est très difficile car elle ne peut avoir lieu que sur des impuretés insolubles présentes dans le PA66 ou la surface des outils. C'est cette nucléation difficile qui explique la difficulté à obtenir un moussage efficace et donc un taux de moussage proche du taux de moussage théoriquement atteignable avec les quantités de CO_2 présentes dans le fondu.

Influence du taux d'agent moussant et du temps de cycle sur le taux de moussage maximum obtenu

Il est clair d'après le Tableau V-7 que plus le taux d'agent moussant et plus le temps de cycle sont élevés, plus le taux de moussage maximum atteint est élevé. Ces tendances sont liées au fait que la quantité de CO_2 augmente avec le taux d'agent moussant et le temps de cycle. Or, dans les mêmes conditions de mise en œuvre, plus la quantité de gaz est élevée plus la germination est facilitée (la barrière d'énergie pour la germination homogène est divisée par 4 quand on passe de 0,20 à 0,44 % de CO_2 en poids (voir Tableau V-2)). Ainsi, plus il y a de CO_2 dans le fondu, plus le nombre de bulles qui germeront sera grand (à iso-instabilité thermodynamique) et donc plus le taux de moussage maximum atteint augmentera. Ces observations sont parfaitement en accord avec les conclusions de la littérature (voir paragraphe I.3.3.1).

V.2.2.2 Morphologie des mousses obtenues

L'observation d'un seul échantillon par essai n'a pas permis de déterminer clairement l'influence de la vitesse d'injection sur la morphologie des mousses obtenues. Cependant, les observations suivantes ont été faites :

Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues à partir de granulés de PA66 expansibles Page 166

Homogénéité du moussage

De manière générale, les échantillons obtenus possèdent peu de bulles. Ceci est lié à la difficulté qu'ont les bulles à germer dans le cas des granulés expansibles sans fibres de verre. En effet, comme décrit précédemment, les estimations théoriques du paragraphe V.2.1 ont montré que la germination des bulles de gaz dans le PA66 était, dans nos conditions expérimentales, forcément de la germination hétérogène. Ainsi, sans fibres de verre la germination des bulles de CO₂ se fera uniquement sur les impuretés présentes habituellement dans le PA66 ou la surface des outils. La germination sera difficile et peu de bulles germeront. La différence de taille entre des bulles présentes à iso-distance du point d'injection et à iso-épaisseur confirme la difficulté qu'ont les bulles à germer puisqu'elles ne germent pas en même temps (temps de nucléation long).



Figure V-16: Observation de la morphologie d'une mousse de PA66 présentant une fraction de vide de 15% (le taux d'agent moussant est de 5% en poids et le débit d'injection est de 25 cm³/s). 1 : coupe située près du point d'injection, 2 : coupe située au milieu de la pièce, 3 : coupe loin du point d'injection (voir Figure V-4).

Le moussage est aussi très hétérogène dans la longueur de l'éprouvette : il y a beaucoup plus de bulles en position 3 (loin du point d'injection) qu'en position 1 (près du point d'injection) (voir Figure V-16).

Ceci est lié à la difficulté qu'ont les bulles à germer, difficulté qui s'accroît au fur et à mesure que le moule se remplit. En effet, plus le moule se remplit, plus la pression à l'intérieur du moule au niveau de la sortie du point d'injection est importante. Ce phénomène est illustré sur la Figure V-17. Ainsi, plus la phase de remplissage dynamique du moule est avancée, plus la pression augmente dans la partie du moule située près du point d'injection (qui correspond à la position1) et plus la germination des bulles en position 1 sera difficile.



Figure V-17: Evolution de la pression dans le moule au cours du remplissage lors de l'injection d'un PA66 non chargé avec des fibres de verre. Résultats de simulations obtenues avec le logiciel MoldFlow (T_{moule}=90°C, T_{fondu}=310°C, Q_{injection}=99cm3/s).

Formes de bulles particulières :

✓ Existence de bulles déformées entre la peau et le cœur

Comme le montre l'exemple de la Figure V-16, il y a souvent une zone dans l'éprouvette où des bulles très allongées sont observées entre le cœur et la peau.

La forme de ces bulles pourrait être expliquée par l'existence d'un gradient de viscosité dans l'épaisseur du moule. Ce gradient est lié au gradient de température qui se forme lorsque le polymère fondu entre en contact avec le moule froid (refroidissement): la croissance des bulles est facilitée dans la direction où la viscosité diminue.



Figure V-18: Schéma explicatif de la formation de bulles allongées entre le cœur et la peau.

✓ <u>Observation microscopique de la morphologie des mousses obtenues sans fibres de verres</u>

Dans le cas des échantillons possédant 5% en poids d'agent moussant, l'observation au MEB de coupes des échantillons moussés à un grandissement G=1000 montre la présence de petites bulles dont le diamètre ne dépasse pas le micromètre (Figure V-19 B).



Figure V-19: Observation de la surface des échantillons au MEB, G=1000. La photo A montre la surface d'un échantillon témoin de PA66 qui a été beurrée lors du polissage. La photo B montre la surface d'un échantillon contenant 5% en poids d'agent moussant et dont la fraction de vide est de 30% avec un débit d'injection de 25cm³/s. Sur cette photo, apparaissent clairement des petites bulles déformées par le polissage dont la taille est inférieure au micromètre.

Le diamètre de ces petites bulles étant significativement différent de celui des bulles observées au macroscope, leur processus de formation est forcément différent. Le mécanisme de formation de ces petites bulles peut être lié à des dépressions locales générées par le retrait au moment du refroidissement. En effet, la densité du PA66 n'est pas la même à 310°C qu'à 200°C (elle augmente de 0,92 à 1,05 [73]). Ainsi, pendant le refroidissement, la densité du PA66 ne s'adapte pas instantanément. En effet, la pièce est figée macroscopiquement en surface par solidification ce qui génère des dépressions locales permettant d'adapter localement les différences de densité. Ces dépressions locales peuvent faciliter la germination de bulles de gaz. La germination est d'autant plus facile qu'il reste du gaz dissous dans le polymère, ce qui explique que ces bulles de diamètre inférieur à 1µm soient observées préférentiellement dans les mousses obtenues avec 5% d'agent moussant (% poids).

V.2.3 <u>Moussage du PA66 avec fibres de verre</u>

V.2.3.1 <u>Taux de moussage obtenus</u>

Le Tableau V-9 présente les taux de moussage maximums atteints expérimentalement en fonction de la formulation, de la vitesse d'injection et du temps de cycle.

PA66 FV (30%)/X-NCO (%poids)	Q injection (cm ³ /s)	Temps de cycle (s)	% de moussage maximum
	25	40	42
	56	40	45
95/5 FV		40	58
	99	30	46
		23	38
	56	40	20
98/2 FV	00	40	51
	39	30	43

Tableau V-9: Taux de moussage maximums obtenus lors des essais d'injection des granulés expansibles avec fibres de verre.

<u>Comparaison des taux de moussage obtenus expérimentalement aux taux de moussage</u> <u>théoriquement atteignables avec la quantité de CO₂ présente dans le fondu</u>

Comme pour les essais de moussage sans fibres de verre, nous pouvons comparer les taux de moussages obtenus aux taux de moussage théoriquement atteignables avec la quantité de CO_2 présente dans le fondu.

PA66/X-NCO	% CO ₂	Taux de moussage	Taux de moussage
(% poids)	(%poids)	théorique (%)	maximum obtenus (%)
95/5 FV	0,31	76	58
98/2 FV	0,14	60	51

Tableau V-10: Comparaison entre les taux de moussage théoriquement atteignables avec la quantité de CO₂ présente dans le fondu générée par les granulés expansibles avec fibres de verre et les taux de moussage maximum atteint expérimentalement. Les quantités de CO₂ générées par les compounds sont estimées en prenant 7/10 des quantités générées par les mêmes compounds sans fibres de verre.

Avec fibres de verre, les taux de moussage obtenus sont plus proches des taux de moussage théoriques atteignables. Le procédé de moussage est beaucoup plus efficace avec les fibres de verre grâce à la présence de la surface des fibres de verre qui sert d'agent nucléant. Ainsi, à la fin du moussage, il reste beaucoup moins de gaz dissous dans le polymère qu'à la fin du moussage lors des essais sans fibre de verre.

<u>Remarque</u>: Les déterminations expérimentales des quantités de CO2 générées par les granulés expansibles ont été faites avec des granulés expansibles ne contenant pas de fibres de verre. Ainsi, l'incertitude sur les quantités de CO₂ générées par les granulés expansibles contenant 30% en poids de fibre de verre est plus grande que sans fibres de verre.

Influence du taux d'agent moussant et du temps de cycle sur le taux de moussage maximum obtenu

Comme pour les essais sans fibres de verre, plus le taux d'agent moussant et plus le temps de cycle sont élevés, plus le taux de moussage maximum atteint est élevé. Comme précédemment, ces tendances sont liées au fait que la quantité de CO_2 augmente avec le taux d'agent moussant et le temps de cycle. Cependant, dans ce cas, comme la germination n'est pas un problème, l'augmentation de la quantité de CO_2 permet tout simplement d'augmenter l'allégement.

V.2.3.2 Morphologie des mousses obtenues

Comme le montre l'exemple de la Figure V-20, les mousses obtenues avec fibres de verre ont beaucoup plus de bulles de gaz et leur morphologie est beaucoup plus homogène dans la longueur des disques que les mousses obtenues sans fibres de verre. Ceci est dû à la présence des fibres de verre dont la surface fournit des sites de germination hétérogène et facilitent la germination.



Figure V-20: Comparaison de la morphologie des mousses de PA66 obtenues en moulage par injection avec et sans fibres de verre. A : PA66 dont la fraction de vide est de 15% obtenu à partir de granulés expansibles PA66/X-NCO 95/5 (% poids) (Q=25cm³/s). B : PA66 dont la fraction de vide est de 45% obtenu avec des granulés expansibles PA66 GF30/X-NCO 95/5 (% poids) (le débit d'injection est de 99 cm³/s).

Cependant, comme le montre la Figure V-20 et la Figure V-21, il existe encore des différences de diamètre entre des bulles qui se situent à iso-épaisseur dans le moule. La présence de ces grandes cavités est peut-être la signature d'un début de régime de coalescence.



Figure V-21: Photographie prise par Microscopie Electronique à Balayage de la section 2 (milieu de l'échantillon) d'un PA66 contenant 30% de fibres de verre et 5% en poids d'agent moussant dont la fraction de vide est de 20%. (Q_{inj}=56cm³/s). Grandissement= 25.

V.2.3.3 <u>Description des mécanismes de moussage dans le cas particulier des</u> granulés expansibles contenant 30% en poids de fibres de verre

Comme observé dans les paragraphes précédents, les mousses obtenues en moulage par injection avec les granulés expansibles contenant 30% en poids de fibres de verre ont un taux de moussage modéré (30 à 40%) et une taille de bulle typique d'environ $50\mu m$.

Les fibres de verre jouent le rôle d'agent nucléant. Intéressons nous à la germination des bulles de CO_2 sur les fibres de verre et aux premiers moments de leur croissance.

Les fibres de verre utilisées ont un diamètre, d, d'environ 10μ m et une longueur, L, d'environ 100μ m. Le rayon de nucléation des germes de bulle de gaz r^{*}, est de l'ordre de la dizaine de nanomètre (voir paragraphe V.2.1.1).

Calculons le nombre de site de germination par unité de volume présents dans le PA66 fondu contenant 30% en poids de fibre de verre.

Le nombre de site de nucléation sur une fibre de verre est :

$$n_f = \frac{\pi d \times L}{\pi r^{*2}} \approx 10^7 / fibre \qquad V-65$$

Avec, d et L, le diamètre et la longueur de la fibre de verre et r^{*}, le rayon de germination d'une bulle de CO_2 dans le PA66 fondu.



Figure V-22: Schéma représentant la multitude de sites de nucléation sur la fibre de verre.

Le nombre de sites de nucléation par unité de volume, N_f, est donc :

$$N_f = \frac{\Phi \times n_f}{v_f}$$
 V-66

Avec Φ , la fraction volumique de fibre, n_f, le nombre de sites de nucléation sur une fibre et v_f, le volume d'une fibre.

La masse volumique des fibres de verre est d'environ 2,6g/cm³ et celle du PA66 de 1,14g/cm³. Ainsi, 30% en poids de fibres de verre dans le PA66 est égal à 15% volumique. L'application numérique donne :

$N_{\rm f} \approx 10^{20}/m^3$

Comme les fibres de verre sont éloignées les unes des autres (environ 30µm voir Figure V-23), la coalescence entre les bulles issues des différentes fibres prend beaucoup plus de temps que la coalescence des bulles qui ont germées sur la même fibre de verre : ces nucléations multiples n'accélèrent pas globalement la croissance des bulles qui reste limitée par la diffusion du CO_2 dès que le diamètre des bulles dépasse 1µm (second régime de croissance avec $r_0 \sim t^{1/2}$). Finalement, dès lors que la bulle atteint quelques dizaines de micromètres, **une fibre de verre agit comme un unique site de germination**. Ainsi, le nombre et la distribution des fibres de verre contrôlent le nombre et la distribution des bulles de gaz.

Chaque bulle issue d'une fibre de verre va croître indépendamment jusqu'a ce que sa croissance soit freinée par la solidification du polymère ou par la rencontre avec une autre bulle issue d'une autre fibre de verre. Les estimations théoriques faites au paragraphe V.2.1 montrent que le temps de solidification est du même ordre de grandeur que le temps de croissance pour atteindre la taille typique des bulles obtenues c'est-à-dire environ 50µm (quelques secondes). La distance entre les fibres de verre étant d'environ 30µm, on retrouve que dans les conditions de préparation des mousses, selon le taux de moussage visé, le moussage est à la limite du régime de coalescence, en deçà sur la Figure V-23, légèrement au-delà sur la Figure V-24. Il s'agit plutôt d'un problème impliquant les phénomènes de germination et de croissance. Ainsi, dans le cas où la germination n'est pas un problème (cas avec fibres de verre), que la quantité de gaz disponible pour le moussage est en excès et tant que le taux de moussage visé est modéré, la structure des mousses de PA66 peut être contrôlée. De façon générale :

- la quantité de matière injectée contrôle le taux de moussage visé
- le nombre et la distribution des fibres de verre contrôle le nombre et la distribution des bulles de gaz et



- les conditions de refroidissement contrôlent la taille finale des bulles

Figure V-23:Photographie prise par Microscopie Electronique à Balayage de la section 2 (milieu de l'échantillon) d'un PA66 contenant 30% de fibres de verre et 5% en poids d'agent moussant dont la fraction de vide est de 20%. (Q_{inj}=56cm3/s). Grandissement= 100.



Figure V-24: Observation en MEB d'une mousse PA66 dont la fraction de vide est de 42% obtenue avec des granulés expansibles PA66/X-NCO 95/5 contenant 30%en poids de fibres de verre. (Q_{inj}= 25 cm³/s).

V.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle simple permettant de décrire semiquantitativement la germination et la croissance de bulles de CO_2 dans le PA66. Les estimations théoriques ont montré que les barrières d'énergies à franchir pour la germination homogène sont beaucoup trop hautes : la germination des bulles de CO_2 dans le PA66 sera forcément de la germination hétérogène. Le rayon de germination, r*, est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre. Une fois que l'embryon a germé, son rayon croît exponentiellement jusqu'à la taille r_c , d'environ 1µm en un temps t_c , de l'ordre de 10^{-3} s. Ce régime de croissance est contrôlé par la viscosité du polymère fondu. Lorsque la bulle atteint la taille r_c , sa croissance est ralentie par la diffusion du gaz. Son rayon continu à croître mais proportionnellement à $t^{1/2}$ et il lui faudra environ 10s pour atteindre la taille de 100μ m. Enfin, dans le cas du moussage en moulage par injection, le polymère est en contact avec la surface du moule qui est à 90°C. Le polymère se refroidi alors très rapidement et la pièce se cristallise sur sa demi épaisseur en 5s environ.

Nous avons ensuite testé le concept des granulés prêt à mousser en moulage par injection. Les mousses de PA66 obtenues possèdent des morphologies très différentes en fonction de leur formulation. Dans le cas des mousses sans fibres de verre, la germination est très difficile et se produit sur les impuretés présentes dans le PA66 ou la surface des outils. La difficulté qu'ont les bulles à germer entraîne des morphologies de mousses fortement hétérogènes (très peu de grosses bulles réparties de façon hétérogène dans la longueur de la pièce) et des taux de moussage maximums obtenus expérimentalement (15 et 30% pour les mélanges PA66/X-NCO 98/2 et 95/5 (% poids)) bien inférieurs aux taux de moussage théoriquement atteignables (67 et 82% pour les mélanges PA66/X-NCO 98/2 et 95/5 (% poids)).

Dans le cas des mousses avec fibres de verre, la germination est largement favorisée par rapport au cas sans fibres de verre. Les mousses obtenues sont donc beaucoup plus homogènes et le taux de

moussage maximum obtenu expérimentalement est beaucoup plus proche du taux de moussage maximal théoriquement atteignable que lors du moussage des granulés expansibles sans fibres de verre. La taille caractéristique des bulles est de l'ordre de 50µm. Les taux de moussage modérés (inférieur à 50%) obtenus et les conditions opératoires font de la coalescence un phénomène mineur dans le moussage des mousses PA66 avec fibres de verre. Ceci est le résultat de l'équilibre entre la vitesse de croissance des bulles, la distance entre les sites de nucléations, la vitesse de cristallisation du PA66 et le taux de moussage visé inférieur à 50%.

Le modèle simple présenté au début du chapitre nous a permis d'interpréter les mécanismes de génération des morphologies des mousses obtenues.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'acquérir les données nécessaires au contrôle du moussage de granulés expansibles de PA66 lors du procédé de mise en œuvre en moulage par *injection*. Les granulés expansibles de PA66 sont un mélange intime de PA66 et d'agent moussant préparé en extrusion bivis à une température inférieure à 275°C. L'agent moussant est un réservoir de fonctions isocyanate bloquées. Le moulage par injection de mousse PA66 à partir de granulés expansibles est un procédé qui se décompose en 2 phases. La première phase est la phase de dosage du mélange PA66/agent moussant contenant les fonctions isocyanate bloquées. Elle s'effectue à une température supérieure à 275°C de manière à débloquer les fonctions isocyanate et à permettre aux réactions générant du CO₂ d'avoir lieu. Pendant cette phase qui se déroule dans le fourreau de l'extrudeuse, le CO₂ généré est maintenu dissous dans le PA66 en imposant une pression supérieure à la pression critique (buse avec un obturateur, contre-pression élevée). La deuxième phase du procédé est la phase d'injection du mélange PA66/CO₂ dissous dans le moule. La dépression très rapide à ce moment-là provoque la germination de bulles de gaz ce qui entraîne le moussage du PA66 dans le moule. Les deux processus impliqués dans le procédé d'injection de mousse PA66 à partir de granulés expansibles (réactions chimiques générant le CO₂ dans le l'unité de plastification de la presse à injecter et germination et croissance des bulles de gaz pendant la phase d'injection) présentent chacune leur cinétique propre. L'étude bibliographique a montré que le moussage de polymère thermoplastique en moulage par injection est contrôlé par deux types de paramètres : 1-Paramètres de formulation du mélange polymère/gaz dissous (concentration en CO₂, viscosité du système polymère/gaz dissous, présence d'agent nucléant...) et 2- Paramètres du procédé d'injection (vitesse d'injection, température du moule, température du fondu...). C'est pourquoi, étant donnée la spécificité de notre système (gaz généré in-situ et structure du PA66 modifiée par les réactions chimiques), nous avons choisi d'étudier trois points :

- Cinétique du dégagement de CO_2 généré par les réactions chimiques et étude des modifications structurales du PA66 qui en découlent
- Etude du comportement rhéologique sous pression de la solution monophasique « PA66 modifié par les réactions chimiques de moussage contenant le CO₂ généré in-situ dissous ».
- Influence de la formulation et des paramètres du procédé de moulage par injection sur la structure des mousses obtenues

Il a été montré que la réaction entre le PA66 et l'agent moussant est longue (au moins 3 heures à 310°C) et athermique ce qui est un très bon point pour le contrôle du procédé. De plus, il a été montré que la cinétique de déblocage des fonctions isocyanate est compatible avec le procédé de fabrication de granulés expansibles : cinétique très lente à 230°C et beaucoup plus rapide à 310°C. **La quantité de CO₂ dégagée par les réactions de moussage augmente avec le temps de séjour, la température et le taux d'agent moussant dans les granulés expansibles**. La quantité de CO₂ dégagées par les réactions chimiques est supérieure aux quantités de CO₂ nécessaires à l'obtention de mousses dont le taux de moussage n'excède pas 20% (taux de moussage de mousses structurelles de polymère thermoplastiques obtenues en moulage par injection rencontrés habituellement dans la littérature). Les **réactions de moussage en moulage par injection**

entraînent une augmentation de la masse molaire et de la polydispersité **du PA66** mais n'entraînent pas de réticulation. Ces modifications gènent légèrement la cristallisation du PA66 ce qui entraîne une diminution de la température de fusion (-6°C). Cependant, des caractérisations en DSC et DRX ont montré que la phase cristalline du PA66 après moussage reste très proche de celle du PA66 témoin et le taux de cristallinité n'est pas modifié.

L'étude du comportement rhéologique de la solution PA66_{modifié}/CO₂ a été faite en deux temps. Tout d'abord, l'influence de la température et l'influence de la pression sur la viscosité du PA66 témoin ont été quantifiées respectivement par les lois d'Arrhenius et de Barus. Ceci a permis de construire une courbe maîtresse indépendante de la température et de la pression sur des gammes de température et de taux de cisaillement cohérentes avec les gammes couramment rencontrées lors de la mise en œuvre des polymère en moulage par injection. De plus, l'augmentation inattendue du coefficient de pression, β , avec la température pourrait être reliée à l'existence de liaisons hydrogènes rémanentes dans le PA66 fondu dont la quantité diminue quand la température augmente. Ensuite, **la viscosité de la solution PA66_{modifié}/CO**₂ a été étudiée. Elle **dépend directement de l'état d'avancement des réactions chimiques de moussage** puisque ce sontelles qui contrôlent la quantité de CO₂ et l'évolution de la masse molaire. L'effet plastifiant du CO₂ sur la viscosité a pu être décorellé de l'effet de la modification de la masse molaire. Pour une même quantité de CO₂, il est plus important à 280°C qu'à 310°C.

Finalement, nous avons obtenu des mousses de PA66 en moulage par injection à partir de granulés expansibles avec et sans fibres de verre. Il a été montré théoriquement et expérimentalement que la germination dans notre système ne peut être qu'hétérogène. C'est pourquoi les mousses obtenues sans fibres de verre sont peu moussées et très hétérogènes en comparaison aux mousses obtenues avec fibres de verre (le taux de moussage maximum obtenu avec un PA66/X-NCO 98/2 (%poids) et de 15% contre 51% avec fibres de verre). Un modèle théorique simple a permis de décrire le développement des morphologies dans les régimes étudiés.
Chapitre VI. Annexes

VI.1 <u>Annexe : Quantification du CO₂ lors des essais en statique et sous cisaillement</u>

Principe du dosage du CO2 par spectroscopie Infra-Rouge en ligne.

Le spectre Infra-Rouge du CO₂ possède 2 bandes d'absorption caractéristiques (Figure VI-1):

- 2360cm⁻¹ (très sensible mais sature très vite)
- 3728cm⁻¹ (moins sensible mais ne sature pas)



La quantification du CO_2 se fait par une loi de type Beer Lambert (qui relie absorption et concentration). L'étalonnage a été fait avec un mélange gazeux contenant 1% (en volume) de CO_2 et 99% (en volume) d'azote, le second point étant (0 ; 0).

Il est impossible de doser le CO_2 sur la bande à 3728cm⁻¹ à cause de la forte influence de l'eau dans cette région (lorsque l'essai est plus sec que le background, on sous-dose le CO_2 et inversement). De plus, pendant les essais, cette zone du spectre est très bruitée (Figure VI-2). Il n'est pas non plus possible de doser sur la bande à 2360cm⁻¹ à cause de la saturation.

La seule solution qu'on ait trouvée est de doser sur une hauteur de la bande à 2360cm⁻¹ qui ne sature pas : à 2382cm⁻¹. Cette méthode n'est pas conventionnelle. Cependant, nous avons vérifié que les spectres ne se décalaient pas au fur et à mesure que les expériences sont faites.



Figure VI-2: Spectre obtenu pendant un essai.

Principe de la quantification du CO₂ dans les essais du four.

Le spectroscope IR acquiert un spectre toute les 30s et donne donc le pourcentage volumique de CO_2 du mélange gazeux toutes les 30s. On quantifie le CO_2 généré en sommant la quantité de CO_2 obtenue pendant chaque intervalle de temps entre 2 mesures.

Les notations suivantes sont utilisées :

Q= débit (L/h) V= volume (L) Δt = intervalle de temps entre 2 mesures du pourcentage volumique de CO₂ dans le flux gazeux par le spectromètre IR V=Q× Δt

Le débit d'azote étant constant et en négligeant les fuites, on quantifie le CO₂ de la manière suivante:

- Détermination du volume de gaz analysé pendant Δt_i : cette quantité correspond à la somme du volume d'azote et de gaz généré par le mélange. Pendant Δt_i :

$$V \text{ gaz}_i = V N_2 + VCO_{2i}$$
 VI-1

or

Donc

$$Vgaz_i = Q N_2 \times \Delta t_i + Vgaz_i \times \% volCO_{2i}/100$$

VI-3

Ainsi,

$$Vgaz_{i} = \frac{QN_{2} \times \Delta t_{i}}{1 - \frac{\% volCO_{2i}}{100}}$$
 VI-4

- Détermination du volume de CO_2 obtenu pendant Δt_i :

$$VCO_{2i} = Vgaz_i \times \frac{\% volCO_{2i}}{100}$$
 VI-5

- La quantité de CO₂ générée pendant l'essai correspond à la somme de tous les volumes de CO₂ obtenus pendant l'essai : $VCO_{2tot} = \sum_{i} VCO_{2i}$
- Pour obtenir la quantité de CO₂ en mole, il faut diviser VCO_{2tot} par le volume molaire : Vm= 22,4L/mol.

Temps (min)	Delta temps (min)	%vol CO2	Quantité de gaz analysée pdt Δ t (L) (N ₂ + gaz produit)	Quantité de CO2 obtenue pdt ∆t (L)	Quantité de CO2 totale obtenue à t (L)	Quantité de CO2 totale obtenue à t (mole)
Donnée	Calcul	Donnée	Calcul	Calcul	Calcul	Calcul
expérimentale	$\Delta t = t_{i+1} - t_i$	expérimentale	$Qt\acute{e}_{gaz} = \frac{Qt\acute{e}_{N2} \times dt}{1 - (\% vol_{CO2} / 100)}$	$Qt\acute{e}_{CO2} = \frac{\%vol_{CO2} \times Qt\acute{e}_{gas}}{100}$	Σ	$n_{co2tot}(mole) = \frac{V_{cumuleCO}}{V_{m}}$

Principe de la quantification du CO₂ dans les essais du micro-compounder.

Le micro-compounder utilisé est un micro-compounder de DSM.

Le principe est exactement le même que lors des essais dans le four. La seule différence est que la pompe ne pompe pas une quantité de gaz constante. Ainsi la quantité de gaz analysée varie dans le temps. Le compteur de gaz permet de connaître en temps réel la quantité de gaz analysée. On relève toutes les minutes le compteur de gaz, ce qui permet de connaître le débit de gaz analysé et donc ensuite de connaître la quantité de CO₂ produite. Ceci est un facteur d'incertitude important qui peut expliquer la moins bonne répétabilité observée avec les essais du micro-compounder par rapport aux essais du four

VI.2 <u>Annexe : Méthodes de mesure de la rhéologie de systèmes</u> <u>Polymère/gaz dissous</u>

La rhéologie des mélanges polymère/gaz dissous n'est pas accessible avec les outils de rhéologie classiques. En effet, il est nécessaire de faire une mesure sur le système monophasé polymère/gaz dissous, ce qui nécessite de faire la mesure sous une pression suffisante (supérieure à la pression critique) pour que le gaz soit dissous dans le polymère.

Il existe 2 familles de techniques pour faire ces mesures de viscosité : les mesures « in-line » ou « on-line » et les mesures « off-line ».

VI.2.1 <u>Mesures « in-line » et « on-line »</u>

Les mesures « in-line » et « on-line » peuvent être utilisées avec les agents moussants chimiques et physiques. Elles sont faites directement pendant le procédé d'extrusion ou de moulage par injection. Les agents moussants sont dissous dans le polymère fondu pendant le procédé.



Figure VI-3: Schéma de la filière capillaire.

Les 2 types de mesures sont effectués en utilisant des filières capillaires ou des filières plates : les taux de cisaillement obtenus dans ces filières sont représentatifs de ceux obtenus dans les procédés de transformation classiques (extrusion, moulage par injection). Le Tableau VI-1 [100] présente les relations classiques de la rhéomètrie capillaire qui permettent d'obtenir la valeur de la viscosité en fonction de la différence de pression mesurée à l'intérieur de la filière et de sa géométrie.

Geometry	Capillary (diameter D_c and length L_c ; ΔP_c is the pressure drop across the capillary)	Slit (<i>h</i> is the height of the slit, wits width, <i>L</i> the distance between P_1 and P_2)
Shear stress, σ_{12}	$\sigma_{12} = \frac{\Delta P_c D_c}{4L_c}$	$\sigma_{12} = \left[\frac{h}{2(1+(h/w))}\right] \left[\frac{P_1 - P_2}{L}\right]$
Apparent shear rate, ý _{app} (at volumetric flow rate Q)	$\dot{\gamma}_{app} = \frac{32Q}{\pi D_c^3}$	$\dot{\gamma}_{aop} = \frac{6Q}{w h^2}$
Power-law index, <i>n</i>	<i>n</i> =	δlog $σ_{12}/\delta$ log $\dot{\gamma}_{app}$
Actual shear rate at the wall, $\dot{\gamma}$	$\dot{\gamma} = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \dot{\gamma}_{app}$	$\dot{\gamma} = \left(\frac{2n+1}{3n}\right)\dot{\gamma}_{app}$
Viscosity, η		$\eta = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}}$

Tableau VI-1: Calcul de la viscosité pour les filière plates et capillaires (Dc et Lc sont le diamètre et la longueur de la filière capillaire, ΔPc est la chute de pression au passage de la filière capillaire, h et w sont la largeur et la hauteur de la filière rectangulaire et L est la distance entre les deux points de mesure des pressions P1 et P2.[100]

VI.2.1.1 <u>Mesures « in-line »</u>

Le système de mesure « in-line » est le système le plus utilisé pour mesurer la viscosité des système polymère/gaz dissous. Parmi les équipes qui l'exploitent, on peut citer celle de Park [105], celle de Areerat [97] ou encore celle de Royer [106].

Dans les mesures « in-line », la filière est placée à la sortie de l'extrudeuse. La Figure VI-4 [105] représente le montage expérimental qui permet la mesure de la viscosité dans le cas de l'ajout de

 CO_2 (agent moussant physique). Les mélangeurs statiques qui sont ajoutés en sortie d'extrudeuse, avant la filière capillaire permettent de dissoudre correctement le CO_2 dans le polymère.



Figure VI-4 : Dispositif de mesure « in-line » dans le cas d'un agent moussant physique[105].

Comme cité précédemment, la mesure doit être faite lorsque le gaz est dissous dans le polymère. Cependant, si le bout de la filière capillaire est à pression atmosphérique, la germination des bulles débute à l'intérieur de la filière dès que la pression est inférieure à la pression critique de saturation car la solubilité de l'agent moussant n'est alors plus assez grande [101].



Figure VI-5: Profil de pression axiale le long d'une filière[100].

La formation de bulles de gaz affecte énormément l'écoulement et le profil de pression dans la filière [101]. Comme le montre la Figure VI-6, trois capteurs de pression ont été placés à des distances de 1,4 1,7 et 2,25 inch le long de la filière capillaire. Pour le PS pur (Figure VI-6 A) le profil

de pression est linéaire tout au long de la filière. Au contraire, pour le mélange PS+ 0,4% en poids d'agent moussant chimique Celogen CB (Figure VI-6 B) on observe un écart à la linéarité de la diminution de la pression le long de la filière capillaire lorsque des bulles apparaissent (entre 1,7 et 2,25 in).



Figure VI-6: Profil de pression du PS pur et du PS+0.4% en poids de CelogenCB [101].

Pour être sûr de mesurer la viscosité du système monophasé, les mesures sont faites uniquement sur la partie linéaire du profil de pression [102, 104]. qui peut être allongée en utilisant une filière plus longue.

Un système de contre-pression, raccordé à la sortie de la filière, peut aussi être utilisé. Il permet de maintenir une pression à l'intérieur de la filière supérieure à la pression critique de saturation. Le système peut être une valve [105], une pompe à engrenage [98, 99], ou encore une cellule de contre-pression (un pointeau conique vient se placer à la sortie de la filière et en fonction de son enfoncement, une contre-pression plus ou moins importante est générée).

La germination des bulles dans la filière peut aussi se manifester par une augmentation de la viscosité (Figure VI-7)[105], ce qui permet de déterminer la pression critique de la germination des bulles de gaz. Lee et al. ont étudié un système PS/CO₂ à taux de cisaillement constant en diminuant la pression pas à pas. Au début, la viscosité de la solution diminue avec la pression et ce, jusqu'à la pression critique de saturation. Dans ce cas, la concentration en CO₂ dissous étant constante, la viscosité est gouvernée par la pression hydrostatique. Ensuite, dès que la pression est inférieure à la pression critique, la viscosité réaugmente. D'après Lee et al. [105] la germination des bulles de gaz commence et la solution PS/CO₂ dissous s'appauvrit en gaz ce qui provoque l'augmentation de la viscosité même si l'apparition d'une seconde phase gazeuse dans le milieu tend à la diminuer. Abivin et al. [115] observent le même phénomène avec des mélanges d'huiles lourdes contenant du gaz dissous. Cependant, ils expliquent l'augmentation de la viscosité non pas, par la diminution de la concentration en gaz dans le polymère mais par l'effet des petites bulles de gaz qui viennent de germer et qui agissent comme des sphères dures. Une fois que les bulles sont plus grandes et déformables, la viscosité de la solution diminue.

Les interprétations des 2 équipes peuvent être en accord si la taille des bulles est assez grande pour être déformables.



Figure VI-7: Effet de la germination de bulles de gaz sur la viscosité [105].

VI.2.1.2 <u>Mesures « on-line »</u>

Il existe 2 types de rhéomètres on-line : Le « Return to stream » (RTS) et le « By pass » [98, 99]. Dans les 2 types de rhéomètres, un échantillon du mélange monophasé polymère/gaz dissous est prélevé en continu de la ligne d'écoulement et est transféré jusqu'au système de mesure. Dans le cas du RTS (Figure VI-8), l'échantillon est ensuite réintroduit dans l'écoulement alors que pour le « By pass », l'échantillon est évacué à l'extérieur.



Figure VI-8: Schéma du rhéomètre on-line type "return to stream"[98].

Cette méthode, utilisée par Gendron[98-100, 115], a pour principal avantage de supprimer le problème de germination prématurée des bulles de gaz lors de la mesure de la viscosité.

VI.2.2 <u>Mesures off-line</u>

Les mesures de viscosité des systèmes monophasés polymère/gaz dissous off-line sont effectuées sur des rhéomètres classiques (cône/plan, plan/plan, capillaire...) équipés de dispositifs permettant de travailler sous pression.

Les rhéomètres rotatifs doivent être équipés de cellules de pression : les éléments rotatifs sont placés dans une enceinte pressurisée. Ces dispositifs possèdent des limitations techniques de pression et de température reprises dans le Tableau VI-2.

Fabriquants	P _{max} (bar)	[T _{min} ;T _{max}] (°C)	
TA Instruments	140	[-10 ;150]	
Malvern	300	[10;300]	
Anton Paar	150	[20;300]	

Tableau VI-2: Cellules de pression commerciales

L'utilisation d'un rhéomètre capillaire classique ne pose pas de problème si il est équipé d'un système de contre-pression comme ceux cités dans le paragraphe VI.2.1. ou si la longueur de la filière est suffisante pour être monophasée sur une portion importante de la filière (dans ce cas, il est nécessaire d'avoir au minimum 3 capteurs de pression pour confirmer que la mesure est faite dans la zone linéaire de diminution de la pression).

Ces techniques sont généralement utilisées avec les agents moussants chimiques: en effet, il est techniquement très difficile d'injecter un agent moussant physique à l'intérieur d'un rhéomètre rotatif ou capillaire.

Cependant, l'équipe de Kwag et al.[116] a utilisé un rhéomètre capillaire équipé d'un système de contre-pression pour mesurer la viscosité du polystyrène contenant différents gaz dissous : CO₂, 1,1-difluoroethane (R152a) et le 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134). Au lieu d'injecter directement le gaz dans le polymère fondu, ils l'ont adsorbé dans les granulés du polymère à l'état solide indépendamment de la mesure de viscosité. Ensuite ils ont placé les granulés de polymère contenant le gaz, dans le rhéomètre capillaire équipé du système de contre-pression pour faire la mesure. Cependant, l'étape d'adsorption du gaz dans les granulés et du chargement des granulés dans le rhéomètre sont très délicates, ce qui explique peut-être que cette méthode soit peu utilisée.

VI.3 Annexe : Détermination du temps de séjour de l'ALR

VI.3.1 Aspect théorique [117]

En génie chimique, le temps de séjour d'une molécule est le temps que cette molécule a passé dans le réacteur. Dans le domaine de la transformation des polymères, le temps de séjour est le temps passé par le polymère à l'intérieur de l'outil de transformation. De manière générale, les outils de transformation (extrudeuse ou presse à injecter) ne sont pas des réacteurs pistons et le polymère transformé possède une distribution de temps de séjour. On définit E(t), la distribution des temps de séjour telle que E(t).dt est la fraction de débit de sortie qui est restée dans le réacteur un temps compris entre t et t+dt. Cette fonction est normée, c'est-àdire que $\int_{0}^{\infty} E(t)dt = 1$.

Pour déterminer expérimentalement la distribution de temps de séjour dans un outil, il est nécessaire d'introduire un traceur dans le fluide de manière à le marquer sans perturber son écoulement. Sa concentration en sortie est ensuite mesurée au cours du temps.

Le traceur peut être injecté sous forme d'un impulse ou sous forme d'un échelon. L'introduction du traceur sous forme d'un échelon est telle que la concentration du traceur à l'entrée du réacteur passe brusquement de 0 à C_0 . La concentration du traceur en sortie du réacteur est mesurée et peut d'être divisée par la concentration initiale C_0 (en général connue) pour obtenir la courbe adimensionnelle F qui est comprise entre 0 et 1:

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} = \int_0^t E(t')dt'$$

F(t) représente la fraction de débit qui est resté moins de t dans le réacteur. Le temps de séjour moyen dans l'outil, t_m, est défini comme étant le premier moment de la distribution du temps de séjour :

$$t_m = \int_0^\infty t E(t) dt$$

Dans le cas où le traceur est injecté sous forme d'un échelon,

$$t_m = \int_0^\infty (1 - F(t)) dt$$

VI.3.2 Détermination expérimentale du temps de séjour dans l'ALR

Le temps de séjour moyen de l'ALR a été déterminé uniquement pour les conditions de l'étude de la viscosité du PA66_m/CO₂, c'est-à-dire pour un taux de cisaillement=896s⁻¹.

Le traceur a été injecté sous forme d'un échelon. Il s'agit d'un PA66 contenant du TiO_2 . La quantité de titane dans le PA66 en sortie de l'ALR a été mesurée par Fluorescence X.

Dans notre cas, F(t) est le ratio de la concentration de titane mesuré par fluorescence X à l'instant t sur la concentration de titane initiale dans le traceur.

La Figure VI-9 représente l'évolution de F(t) avec t.



Figure VI-9: Evolution de F(t) en fonction du temps (taux de cisaillement= 896s-1).

Ainsi, en discrétisant l'expression du temps de séjour moyen, on obtient :

$$t_m = \int_0^\infty (1 - F(t))dt = \sum_0^\infty (1 - F(t))\Delta t$$
$$t_m = 10 \text{ minutes}$$

VI.4 <u>Annexe : Mise en place des équations décrivant la croissance d'une</u> <u>bulle de gaz</u>

Une fois que la bulle de gaz a germé, elle va croître grâce à la diffusion du gaz dans la bulle et à l'effet de la surpression.

Nous allons décrire la croissance d'une seule bulle de rayon r_0 dans le polymère fondu.



Figure VI-10: Schéma d'une bulle qui croît dans le polymère.

La première équation provient de la conservation du flux de matière. En effet, quand la bulle croît, elle pousse le fluide environnant et le flux de matière à une distance r de la bulle est égal au flux de matière en r_0 , avec r_0 , rayon de la bulle:

$$4\pi r^2 \overrightarrow{V(r)} = 4\pi r_0^2 \frac{dr_0}{dt} \overrightarrow{e_r}$$
 VI-6

 $\overrightarrow{V(r)}$ le champ de vitesse en r s'écrit :

$$\overrightarrow{V(r)} = \frac{r_0^2}{r^2} \frac{dr_0}{dt} \overrightarrow{e_r}$$
 VI-7

En utilisant l'équation de l'hydrodynamique de Stokes :

$$\eta \Delta \vec{V}(r) = \vec{\nabla} P \qquad \qquad \text{VI-8}$$

Avec Δ l'opérateur Laplacien et $\vec{\nabla}$ l'opérateur gradient.

En électrostatique, lorsqu'une charge ponctuelle est en un point, elle crée à une distance r un champ électrique \vec{E} relié au potentiel électrostatique ψ par la relation :

$$\vec{E}(r) = \vec{\nabla}\psi$$
 VI-9

Avec

$$\vec{E}(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \vec{e_r}$$
 VI-10

$$\psi(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r}$$
 VI-11

Donc, en faisant l'analogie avec le potentiel électrostatique, le champ de vitesse créé par la bulle peut être relié à un potentiel ψ par la même relation:

$$\overrightarrow{V(r)} = \overrightarrow{\nabla}\psi(r)$$

L'expression du potentiel étant

$$\psi(r) = -\frac{r_0^2}{r}\frac{dr_0}{dt}$$
 VI-13

Donc

$$\Delta \vec{V}(r) = 0 \qquad \qquad \text{VI-14}$$

Ainsi, on obtient :

$$\vec{\nabla}P = \eta \Delta \vec{V} = 0 \qquad \qquad \text{VI-15}$$

Donc P= P_{atm} dans tout le milieu en dehors de la bulle.

A la surface d'une bulle, la somme des forces est nulle, donc, en zoomant sur l'interface, on peut considérer qu'elle est plane. Ainsi:

$$-\sigma_{int} + \sigma_{ext} = 0 \qquad \qquad \text{VI-16}$$



Figure VI-11: Equilibrage des forces à la surface de la bulle.

Avec σ_{int} la contrainte qui s'exerce sur la paroi de la bulle à l'intérieur de celle-ci.

$$\sigma_{int} = -P + \frac{2\gamma}{r_0}$$
 VI-17

 σ_{ext} est la composante radiale du tenseur des contraintes. Elle s'écrit en r₀ [114] :

$$\sigma_{ext} = -P_{atm} + 2\eta \left(\frac{\partial_r V_r}{\partial r_0}\right)_{r_0} = -P_{atm} - 4\eta \frac{r_0^2}{r_0^3} \frac{dr_0}{dt}$$
 VI-18

<u>Remarque</u> : Cette expression provient de l'expression du tenseur des contraintes $\overline{\sigma}$:

$$\bar{\overline{\sigma}} = -PI_d + 2\eta(\overline{\nabla}V + \overline{\nabla}V^t)$$

Avec Id, la tenseur identité et $\overline{\nabla}$ Vqui est le gradient du vecteur vitesse (donc c'est un tenseur).

$$\left(\overline{\nabla}V + \overline{\nabla}V^t\right)_{\alpha\beta} = \partial_{\alpha}V_{\beta} + \partial_{\beta}V_{\alpha}$$
 VI-20

Donc

$$\sigma_{\alpha\beta} = -P\delta_{\alpha\beta} + \eta \big(\partial_{\alpha}V_{\beta} + \partial_{\beta}V_{\alpha}\big)$$
 VI-21

Et comme $\sigma_{ext} = \sigma_{XX}$

$$\sigma_{ext} = -P + 2\eta \left(\frac{\partial_X V_X}{\partial X}\right)$$
 VI-22

Comme

$$-\sigma_{int} + \sigma_{ext} = 0$$
 VI-23

On obtient :

$$\frac{1}{r_0}\frac{dr_0}{dt} = \frac{1}{4\eta} \left(P - P_{atm} - \frac{2\gamma}{r_0} \right)$$
 VI-24

Or la pression à l'intérieur de la bulle est grande devant P_{atm} et le terme $\frac{2\gamma}{r_0}$. Ainsi, l'expression se simplifie en :

$$\frac{1}{r_0}\frac{dr_0}{dt} = \frac{1}{4\eta}P$$
 VI-25

Cette équation est la première équation qui décrit la croissance d'une bulle.

La seconde équation provient du flux de matière à la surface de la bulle

Pour rappel, n est la quantité de molécules de CO_2 dans la bulle de rayon r_0 . J, le flux de CO_2 à l'interface, est donné par la relation d'Onsager :

$$\vec{J} = -\lambda \rho_{CO2} \vec{\nabla} \mu \qquad \qquad \text{VI-27}$$

Avec ρ_{CO2} la densité de CO₂ dans le liquide (en nombre/ m³) et λ le coefficient d'Onsager. Dans le cas où $\mu = Tln(\Phi_{CO2})$ alors

$$\overline{\nabla \mu} = T \frac{\overline{\nabla} \phi_{CO2}}{\phi_{CO2}} = T \frac{\overline{\nabla} \rho_{CO2}}{\rho_{CO2}}$$
 VI-28

Ainsi,

$$\vec{J} = -\lambda \rho_{CO2} \vec{\nabla} \mu = -\lambda T \vec{\nabla} \rho_{CO2}$$
 VI-29

Donc, la diffusivité D du gaz dans le fondu est égale à $D=\lambda T$ Ainsi

Or, le polymère fondu s'appauvrit en gaz sur une distance égale à r_0 donc :

$$\overline{\nabla \mu} = \frac{\mu_G - \mu_L}{r_0} \vec{e}_r \qquad \qquad \text{VI-31}$$

Avec, μ_G le potentiel chimique du CO₂ dans la bulle

$$\mu_G = T ln \left(\frac{P}{P_{sat}^*}\right)$$
 VI-32

Et μ_L le potentiel chimique du CO₂ dans le polymère

$$\mu_L = T ln \phi_{CO2}$$
 VI-33

On obtient

$$\vec{\nabla}\mu = \frac{\mu_G - \mu_L}{r_0}\vec{e}_r = \frac{T}{r_0}\ln\left(1 - \frac{P_c - P}{P_c}\right)\vec{e}_r \cong \frac{T}{r_0} \times \frac{P_c - P}{P_c}\vec{e}_r$$
 VI-34

En ré-injectant cette expression

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r_0 D\rho_{CO2} \left(\frac{P_c - P}{P_c}\right)$$
 VI-35

Or ρ , la densité du CO₂ dans la bulle (en nombre/m³) est reliée à la quantité de molécules dans la bulle par :

$$n = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho \Longrightarrow \rho = \frac{n}{\frac{4\pi r_0^3}{3}}$$
 VI-36

Donc

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{n}\frac{dn}{dt} - \frac{3}{r_0}\frac{dr_0}{dt}$$
 VI-37

Et donc

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{3D}{r_0^2}\frac{\rho_{CO2}}{\rho} \left(\frac{P_c - P}{P_c}\right) - \frac{3}{r_0}\frac{dr_0}{dt}$$
 VI-38

0r

$$\rho_{CO2} = \rho_0 \times \phi_{CO2} \qquad \qquad \text{VI-39}$$

Avec ho_0 la densité de molécules dans le liquide ($ho_0 \approx 10^{28} \, nombre/m^3$).

Et

$$\rho = \frac{n}{v} = \frac{P_c}{T} = \frac{\phi_{CO2} P_{sat}^*}{T}$$
 VI-40

Ainsi

$$\frac{\rho_{CO2}}{\rho} = \frac{\rho_0 T}{P_{sat}^*} \cong \frac{10^{28} 10^{-20}}{10^8} = 1$$
 VI-41

Donc :

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{3D}{r_0^2} \left(\frac{P_c - P}{P_c}\right) - \frac{3}{r}\frac{dr_0}{dt}$$
 VI-42

Ainsi, le système d'équation décrivant la croissance d'une bulle dans le polymère fondu est :

$$\int \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \lambda \left(\frac{P_c - P}{P_c}\right) - \frac{3}{r} \frac{dr}{dt}$$
 VI-43

Avec

$$\lambda = \frac{3D}{r_0^2} et \, \lambda' = \frac{P_c}{4\eta}$$
 VI-45

Bibliographie

- 1. L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular solids. Structure and properties*, Cambridge: Cambridge University Press (1997).
- 2. C. J. Benning, *Plastics Foams: Structures, Properties and Applications*, New York: Wiley-Interscience (1969).
- 3. C. B. Park, "Fundamentals in Foam Processing," , *Foams tutorial 2009*, Iselin (New Jersey): Society of Plastics Engineers (2009).
- 4. F. Awaja and B. D. Arhatari, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, **40**, 1217 (2009).
- 5. M. D. Montminy, A. R. Tannenbaum, and C. W. Macosko, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 202 (2004).
- 6. P. Viot, D. Bernard, and E. Plougonven, *Journal of Materials Science*, **42**, 7202 (2007).
- 7. J. Reignier, R. Gendron, and M. F. Champagne, Cellular Polymers, 26, 83 (2007).
- 8. S. T. Lee, "Foam nucleation in gas-dispersed polymeric systems," , *Foam extrusion, Principle and practice*, Lancaster: Technomic (2000), 81.
- 9. J. H. Han and C. D. Han, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 28, 711 (1990).
- 10. H. Weber, I. DeGrave, and E. Rohrl, "Foamed Plastics," , *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, New York: Wiley Interscience (1988), 435.
- 11. J. S. Colton and N. P. Suh, *Polymer Engineering and Science*, **27**, 485 (1987).
- 12. M. Blander and J. L. Katz, *Aiche Journal*, **21**, 833 (1975).
- 13. S. K. Goel and E. J. Beckman, Polymer Engineering and Science, 34, 1137 (1994).
- 14. V. Kumar, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 263, 336 (2005).
- 15. S. T. Lee and J. A. Biesenberger, *Polymer Engineering and Science*, **29**, 782 (1989).
- 16. S. T. Lee, *Polymer Engineering and Science*, **33**, 418 (1993).
- 17. N. S. Ramesh, D. H. Rasmussen, and G. A. Campbell, *Polymer Engineering and Science*, **34**, 1685 (1994).
- 18. N. S. Ramesh, D. H. Rasmussen, and G. A. Campbell, *Polymer Engineering and Science*, **34**, 1698 (1994).
- 19. S. T. Lee, *Ph.D. Thesis in chemical Engineering*, Hoboken: Stevens Institute of Technology, New Jersey (1986).

- 20. J. S. Colton and N. P. Suh, *Polymer Engineering and Science*, **27**, 493 (1987).
- 21. J. S. Colton and N. P. Suh, *Polymer Engineering and Science*, **27**, 500 (1987).
- 22. R. Cole and ., Advances in Heat Transfer, 10, 85 (1974).
- 23. J. H. Han and C. D. Han, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 28, 743 (1990).
- 24. J. G. Lee and R. W. Flumerfelt, *Journal of Colloid and Interface Science*, **184**, 335 (1996).
- 25. C. D. Han and H. J. Yoo, *Polymer Engineering and Science*, **21**, 518 (1981).
- 26. J. H. Han and D. H. Chang, *Polymer Engineering and Science*, **28**, 1616 (1988).
- 27. L. Chen, X. Wang, R. Straff, and K. Blizard, *Polymer Engineering and Science*, **42**, 1151 (2002).
- 28. S. T. Lee and N. S. Ramesh, *Advances in Polymer Technology*, **15**, 297 (1996).
- 29. S. T. Lee, Journal of Cellular Plastics, 37, 221 (2001).
- 30. L. Chen, H. Sheth, and X. Wang, *Journal of Cellular Plastics*, **37**, 353 (2001).
- 31. L. Chen, H. Sheth, and X. Wang, *Journal of Cellular Plastics*, **37**, 353 (2001).
- 32. L. Chen, X. Wang, R. Straff, and K. Blizard, *Polymer Engineering and Science*, **42**, 1151 (2002).
- 33. E. N. Harvey, A. H. Whiteley, W. D. McElroy, D. C. Pease, and D. K. Barnes, *Journal of Cellular* and Comparative Physiology, **24**, 23 (1944).
- 34. M. Amon and C. D. Denson, Polymer Engineering and Science, 24, 1026 (1984).
- 35. M. Amon and C. D. Denson, *Polymer Engineering and Science*, **26**, 255 (1986).
- 36. A. Arefmanesh, S. G. Advani, and E. E. Michaelides, *Polymer Engineering and Science*, **30**, 1330 (1990).
- 37. A. Arefmanesh and S. C. Advani, *Polymer Engineering and Science*, **35**, 252 (1995).
- 38. N. S. Ramesh, D. H. Rasmussen, and G. A. Campbell, *Polymer Engineering and Science*, **31**, 1657 (1991).
- 39. S. T. Lee, N. S. Ramesh, and G. A. Campbell, *Polymer Engineering and Science*, **36**, 2477 (1996).
- 40. K. Taki, K. Tabata, S. Kihara, and M. Ohshima, *Polymer Engineering and Science*, **46**, 680 (2006).
- 41. J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, and M. Vincent, "Les procédés d'extrusion," , *La mise en forme des matières plastiques*, Paris: Technique et Documentation (1996), 233.
- 42. C. H. Lee, K. J. Lee, H. G. Jeong, and S. W. Kim, Advances in Polymer Technology, **19**, 97 (2000).

Bibliographie

- 43. P. C. Lee, J. Wang, and C. B. Park, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 175 (2006).
- 44. P. C. Lee, W. Kaewmesri, J. Wang, C. B. Park, J. Pumchusak, R. Folland, and A. Praller, *Journal* of Applied Polymer Science, **109**, 3122 (2008).
- 45. S. T. Lee, L. Kareko, and J. Jun, Journal of Cellular Plastics, 44, 293 (2008).
- 46. H. E. Naguib and C. B. Park, *Polymer Engineering and Science*, **42**, 1481 (2002).
- 47. H. E. Naguib, C. B. Park, and N. Reichelt, *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 2661 (2004).
- 48. C. B. Park, D. F. Baldwin, and N. P. Suh, *Polymer Engineering and Science*, **35**, 432 (1995).
- 49. C. B. Park, P. C. Lee, J. Wang, and V. Padareva, *Cellular Polymers*, 25, 1 (2006).
- 50. M. Sauceau, C. Nikitine, E. Rodier, and J. Fages, Journal of Supercritical Fluids, 43, 367 (2007).
- 51. P. Spitael and C. W. Macosko, Polymer Engineering and Science, 44, 2090 (2004).
- 52. C. B. Park and N. P. Suh, Cellular Polymers, 38, 69 (1992).
- 53. X. M. Han, K. W. Koelling, D. L. Tomasko, and L. J. Lee, *Polymer Engineering and Science*, **43**, 1206 (2003).
- 54. Y. Jahani and M. Barikani, Iranian Polymer Journal, 16, 627 (2007).
- 55. C. B. Park and L. K. Cheung, *Polymer Engineering and Science*, **37**, 1 (1997).
- 56. C. Y. Ma and C. D. Han, *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 2983 (1983).
- 57. M. B. Bradley and E. M. Phillips, *SPE ANTEC Technical Papers*, **36**, 717 (1990).
- J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, and M. Vincent, "Ecoulement dans les outillages,", *La mise en forme des matières plastiques*, Paris: Technique et Documentation (1996), 335.
- 59. L. S. Turng and H. Kharbas, *Polymer Engineering and Science*, **43**, 157 (2003).
- 60. A. K. Bledzki and O. Faruk, Journal of Applied Polymer Science, 97, 1090 (2005).
- 61. M. C. Guo, M. C. Heuzey, and P. J. Carreau, *Polymer Engineering and Science*, 47, 1070 (2007).
- 62. C. Tovar-Cisneros, R. Gonzalez-Nunez, and D. Rodrigue, *Journal of Cellular Plastics*, **44**, 223 (2008).
- 63. X. Chen, M. C. Heuzey, and P. J. Carreau, Polymer Engineering and Science, 44, 2158 (2004).
- 64. M. R. Barzegari and D. Rodrigue, *Polymer Engineering and Science*, **49**, 949 (2009).
- 65. H. Kawashima and M. Shimbo, *Cellular Polymers*, **22**, 175 (2003).
- 66. C. A. Villamizar and C. D. Han, Polymer Engineering and Science, 18, 699 (1978).

- 67. S. Wong, J. W. S. Lee, H. E. Naguib, and C. B. Park, *Macromolecular Materials and Engineering*, **293**, 605 (2008).
- 68. X. Xu, C. B. Park, J. W. S. Lee, and X. D. Zhu, *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 2855 (2008).
- 69. A. N. J. Spoerrer, D. S. Bangarusampath, and V. Altstaedt, *Cellular Polymers*, 27, 101 (2008).
- 70. A. N. J. Sporrer and V. Altstadt, Journal of Cellular Plastics, 43, 313 (2007).
- 71. A. K. Bledzki, M. Rohleder, H. Kirschling, and A. Chate, Cellular Polymers, 27, 327 (2008).
- 72. M. J. Yuan, L. S. Turng, S. Q. Gong, D. Caulfield, C. Hunt, and R. Spindler, *Polymer Engineering and Science*, **44**, 673 (2004).
- 73. M. I. Kohan, Nylon Plastics Handbook, New York: Hanser (1995).
- 74. D. Garcia and W. Starkweather, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **23**, 537 (1985).
- 75. P. Ardaud, J. M. Bernard, and C. Varron, "Isocyanate Chemistry,", *Waterborne & Solvent Based Surface Coating Resin and their Applications*, London: John Wiley & Sons (1998), 57.
- 76. K. C. Cutcheon, J. C. Collyer, and S. V. Lowen, *Technical note 91-9, Defence Research Establishment Ottawa*, (1991).
- 77. P. C. Painter and M. M. Coleman, "Molecular Weight and Branching,", *Fundamentals of Polymer Science*, Basel: Technomic (1994), 319.
- 78. L. H. Sperling, "Polymer Viscoelasticity and Rheology,", *Introduction to Physical Polymer Science*, New York: John Wiley & Sons (1992), 458.
- 79. H. A. Barnes, A Handbook of Elementary Rheology (2000).
- 80. E. B. Bagley, Journal of Applied Physics, 285, 624 (1957).
- 81. J. A. Brydson, Flow Properties of Polymer Melts, London: George Godwin (1981).
- 82. P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, London: Cornell University Press (1979).
- 83. K. Walters, *Rheometry*, New York: John Wiley & Sons (1975).
- 84. F. N. Cogswell, Plastics & Polymers, 39 (1973).
- 85. S. Y. Choi, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 6, 2043 (1968).
- 86. A. Sorrentino and R. Pantani, *Rheologica Acta*, 48, 467 (2009).
- 87. Y. Son, Journal of Polymer Research, 16, 667 (2009).
- 88. B. Hausnerova, T. Sedlacek, R. Slezak, and P. Saha, *Rheologica Acta*, 45, 290 (2006).

- 89. A. Goubert, J. Vermant, P. Moldenaers, A. Gottfert, and W. Ernst, Appl. Rheol., 11, 26 (2001).
- 90. M. Fernandez, M. E. Munoz, A. Santamaria, S. Syrjala, and J. Aho, *Polymer Testing*, **28**, 109 (2009).
- 91. M. A. Couch and D. M. Binding, *Polymer*, **41**, 6323 (2000).
- 92. R. Cardinaels, P. Van Puyvelde, and P. Moldenaers, *Rheologica Acta*, 46, 495 (2007).
- 93. D. M. Binding, M. A. Couch, and K. Walters, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **79**, 137 (1998).
- 94. J. Aho and S. Syrjala, Journal of Applied Polymer Science, 117, 1076 (2010).
- 95. A. K. Doolittle, Journal of Applied Physics, 22, 1471 (1951).
- 96. W. W. Graessley, Advances in Polymer Science, 16, 1 (1974).
- 97. S. Areerat, T. Nagata, and M. Ohshima, *Polymer Engineering and Science*, 42, 2234 (2002).
- 98. R. Gendron and A. Correa, Cellular Polymers, 17, 93 (1998).
- 99. R. Gendron, L. E. Daigneault, and L. M. Caron, Journal of Cellular Plastics, 35, 221-+ (1999).
- 100. R. Gendron and L. E. Daigneault, "Rheology of thermoplastic foam. Extrusion Process,", *Foam extrusion. Principle and Practice*, Lancaster: Technomic (2000), 35.
- 101. C. D. Han and C. A. Villamizar, *Polymer Engineering and Science*, 18, 687 (1978).
- 102. C. D. Han and C. Y. Ma, Journal of Applied Polymer Science, 28, 831 (1983).
- 103. C. D. Han and C. Y. Ma, *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 2961 (1983).
- 104. C. D. Han and C. Y. Ma, *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 851 (1983).
- 105. M. Lee, C. B. Park, and C. Tzoganakis, *Polymer Engineering and Science*, **39**, 99 (1999).
- 106. J. R. Royer, J. M. DeSimone, and S. A. Khan, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **39**, 3055 (2001).
- 107. L. J. Gerhardt, C. W. Manke, and E. Gulari, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **35**, 523 (1997).
- 108. L. J. Gerhardt, A. Garg, C. W. Manke, and E. Gulari, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **36**, 1911 (1998).
- 109. J. R. Royer, Y. J. Gay, J. M. DeSimone, and S. A. Khan, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **38**, 3168 (2000).
- 110. X. Qin, M. R. Thompson, A. N. Hrymak, and A. Torres, *Polymer Engineering and Science*, **45**, 1108 (2005).
- 111. Masnada, E. Mélange de polymères ou polymère-solvant. Thermodynamique et dynamique à l'approche de la transition vitreuse. 2010.

Ref Type: Thesis/Dissertation

- 112. J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **206**, 41 (2002).
- 113. J. Martinache, J. Royer, S. Siripurapu, F. Hénon, J. Genzer, S. A. Khan, and R. G. Carbonell, Industrial & Engineering Chemistry Research, **40**, 5570 (2001).
- 114. Z. Tadmor and C. G. Gogos, *Principle of Polymer Processing*, Hoboken: John Wiley & Sons (2006).
- 115. P. Abivin, I. Henaut, M. Moan, and J. F. Argillier, *Rheological characterization of foamy oils under pressure* (2008).
- 116. C. Kwag, C. W. Manke, and E. Gulari, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **37**, 2771 (1999).
- 117. A. Poulesquen and B. Vergnes, *Polymer Engineering and Science*, **43**, 1841 (2003).