PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Extrusion-gonflage de films de polyéthylène en mousse pour application à une géomembrane : détermination des paramètres optimaux du procédé
Auteur: Author:	Béatrice Roquebert
Date:	2014
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Roquebert, B. (2014). Extrusion-gonflage de films de polyéthylène en mousse pour application à une géomembrane : détermination des paramètres optimaux du procédé [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/1573/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/1573/
Directeurs de recherche: Advisors:	Pierre Carreau
Programme: Program:	Génie chimique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

EXTRUSION-GONFLAGE DE FILMS DE POLYÉTHYLÈNE EN MOUSSE POUR APPLICATION À UNE GÉOMEMBRANE : DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES OPTIMAUX DU PROCÉDÉ

BÉATRICE ROQUEBERT

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE CHIMIQUE)

DÉCEMBRE 2014

© Béatrice Roquebert, 2014.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

EXTRUSION-GONFLAGE DE FILMS DE POLYÉTHYLÈNE EN MOUSSE POUR APPLICATION À UNE GÉOMEMBRANE : DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES OPTIMAUX DU PROCÉDÉ

présenté par : ROQUEBERT Béatrice

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph. D., présidente

M. CARREAU Pierre, Ph. D, membre et directeur de recherche

M. TAGHIZADEH Ata, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement Professeur Pierre Carreau pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et de m'avoir accompagnée tout au long du projet. Je le remercie pour ses précieux conseils et pour m'avoir fait confiance dans la réalisation des travaux.

Mes remerciements s'adressent aussi à Amirhossein Maani qui m'a énormément aidée au cours de ce projet, par le partage de ses connaissances et de son expérience, sa patience à toute épreuve lors de nos longues périodes d'essai et sa disponibilité. Travailler avec lui a été très agréable et très enrichissant.

Je tiens également à remercier Mélina Hamdine pour les formations à l'utilisation des instruments et son aide lors du démarrage de mon projet, elle s'est montrée patiente et encourageante.

Un merci particulier à Guillaume Lessard pour son aide précieuse et sa disponibilité pour l'installation et l'utilisation de l'extrudeuse.

Je remercie l'ensemble du personnel du département de génie chimique avec qui il a été agréable de travailler. Les étudiants du groupe de rhéologie, Professeur Marie-Claude Heuzey et Professeur Abdellah Ajji pour leurs commentaires, leur écoute et leurs encouragements.

Merci à Solmax pour la proposition de projet et le soutien matériel, à Ata Taghizadeh pour le suivi technique et matériel sans faille.

Finalement, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ma maîtrise.

RÉSUMÉ

Les géomembranes sont de grandes bâches polymères utilisées pour isoler les sols de matières pouvant être polluantes ou pour rendre imperméable un milieu qui ne l'est pas naturellement afin de conserver des fluides précieux. Elles sont utilisées par exemple pour la fabrication de bassins de rétention sur site industriel ou minier, pour l'enfouissement des déchets et consistent donc en de très grandes surfaces. Une réduction de densité qui permettrait de maintenir ses propriétés mécaniques et barrières serait donc l'occasion de réduction importante des coûts de production et de transport. La fabrication de polymères moussés présente de nombreux intérêts par rapports aux procédés conventionnels, tout en permettant d'obtenir des produits présentant de meilleures propriétés par rapport aux polymères moussés à masse égale. Ce projet a donc pour objectif de concevoir un procédé permettant de réaliser un film de polyéthylène moussé, en collaboration avec Solmax International, chef de file québécois dans la production de solutions de confinement des fluides. La production de mousse par extrusion consiste à dissoudre un gaz dans le polymère fondu dans le fourreau de l'extrudeuse, puis la chute de pression à la sortie de la filière dé-solubilise ce gaz qui prend la forme de bulles dans le polymère. Dans le cas de la fabrication de films par extrusion-soufflage, le polymère est mis en forme dans une filière annulaire pour produire une gaine qui est ensuite étirée et gonflée pour atteindre les dimensions souhaitées pour le film.

Ce mémoire présente les essais ayant permis la détermination de paramètres optimaux pour la production d'un film de polyéthylène de moyenne densité (MDPE) moussé par l'ajout d'azodicarbonamide en extrusion-soufflage. Les différents tests ont été réalisés avec une filière cylindrique (filament), une filière plate (cast-film) et une filière annulaire (soufflage de gaines). Des essais d'extrusion multicouches ont également été réalisés avec une filière de type pancake. Ce projet a permis de produire des films moussés présentant une densité de bulles jusqu'à 3.05×10^6 bulles/cm^3 pour un diamètre moyen de 40 µm. Les paramètres clés sont le profil de température et le taux de refroidissement de l'extrudât contrôlé par les ratios d'étirement et de gonflage pour la partie soufflage de gaines. Ensuite, l'amélioration de la morphologie de mousse passe par le choix de l'agent gonflant et la détermination de sa quantité optimale. La vitesse d'extrusion est également un facteur important, et elle doit être rapide afin de permettre l'établissement d'une pression suffisamment élevée dans la filière. La dispersion de l'agent

gonflant dans le polymère est un paramètre important, et peut être maximisée par la préparation de mélanges préliminaires par extrusion bi-vis. Au cours de l'étude, l'effet de l'ajout d'agents de nucléation sous forme de particules solides (talc, noir de carbone) a été testé. Il a été montré que pour le moussage chimique avec un agent gonflant contenant des charges minérales, ils sont inefficaces. D'autre part, l'amélioration des propriétés en rhéologie élongationnelle par l'ajout de polymères branchés tels que polypropylène branché (BPP) et polyéthylène de basse densité (LDPE) permet l'amélioration de la morphologie de la mousse. Une augmentation de la densité de bulles de 27% a été observée pour l'ajout de 25% en masse de LDPE.

ABSTRACT

Geomembranes consist on large polymer sheets that provide containment solutions in order to protect the environment from waste spilling or to store precious fluids such as water and mining resources. They are proven efficient for containment structures in various applications such as the creation of artificial pools and waste landfills, or to minimize impacts of mining operations. Therefore, they cover very large areas, and a density reduction that would not affect their mechanical properties and permeability would be a great improvement in terms of cost reduction and energy saving. Foaming of polymers have numerous advantages over conventional processing, so this project aims at producing a foamed polyethylene geomembrane in film blowing extrusion, with a density reduction in the range of 10 to 20%. The project is a collaboration with Solmax International, a Quebec global leader in the production of polyethylene geomembranes. The production of polymeric foams include two main steps: dissolution of gas molecules in a polymer matrix and then generating bubbles at the die exit by depressurization. In film blowing extrusion, the polymer is shaped into a tube with an annular die, and is taken up and blown with air in order to give it its desired width and thickness.

This thesis presents the different experiments that led to the establishment of optimal parameters for the production of foamed medium density polyethylene (MDPE) blown films, using azodicarbonamide as a chemical blowing agent. Tests were carried using a single-screw extruder with a cast-film die, a circular die and an annular die for film blowing. Co-extrusion of a three-layer film has also been investigated with a pancake co-extrusion die. The experiments led to the production of a foamed blown film with a cell density of 3.05×10^6 cells/cm^3 with an average diameter of 40 µm. Key parameters of the process were the temperature profile and the cooling of the extrudate, which was controlled by the take up and blown up ratio. Then, the foam morphology could be improved by the choice of the blowing agent and its concentration. Extrusion speed was also an important factor. It had to be fast enough in order to build a high pressure into the die. The dispersion of the blowing agent in the polymer matrix could improve the morphology of the foam, and it was improved by premixing of the blowing agent using a twin-screw extruder. Nucleating agents such as talc and carbon black were tested and proven to be useless in the case of chemical foaming investigated in this work. However, the improvement of the elongation rheological properties by adding branched polymers such as low density

polyethylene (LDPE) and branched polypropylene (BPP) to the medium density polyethylene was a good method for improving the foam morphology. The cell density of the foam showed a 27% improvement with the use of 25 weight percent LDPE.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS III

RÉSUMÉ IV

ABSTRACT VI

TABLE DES MATIÈRES VIII

LISTE DES TABLEAUX XI

LISTE DES FIGURES XII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XV

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE ET OBJECTIFS 4

1.1 Contexte 4

1.2 Mise en œuvre de mousses 5

1.2.1 Nucléation 8

1.2.2 Croissance 13

1.2.3 Stabilisation et vieillissement 14

1.3 Conception du procédé d'extrusion de mousses et paramètres influents 15

1.3.1 Choix de vis et profil de température 15

1.3.2 Choix de filière 16

1.3.3 Considérations rhéologiques 17

1.3.4 Choix de résines 22

1.3.5 Mélanges de polymères 23

1.3.6 Agents gonflants 23

1.3.7 Agents de nucléation 26

1.4 Le soufflage de gaines 29

1.5 Calcul du taux de chute de pression dans une filière 31
1.5.1 Filière annulaire 31
1.5.2 Filière circulaire 35
1.6 Objectifs 37
CHAPITRE 2 MATIÈRES UTILISÉES, PRÉPARATION DES MOUSSES ET CARACTÉRISATION 38
2.1 Matières utilisées 38
2.1.1 Résines 38
2.1.2 Agents gonflants 38
2.1.3 Autres matières 39
2.2 Mise en œuvre des mousses 39
2.2.1 Extrudeuses et filières utilisées 39
2.2.2 Dispositifs pour le refroidissement 40
2.2.3 Préparation des mélanges 41
2.3 Caractérisation rhéologique de la résine 42
2.4 Caractérisation mécanique 43
2.5 Caractérisation de la morphologie 44
2.6 Mesure de la densité 45
2.7 Caractérisation thermique 45
CHAPITRE 3 TESTS RÉALISÉS ET RÉSULTATS 46
3.1 Démarche de recherche 46
3.2 Caractérisation rhéologique 49
3.2.1 Cisaillement 49
3.2.2 Élongation 52
3.3 Variations des paramètres du procédé 54

3.3.1 Type et quantité d'agent gonflant....56
3.3.2 Profils de température....59
3.3.3 Vitesse d'extrusion....62
3.3.4 Taux d'étirement et de gonflement....64
3.3.5 Charges solides et mélanges de polymères....66
3.3.6 Type et géométrie de filières....69
3.4 Caractérisation mécanique....72
3.5 Paramètres optimaux....74
CHAPITRE 4 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS....76
4.1 Conclusion....76
4.2 Recommandations....77
BIBLIOGRAPHIE....78

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Classification des mousses polymères (adapté de Lee, 2000) 5

Tableau 1-2: Effet de la température de moussage sur la nucléation de bulles de CO_2. D'après (Lee, 2000) 9

Tableau 1-3: Densité de bulles obtenues pour différents taux de chute de pression (HIPS et CO_2) (Park et al., 1995) 11

Tableau 1-4: Agents gonflants chimiques disponibles sur le marché (Lee, 2000) 26

Tableau 2-1: Principales caractéristiques des résines utilisées au cours du projet.....38

Tableau 2-2 : Principales caractéristiques des agents gonflants utilisés 39

Tableau 2-3: Zones fonctionnelles de l'extrudeuse bi-vis. 42

Tableau 2-4: Conditions d'extrusion pour la préparation de mélanges polymère / agent gonflant. 42

Tableau 3-1: Étapes de la réalisation du projet. 48

Tableau 3-2: Paramètres du modèle loi puissance à 180°C pour la résine MDPE 50

Tableau 3-3: Conditions d'extrusion et formulation des différents échantillons analysés. 55

Tableau 3-4: Principaux profils de température utilisés.....56

Tableau 3-5: Profils de températures (en °C) – tests de soufflage de gaine, filière annulaire 61

Tableau 3-6: Dimensions des dernières zones de filières utilisées. 70

Tableau 3-7: Taux de chute de pression calculés pour différentes filières dans différentes conditions. 70

Tableau 3-8: Paramètres optimaux du procédé. 75

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Exemple d'une géomembrane installée sur site (Solmax website).....4

Figure 1-2: Applications variées de mousses polymères. 6

Figure 1-3: Dispositif pour le moussage physique de polymères (Baldwin et al., 1996a).....7

Figure 1-4: Étapes de la mise en œuvre de mousse en extrudeuse (adapté de Vergnes & Puissant, 2002).....8

Figure 1-5: Densité de bulles en fonction de la température de filière (moussage physique de PS avec CO_2) (Xu et al., 2003).....10

Figure 1-6: Énergie nécessaire pour la nucléation de bulles $\Delta G_{hétéro} < \Delta G_{homo}$ (Lee & Natarajan, 2004).....12

Figure 1-7: Mécanisme de diffusion du gaz dans les nuclei (Rudi & Francis, 2014).....14

Figure 1-8 : Importance de la rhéologie pour l'extrusion de mousses.....18

Figure 1-9: Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un fluide de Carreau-Yasuda (Morrison, 2001) 19

Figure 1-10: Morphologie de mousses extrudées. (a) PP linéaire, (b) PP branché (Park & Cheung, 1997).....22

Figure 1-11: Morphologie de mousse PP avec l'ajout de talc (Kim et al., 2010).....28

Figure 1-12: Schéma du procédé de soufflage de films. 30

Figure 1-13: Influence du débit de refroidissement sur la formation de la bulle. 31

Figure 1-14 : Plan de coupe de la filière de soufflage de gaines.....32

Figure 1-15: Représentation des différentes tranches de la filière de soufflage de gaines. 33

Figure 1-16 : Profil des zones annulaires de la filière d'extrusion de film. 34

Figure 2-1: Filière circulaire pour l'extrusion de filaments. (a) dessin en coupe, (b) vue de face .40

Figure 2-2: Dispositif pour la préparation des échantillons pour les mesures rhéologiques.....43

Figure 2-3: Dimensions des spécimens pour les tests de traction. 44

Figure 3-1: Balayage en déformation à 240°C pour la détermination de la limite viscoélastique linéaire du MDPE.....49

Figure 3-2: Comportement en cisaillement du MDPE à 180°C.....50

Figure 3-3: Considérations rhéologiques pour le moussage 51

Figure 3-4: Effet de charges solides sur la rhéologie en cisaillement de la résine.....52

Figure 3-5: Comportement rhéologique en élongation de la résine MDPE seule à 180°C.....53

Figure 3-6: Comportement rhéologique en élongation à 180°C de (a) la résine LDPE seule, (b) le mélange contenant 10% de LDPE et 90% de MDPE, (c) la résine BPP seule et (d) le mélange contenant 10% de BPP et 90% de MDPE. 54

Figure 3-7: Représentation schématique des zones de chauffe de l'extrudeuse.....56

Figure 3-8: Images en microscopie optique de filaments extrudés selon les conditions #1 avec 0.5 phr d'agent gonflant : (a) Celogen 754 A mélangé ‘à sec’ (b) Celogen AZ préalablement mélangé en extrudeuse bi-vis. 57

Figure 3-9: Images en microscopie électronique de filaments extrudés selon les conditions #2, avec l'agent gonflant mélangé en extrudeuse bi-vis dans (a) 65% et (b) 25% du mélange total.....58

Figure 3-10 : Images en microscopie de filaments extrudés selon la condition #3 avec (a) 0.3 phr, (b) 0.5 et (c) 0.66 phr d'agent gonflant Celogen AZ, préalablement mélangé en extrudeuse bi-vis.....59

Figure 3-11: Morphologie des films extrudés selon la condition #4 en fonction du profil de température utilisé. (a) densité de bulles et (b) diamètre équivalent.....61

Figure 3-12: Évolution de la morphologie des mousses avec la température de filière (filaments extrudés selon la condition #5).....62

Figure 3-13: Morphologie des mousses extrudées en soufflage de gaines selon la condition #6 pour différentes vitesses d'extrusion : (a) densité de bulles pour les différentes vitesses, (b) 30 rpm, (c) 40 rpm, (d) 50 rpm. 63

Figure 3-14: Densité de bulles en fonction du tirage, pour des BUR de 0.7, 1 et 1.3. Les films sont extrudés selon la condition #7 65

Figure 3-15: Densité de bulles pour des films extrudés selon la condition #8 avec ajout de talc ou noir de carbone. 66

Figure 3-16: Analyse TGA de l'agent gonflant Celogen AZ mettant en évidence un résidu minéral de 40% en masse. 67

Figure 3-17: Densités de bulles de mousses contenant différents mélanges de polymères, extrudées selon la condition #9. 68

Figure 3-18: Morphologie des mousses extrudées selon la condition #9 contenant (a) MDPE seul, (b) 10wt% BPP, (c) 10wt% LDPE, (d) 25% LDPE (60 rpm) 69

Figure 3-19: Aspect de la mousse obtenue avec une filière de type 'pancake'. 72

Figure 3-20: Design d'une couche de la filière de type 'pancake' 72

Figure 3-21: Propriétés mécaniques des films moussés selon la condition #9 et non moussés. (a) Contrainte maximale (MPa), (b) Élongation à la rupture (%) et (c) Module d’Young (MPa). 73

Figure 3-22: Morphologie des films extrudés dans les conditions optimales. (a) MDPE seul, (b) 75wt% MDPE, 25% LDPE 75

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Sont présentés dans l'ordre alphabétique les sigles et abréviations utilisés dans le mémoire ainsi que leur signification :

BPP	Polypropylène branché (branched polypropylene)
BUR	Taux de gonflement (blow up ratio)
°C	Degré Celsius
CB	Noir de carbone (Carbon black)
CBA	Agent gonflant chimique (Chemical blowing agent)
cm^3	Centimètre cube
CO_2	Dioxyde de carbone
HAR	Haut rapport de forme (High aspect ratio)
HIPS	Polystyrène (High impact polystyrene)
LDPE	Polyéthylène basse densité (Low density polyethylene)
LLDPE	Polyéthylène linéaire basse densité (Linear low density polyethylene)
MEB	Microscope électronique à balayage
MFI	Indice de fluidité (melt flow index)
µm	Micromètre
mm	Millimètre
N_2	Diazote
NC	Noir de carbone
PE	Polyéthylène
phr	Partie par centaine (per hundred resin)
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène

RPM	Révolution par minute
s	Seconde
TGA	Analyse thermogravimétrique
T_m	Température de fusion
TUR	Taux d’étirage (Take up ratio)

INTRODUCTION

Les géomembranes sont des membranes polymères, utilisées dès lors que l'absorption de matières polluantes par l'environnement veut être évitée (Bordes, 1995; Solmax website). Les domaines d'utilisation les plus courants sont l'enfouissement des déchets ménagers, la fabrication de bassins de rétention sur site industriel ou minier, ou la fabrication de bassins de pisciculture. Les géomembranes doivent donc avoir de bonnes propriétés barrière afin d'éviter la migration d'espèces nocives dans l'environnement. Elles doivent également posséder de bonnes propriétés mécaniques leur permettant de supporter de lourdes charges, se déformer sans rompre lors de l'installation, et ne pas se déchirer lorsque mises en contact avec des surfaces abrasives.

Les polymères moussés font l'objet de beaucoup d'intérêt pour leurs propriétés et leurs avantages quant aux procédés de mise en œuvre (Markarian, 2006). La diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau et de l'absorption d'humidité rend les mousses compétitives par rapport aux polymères non moussés. De plus, pour une même masse les polymères moussés ont de meilleures propriétés comme la rigidité, la résistance à l'impact, la dureté, et la durée de vie en fatigue. Les mousses de haute densité possèdent une résistance en traction élevée et un haut module, elles sont utilisées pour le support de charges et dans des parties structurelles tandis que les mousses de faible densité sont utilisées pour l'isolation thermique et les emballages (augmentation de la résistance à l'impact). D'autre part, la mise en œuvre de mousse permet de réduire les coûts associés à la production. En effet, la production de mousse permet d'augmenter la productivité par l'augmentation du débit de matière car l'agent gonflant diminue la viscosité du mélange et améliore l'écoulement en agissant comme un lubrifiant. La quantité de matière nécessaire à la fabrication d'un produit est également diminuée par la réduction de densité, et cette économie se répercute également sur le transport du produit fini.

Ces nombreux avantages ont suscité l'intérêt de Solmax International, une compagnie québécoise parmi les leaders mondiaux de la fabrication de géomembranes et de la commercialisation de solutions de confinement des fluides. Un projet a alors été proposé, consistant à améliorer une géomembrane en polyéthylène actuellement commercialisée, en lui conférant une structure moussée afin d'induire une réduction de densité n'excédant pas 20%. La mousse attendue doit présenter des bulles avec un diamètre moyen de 30 µm et une densité de l'ordre de 10^7 bulles/cm^3. Une surface lisse peut être obtenue par co-extrusion d'un film

comprenant trois couches, le cœur central moussé et les peaux non moussées. La modification morphologique et de formulation doit affecter le moins possible les propriétés mécaniques de la membrane et ses propriétés de barrière, tout en conservant le procédé actuel de production industrielle.

La mise en forme de géomembranes peut utiliser l'une ou l'autre des technologies suivantes : l'extrusion de feuilles ou l'extrusion-gonflage de gaines. Dans la première, le polymère est formé à travers une filière plate, qui lui donne directement sa forme de membrane. Dans la seconde, le polymère est extrudé à travers une filière annulaire, ce qui donne une gaine qui est soufflée et ensuite découpée et mise à plat pour former un film. Ce procédé est privilégié car il confère au film de bonnes propriétés mécaniques dans les deux directions principales du film (Gamache, 2010). Il s'agit du procédé principalement utilisé à Solmax, qui produit des films multicouches de 3 épaisseurs. Les géomembranes sont extrudées dans une filière annulaire de 86 po de diamètre, soit 218.44 cm. L'épaisseur de l'entrefer dans la dernière zone de la filière est d'environ 2 mm et selon les taux d'étirage et de gonflement utilisés, les géomembranes produites font entre 0.5 et 2 mm d'épaisseur. À l'issue de la filière la gaine est gonflée et refroidie puis découpée afin de former des membranes sous forme de rouleaux allant jusqu'à 8 m de long près à être expédiés pour l'installation sur site. La tour de soufflage mesure plusieurs dizaines de mètres de hauteur et, en production normale, le débit de l'extrudeuse avoisine 1300 kg/h.

Les livres de Lee (2000) et Gendron (2005) sont des ouvrages de référence qui traitent des procédés de production de mousse polymère. L'extrusion de mousse polymère nécessite l'incorporation d'un agent moussant – ou agent gonflant – dans le polymère, avant la mise en forme du film. Cet agent moussant peut être dit physique ou chimique. L'agent moussant physique est injecté dans le polymère fondu à l'état gazeux et se dissout dans le polymère fondu. L'agent moussant chimique se trouve sous la forme d'une poudre et est mélangé au polymère, puis en se décomposant sous des conditions de pression et de température définies, il produit des gaz qui se dissolvent dans le polymère. Des conditions thermodynamiques – de température et pression – appropriées permettent la formation – nucléation –, la croissance et la stabilisation de bulles dans le film polymère lors de sa mise en forme (Berghaus & Wirtz, 1999; Lee, 2000; Lee & Natarajan, 2004). Les paramètres des procédés de moussage et de gonflage de gaine doivent être déterminés afin de conférer à la géomembrane une morphologie de mousse répondant aux besoins de Solmax énoncés plus haut.

Ce mémoire présente une revue des mécanismes de moussage et des stratégies pour l'obtention d'une morphologie de mousse la plus fine, ainsi qu'une description du procédé et des paramètres clés de l'extrusion-gonflage de gaines. La présentation des matériaux utilisés et des méthodes de fabrication et de caractérisation fera suite. Enfin, les résultats obtenus seront présentés, avec une discussion et des perspectives de travaux futurs.

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE ET OBJECTIFS

Le projet présente la particularité d'allier deux procédés de mise en forme, le moussage de polymères et l'extrusion-gonflage de gaines. Ce premier chapitre présente une revue de la littérature sur ces deux procédés, avec des recommandations pour la mise en œuvre et des résultats d'études précédentes sur des systèmes similaires.

1.1 Contexte

Ce projet de maîtrise est réalisé afin de proposer une solution industrialisable à un client déjà spécialisé dans l'extrusion de géomembranes. Les géomembranes sont des bâches de plastique dont la fonction est de limiter la pollution des sols, elles sont donc soumises à une règlementation sévère qui fixe un cadre de recherche assez restreint. Une géomembrane installée sur site est visible dans la Fig. 1-1 suivante.

Figure 1-1: Exemple d'une géomembrane installée sur site (Solmax website)

Afin de permettre une industrialisation rapide de la solution moussée proposée, il est recommandé de ne pas utiliser d'autre résine que celle actuellement utilisée par Solmax. De plus, le mélange de polymères pour l'amélioration de la morphologie de mousse doit être limité à des

proportions n'excédant pas 10% et se cantonner à des polyéthylènes. D'une manière générale, toute modification de la formulation de la géomembrane fait l'objet de complications pour la certification de la nouvelle géomembrane.

D'autre part, étant donné que la compagnie Solmax International possède déjà toute sa ligne de production, le procédé proposé dans la solution doit pouvoir s'adapter facilement à la machinerie. L'utilisation d'un agent gonflant physique est alors immédiatement écartée car elle nécessite une instrumentation spécifique supplémentaire très coûteuse. De plus, le procédé de mise en œuvre de la géomembrane doit obligatoirement être par extrusion-gonflage de gaines.

Le projet fait l'objet d'expérimentations dans les laboratoires de Polytechnique, avec une constante réflexion quant à la capacité d'industrialisation de la solution et à l'adaptation à la ligne de production chez Solmax International.

1.2 Mise en œuvre de mousses

Une mousse est une structure présentant deux phases, l'une solide et l'autre gazeuse, la phase gazeuse étant présente sous forme de bulles encapsulées dans la phase solide. La fabrication de mousses polymères consiste à créer des bulles stables dans une matrice polymère.

Les mousses polymères peuvent être classées selon leur nature, dimensions, densité, structure et selon la taille des cellules comme décrit dans le Tableau 1-1. Elles sont très variées et leurs applications vont de l'emballage aux panneaux d'isolation et matériaux de construction, quelques exemples sont présentés à la Fig. 1-2.

Tableau 1-1: Classification des mousses polymères (adapté de Lee, 2000)

Nature	***Flexible***	***Rigide***
Dimension	Feuille	Panneau
Densité	Faible	Haute
Structure	Cellules fermées	Cellules ouvertes
Taille de bulles	Macrocellulaire	Microcellulaire

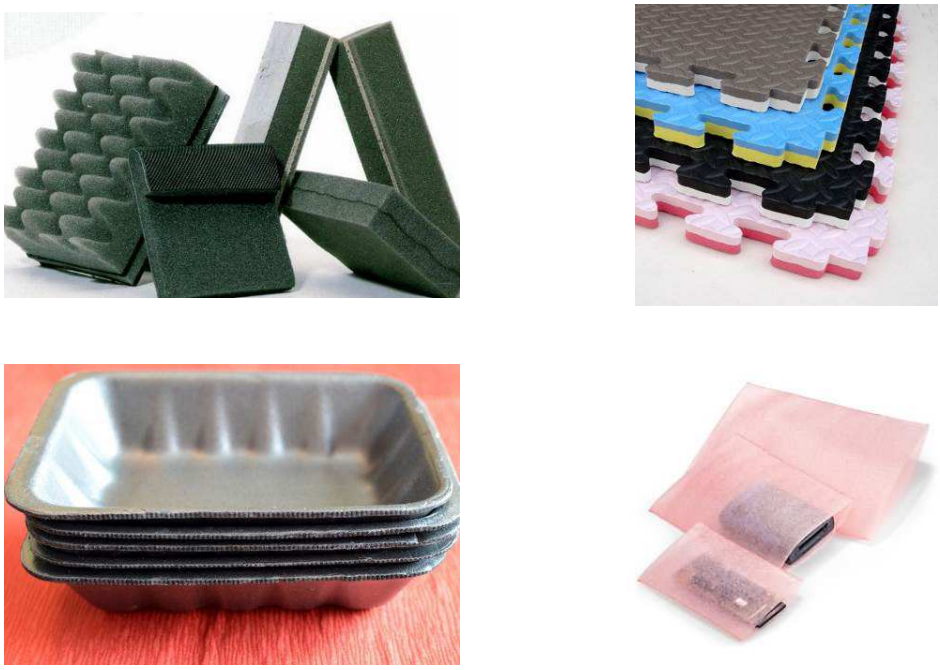


Figure 1-2: Applications variées de mousses polymères.

Dans le cas de ce projet, le type de mousse à produire est une feuille flexible de haute densité avec une structure à bulles fermées microcellulaires. La revue de littérature sera donc basée sur les mécanismes et procédés permettant d'obtenir ce type de produit. Une mousse polymère est dite microcellulaire lorsqu'elle présente une densité de bulles de 10^9 bulles/cm^3 et une taille de bulles de l'ordre de 10 µm (Behravesh et al., 1998). Dans le cadre de ce projet d'étude, l'objectif final consiste en une mousse avec une densité de bulles de l'ordre de 10^7bulles/cm^3 et une taille de bulles d'environ 40 µm pour une réduction de masse allant de 10 à 20%.

Il existe deux méthodes pour la préparation de mousses polymères : le moussage physique et le moussage chimique. Dans le cas du moussage physique, un gaz est injecté et dissous dans la matrice polymère à l'aide d'une instrumentation spécialisée représenté à la Fig.1-3, puis le moussage est initié par une modification des conditions thermodynamiques au cours de la mise en forme du polymère. Par exemple, une chute de pression rend le gaz insoluble dans le polymère et crée des bulles. Dans le cas du moussage dit chimique, le mécanisme de moussage repose sur une réaction chimique : dans une plage de températures spécifique, la décomposition d'un agent

gonflant chimique génère un produit gazeux. Ce nouveau produit gazeux agit ensuite à la manière d'un agent gonflant physique. À la différence du moussage physique, le moussage chimique ne nécessite pas d'outillage spécifique, l'agent gonflant chimique est simplement mélangé à la matrice polymérique avant sa mise en forme dans l'extrudeuse.

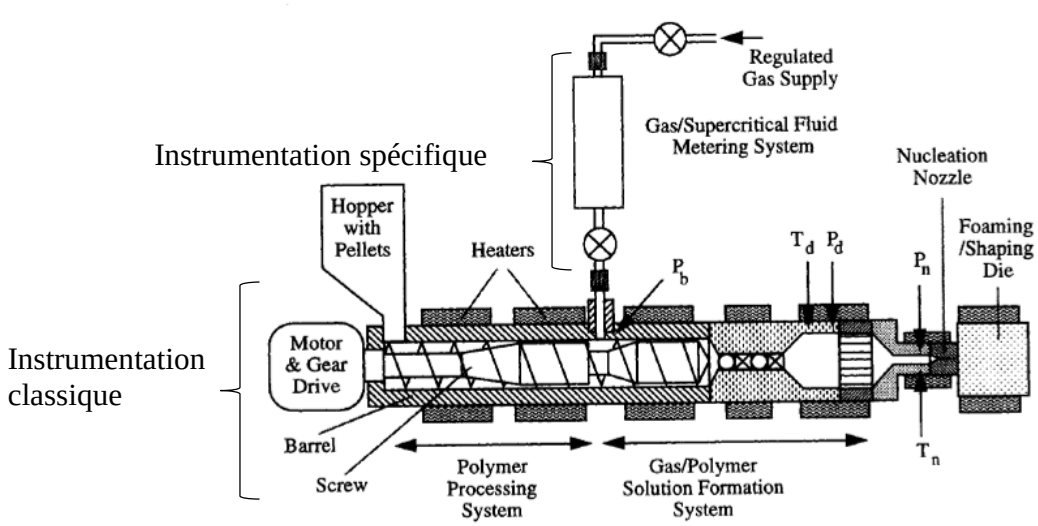
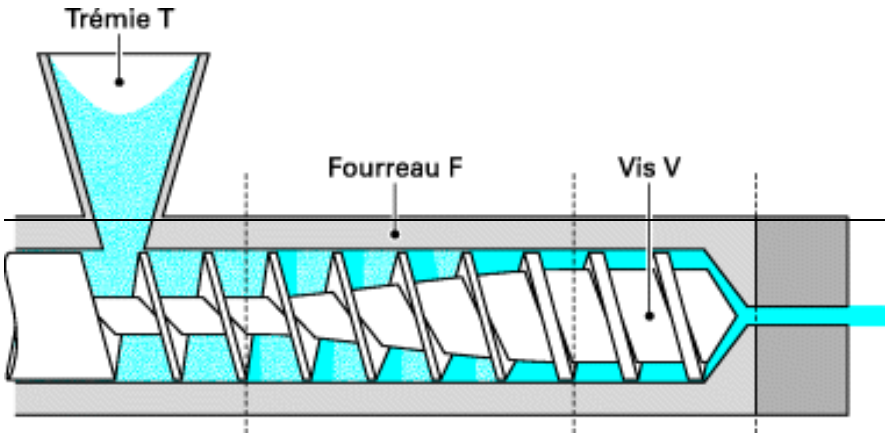


Figure 1-3: Dispositif pour le moussage physique de polymères (Baldwin et al., 1996a)

Les différentes étapes du procédé de moussage sont présentées à la Fig.1-4 .Dans un premier temps, l'extrudeuse doit être alimentée en résine et entraîner sa fusion. Dans le cas de moussage chimique, l'agent gonflant est mélangé à la résine et les conditions thermodynamiques appropriées mènent à sa décomposition en gaz. Par la suite, le gaz est dissous et dispersé dans la résine. À la sortie de la filière, la chute de pression entraîne la nucléation de bulles car la solubilité du gaz chute avec la chute de pression. Les nuclei ainsi formés peuvent croître tant que du gaz est présent dans le polymère avoisinant. La croissance des bulles est limitée par la quantité de gaz dissous présent dans le polymère et par le refroidissement du polymère à la sortie de la filière, en effet la baisse de température entraîne une augmentation de la résistance - *melt strength* - du polymère fondu et fige la morphologie. Les mécanismes de nucléation, de croissance et de vieillissement des bulles sont détaillés dans les sections 1.2.1 à 1.2.3.



Extrusion (classique)	Alimentation du polymère sous forme de granulés	Fusion - plastification	Pompage	Mise en forme (*shaping*)
Extrusion de mousse - particularités	L'agent gonflant sous forme de poudre est mélangé au polymère	Dispersion de l'agent gonflant dans le polymère fondu – amorce de la réaction de décomposition de l'agent gonflant	L'agent gonflant est décomposé en gaz dissous dans le polymère	Désolubilisation du gaz qui prend la forme de bulles. Figeage de la morphologie par refroidissement du polymère

Figure 1-4: Étapes de la mise en œuvre de mousse en extrudeuse (adapté de Vergnes & Puissant, 2002)

1.2.1 Nucléation

La nucléation de bulles est le mécanisme au cours duquel le gaz dissous dans le polymère se désolubilise et crée des bulles. Il est expliqué par différentes théories, dont la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

- Nucléation homogène

La nucléation homogène est expliquée par une diminution de la solubilité du gaz dissous au cours des changements thermodynamiques qui interviennent dans le mélange, sans intervention de cavités ou de microvides pré-existants dans le polymère fondu. Le polymère saturé en gaz devient supersaturé avec l'augmentation de la température ou la diminution de la

pression, il y a alors formation de bulles pour que le système revienne à un stade d'énergie plus faible.

Les différents effets de l'augmentation de la température sur la nucléation de bulles sont présentés dans le Tableau 1-2. Ainsi, dans le cas d'un moussage physique avec le dioxyde de carbone utilisé comme agent gonflant, une température élevée est un facteur favorable à la nucléation de bulles. Cependant, il faut s'assurer que le polymère conserve une résistance à l'état fondu - melt strength - suffisante pour supporter les bulles et éviter leur affaissement et leur fusion. Ainsi, la structure de la mousse est généralement meilleure lorsque la température de mise en œuvre est plus basse. Il a par ailleurs été montré que l'effet de la température sur la nucléation des bulles est faible, comme il est possible de l'observer à la Fig. 1-5. (Baldwin et al., 1996b; Behravesh et al., 1998; Kim et al., 2010; Lee & Park, 2006).

Tableau 1-2: Effet de la température de moussage sur la nucléation de bulles de CO_2. D'après (Lee, 2000)

Propriété du système gaz/polymère	***Effet d'une temperature élevée***	***Conséquence sur la nucléation***
Tension de surface	↘	+
Viscosité	↘	-
Solubilité	↘	+
Volatilité	↗	+
Diffusivité	↗	

↗ augmentation + effet positif

↘ diminution - effet négatif

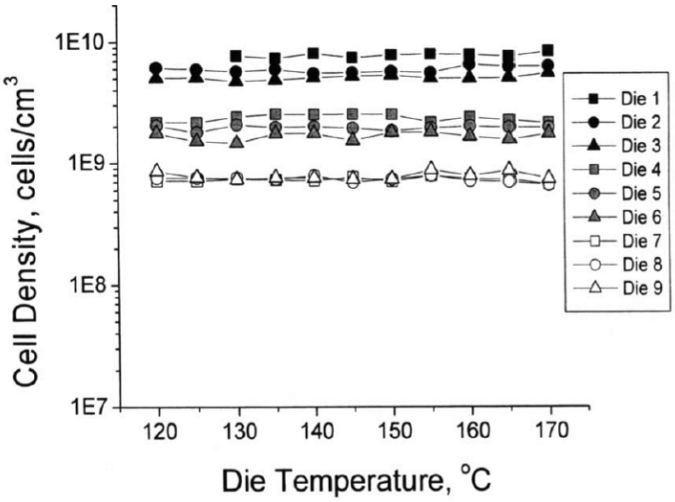


Figure 1-5: Densité de bulles en fonction de la température de filière (moussage physique de PS avec CO_2) (Xu et al., 2003)

En revanche, la chute de pression est un paramètre clé pour la nucléation de bulles car elle a lieu lorsque la pression passe en dessous de la pression de vapeur saturante du gaz dans le polymère (Lee, 2000). D'après les théories de nucléation classique le taux de nucléation $\dot{N}$ est exprimé selon l'équation suivante :

$$\dot{N} = N\ exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (1)$$

où le facteur pré-exponentiel N est le nombre de molécules de gaz par unité de volume dans le cas de la nucléation homogène, ou le nombre de molécules de gaz par unité de surface de l'agent de nucléation dans le cas de la nucléation hétérogène.

k est la constante de Boltzman (J/K), T la température (K) et ΔG l'énergie d'activation pour la nucléation de bulles (J), qui peut être écrite comme :

$$\Delta G = \frac{16\pi\gamma_{pb}^3}{3(P^* - P_{syst})^2} \quad (2)$$

Avec

γ_{pb} la tension de surface à l'interface gaz – polymère (N/m), P^* la pression à l'intérieur d'une bulle nucléée et P_{syst} la pression du système gaz/polymère. (Pa)

Ainsi, pour une chute de pression donnée, le plus grand nombre de bulles peut être formé si la pression chute instantanément. Par exemple, dans le cadre du moussage physique de polystyrène choc HIPS avec du CO_2 (Park et al., 1995), les densités de bulles obtenues avec les taux de chute de pression correspondants sont répertoriés dans le Tableau 1-3. Kim et al. (2008) ont également montré une relation entre le taux de chute de pression et le moussage pour un système polyéthylène et azodicarbonamide. Cependant, l'effet du taux de chute de pression sur la densité de bulles est moins marqué dans le cas du moussage à base de diazote que dans le cas de dioxyde de carbone (Lee & Park, 2006; Park & Cheung, 1997).

Tableau 1-3: Densité de bulles obtenues pour différents taux de chute de pression (HIPS et CO_2) (Park et al., 1995)

Filière	***Taux de chute de pression***	***Densité de bulles***
#1	0.076 GPa/s	$1x10^8$ bulles/cm^3
#2	0.420 GPa/s	$1x10^9$ bulles/cm^3
#3	3.500 GPa/s	$7x10^9$ bulles/cm^3

D'autre part, il a été montré que la variation de la pression dans la filière, qu'elle soit due à une variation de température ou de géométrie, a peu d'impact sur la densité de bulles. La quantité d'agent gonflant dissout est par contre un paramètre faisant varier de manière importante la densité de bulles dans l'extrudat. Son effet est d'autant plus important que le taux de chute de pression dans la filière est faible. (Xu et al., 2003).

Il a été montré que le taux de cisaillement a un impact plus important encore que le taux de chute de pression sur la nucléation de bulles, cet effet est particulièrement observé lorsque la quantité de gaz dissout dans le polymère est faible. Ainsi, l'application d'une contrainte de cisaillement permet de réduire la quantité de gaz nécessaire à la nucléation (Chen et al., 2001; Lee, 2000).

La théorie classique de nucléation n'est apparemment pas adaptée pour prédire l'effet de la pression de saturation dans tous les cas. En effet, dans le cas de moussage physique de PET par le CO_2 il est montré que $\log \dot{N} \propto \Delta P$ (Baldwin et al., 1996b). De plus, les taux de nucléation rapportés dans la littérature sont supérieurs à ceux calculés par cette théorie selon Eq.1, ce mécanisme n'est donc pas le seul impliqué dans la nucléation (Leung, 2009).

- Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène a lieu à l'interface entre deux phases. La présence d'une seconde phase, sous forme de cristaux, d'impuretés ou de particules ajoutées au polymère implique un besoin énergétique moindre pour la nucléation d'une bulle, tel que le montre la Fig. 1-6.

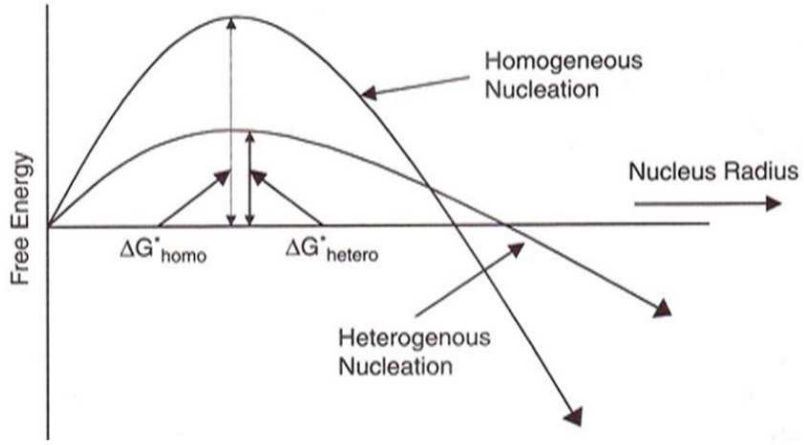


Figure 1-6: Énergie nécessaire pour la nucléation de bulles $\Delta G_{hétéro} < \Delta G_{homo}$ (Lee & Natarajan, 2004)

Cette théorie explique donc l'intérêt de l'utilisation d'agents de nucléation (cf. partie 1.3.7). Pour les polymères semi-cristallins, les sites de cristallisation sont des sites potentiels pour la nucléation (Baldwin et al., 1996b). Cependant, pour avoir un bon mélange et une bonne qualité de mousse la température de mise en œuvre doit être largement au-delà de la température de fusion. Ainsi, aucun site de cristallisation n'est censé se trouver dans le système au moment de la

nucléation, et l'utilisation d'un agent de nucléation physique est recommandée pour cet usage (Lee, 2000).

De la même manière que pour la théorie de nucléation homogène, les résultats expérimentaux ne sont pas en adéquation avec la théorie de nucléation hétérogène. Finalement, la théorie de nucléation pseudo-classique consiste en de la nucléation homogène et hétérogène à partir de microbulles et de microvides présents dans le mélange de polymère fondu, ainsi qu'à la surface de l'équipement de mise en œuvre et sur les particules en suspension dans le polymère fondu. (Leung, 2009)

1.2.2 Croissance

Après leur nucléation, les bulles grossissent tant que du gaz est présent dans le polymère avoisinant et peut diffuser dans les bulles tel que représenté à la Fig.1-7. Cette croissance continue jusqu'à ce que la bulle se stabilise ou rompe. La bulle est stabilisée et la croissance est limitée par le refroidissement de l'extrudat, en effet la pression et la diffusivité du gaz dissous diminuent à mesure que le gaz diffuse et se refroidit (Lee, 2000). De plus, la viscosité du polymère augmente lors du refroidissement et limite également l'expansion de la mousse. Une résistance importante du polymère fondu implique une faible vitesse de croissance des bulles. Si le polymère présente un comportement de durcissement à l'élongation, la croissance et la coalescence des bulles est mieux contrôlée (cf. partie 1.3.3). La croissance des bulles est un phénomène complexe et difficile à expliquer, elle est également contrôlée par le temps alloué, la température du fondu, l'état de supersaturation du gaz dissous, la pression hydrostatique, la contrainte appliquée sur la matrice polymère ainsi que les propriétés viscoélastiques de la solution gaz/polymère.

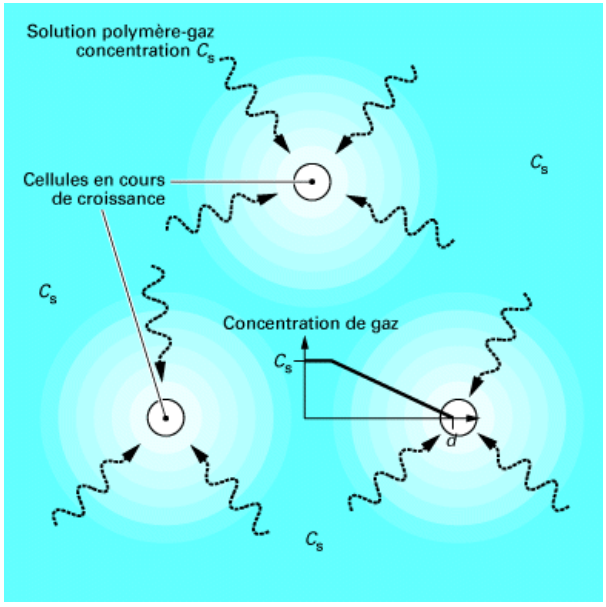


Figure 1-7: Mécanisme de diffusion du gaz dans les nuclei (Rudi & Francis, 2014)

1.2.3 Stabilisation et vieillissement

Après leur nucléation et la croissance des bulles, le défi est de les stabiliser en évitant leur détérioration. Les différents mécanismes de dégradation de la structure sont le coarsening, et la coalescence (ou fusion).

Le système gaz / polymère est plus stable s'il consiste en peu de bulles de taille importante plutôt que de nombreuses bulles de petites tailles. En effet, pour une même quantité de gaz dissous, la concentration de gaz dans une petite bulle est supérieure à celle dans une grosse bulle. Cette différence entraîne le gaz des petites bulles vers les bulles plus grosses. Ainsi les bulles de petite taille se réduisent puis disparaissent alors que les bulles plus grosses s'agrandissent encore davantage. C'est le mécanisme de *coarsening*, littéralement 'rendre grossier'. La détérioration de la densité de bulles due au coarsening est relativement faible en extrusion car le temps de résidence de la bulle dans la filière après nucléation est court (Xu et al., 2003)

Après que les bulles ont été créées et ont grandi, la morphologie de la mousse est stabilisée en même temps que le polymère se fige par refroidissement. Une cause importante de la morphologie médiocre des mousses est la fusion ou coalescence des bulles, qui est causée par

la rupture de la paroi d'une bulle, trop fine et trop peu résistante. Cette fusion est prévenue par un refroidissement très rapide après la sortie de filière. La stratégie consistant à utiliser une température de filière plus faible se révèle peu efficace car la distribution de température devient non uniforme dans le polymère fondu – température plus faible en surface qu'au cœur. Il convient de refroidir le polymère plus tôt, avant qu'il n'entre dans la filière (Behravesh et al., 1998). L'utilisation de polymères branchés présentant un comportement de durcissement à l'élongation peut également limiter ce phénomène (Cf. partie 1.3.3)

1.3 Conception du procédé d'extrusion de mousses et paramètres influents

Cette partie présente les stratégies pour la conception du procédé d'extrusion de mousse en matière d'instrumentation, de choix des paramètres d'extrusion et de choix des matériaux.

1.3.1 Choix de vis et profil de température

Dans le cas où des débits importants sont nécessaires, l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis est recommandée. Cependant, dans la plupart des procédés une extrudeuse monovis est adaptée. (Berghaus & Wirtz, 1999). Les conditions d'opération discutées dans la partie suivante vont concerner uniquement une extrudeuse monovis, puisque c'est l'instrumentation utilisée au cours du projet. Pour une première approche, les paramètres de mise en œuvre doivent être déterminés considérant le polymère vierge.

Afin d'obtenir de bons résultats, la vis doit permettre un mélange homogène et un contrôle efficace de la température. L'extrudeuse doit posséder un système de refroidissement de la trémie afin d'éviter la fusion et le blocage du polymère à l'entrée de la vis. Dans la zone d'alimentation, la température doit être maintenue relativement basse afin d'éviter une décomposition prématurée de l'agent gonflant, ce qui provoquerait une diminution de la réduction de densité finale (Lee, 2000). D'autre part, une température excessivement basse résulterait en un mélange moins efficace et une mauvaise qualité de l'extrudat. La meilleure approche pour déterminer les paramètres d'extrusion est tout d'abord de fixer une température assez faible dans la zone d'alimentation et de contrôler la qualité de l'extrudat, la stabilité de pression et la qualité de mousse. Si la température de la première zone est trop basse, la température de la zone 2 peut être augmentée afin d'améliorer la fusion et le mélange puisqu'il est important d'atteindre la température de décomposition de l'agent gonflant avant la zone de

pompage pour avoir une dispersion homogène des gaz dissous. Pour les zones de la vis suivantes, il est recommandé de fixer un profil de température décroissant. En effet, une fusion précoce permet un bon mélange, et des températures plus faibles dans les zones avals augmente la viscosité du mélange, ce qui augmente le cisaillement et par conséquent améliore le mélange et l'homogénéité. Si les zones 1 et 2 de la vis sont trop chaudes, les températures des zones en aval peuvent être réduites afin d'éviter une température du fondu trop haute au moment d'entrer dans la filière. En effet, de forts gradients de température peuvent provoquer la formation de zones trop moussées ou trop peu moussées. Une température trop élevée entraîne un moussage trop important, ce qui mène à la rupture de la paroi des bulles et l'effondrement de ces dernières. Au contraire, une température trop faible limite la croissance des bulles et la densité de la mousse peut s'avérer trop élevée. L'utilisation d'un élément de mélange peut aider à l'obtention d'une distribution uniforme des gaz et de la température et permettre la mise en forme d'une mousse de meilleure qualité. En effet, une mauvaise distribution de l'agent gonflant résulte en une mousse présentant une densité élevée de bulles dans les zones où la concentration de gaz est élevée, et une faible densité voire une absence de moussage lorsque peu de gaz est dissous (Lee, 2000)

Un débit important réduit les chances d'observer un moussage prématuré dans la filière, alors qu'à faible débit les bulles commencent à croître immédiatement à la sortie de la filière, ce qui résulte en une mousse contenant de grosses bulles. Il faut cependant éviter d'utiliser une vitesse d'extrusion très élevée car cela diminue la qualité de la mousse en créant des instabilités de flux (Han et al., 1976)

1.3.2 Choix de filière

Dans le procédé d'extrusion de mousse, la filière a trois rôles majeurs. Premièrement, elle donne sa forme à l'extrudat, en termes de dimensions. Deuxièmement, elle doit générer des conditions de pression adaptées afin de permettre l'extrusion d'un produit homogène, à un débit uniforme et adapté : une pression excessive dans la filière peut provoquer un important gonflement en sortie de filière et rendre le procédé difficile à contrôler. Au contraire, une pression trop faible donne de mauvaises propriétés physiques au polymère ainsi qu'une surface inhomogène. Troisièmement, la filière doit générer un gradient de pression suffisamment grand afin d'éviter un moussage prématuré. En effet, la nucléation de bulles intervient dès que la pression dans le polymère descend en dessous de la pression de vapeur saturante du gaz dans le

polymère (cf. section 1.2.1), ainsi il faut maintenir la pression au-dessus de cette valeur critique à l'intérieur de la filière.

Au cours du projet, différentes filières sont utilisées, produisant différentes formes d'extrudats. Il y a une différence entre la mise en œuvre de mousses sous la forme de filaments, de films ou de feuilles car le rapport de surface par rapport au volume de l'extrudat et différents selon les cas. Ainsi, davantage de gaz peut s'échapper par la surface d'une feuille que d'un filament. Il est donc plus délicat d'obtenir une mousse de faible densité en réalisant une feuille qu'un filament (Lee et al., 2006).

1.3.3 Considérations rhéologiques

Les propriétés importantes d'un polymère en regard avec la production de mousse sont :

- La compatibilité avec le gaz / l'agent gonflant
- Ses conditions de mise en œuvre
- Sa capacité à résister au moussage

Cette dernière, ainsi que les conditions de mise en œuvre, sont liées à la rhéologie du polymère. La rhéologie est l'étude de l'écoulement des fluides. La sollicitation appliquée au fluide à caractériser peut être en cisaillement ou en élongation. La réponse du fluide à la sollicitation dépend de la forme, de la vitesse et de l'intensité de la sollicitation mais surtout des caractéristiques du fluide. La rhéologie du polymère est une caractéristique importante pour la conception du procédé de gonflage de gaines, comme de production de mousse, car le « melt strength » détermine les conditions de mise en œuvre, la capacité de la résine à être mise en forme par extrusion, sa résistance à l'élongation qui est primordiale dans le gonflage de gaines et dans le mécanisme de croissance des bulles. L'importance de la rhéologie pour la conception du procédé de moussage est représentée dans la Fig.1-8.

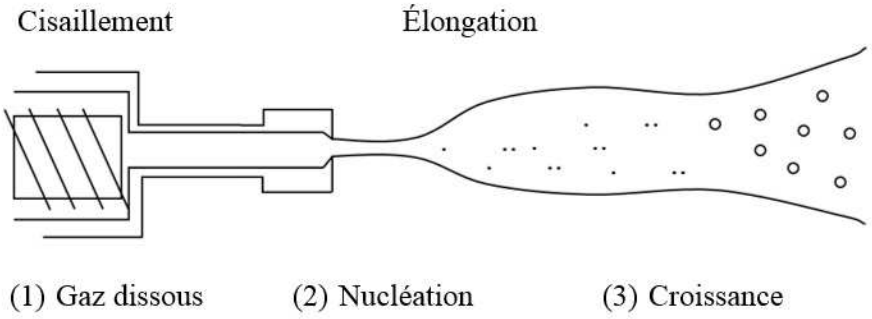


Figure 1-8 : Importance de la rhéologie pour l'extrusion de mousses.

- Rhéologie en cisaillement (Morrison, 2001)

En cisaillement simple, la viscosité est définie par le rapport de la contrainte τ_{21} (réponse du fluide) sur le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ appliqué au fluide.

$$\eta \equiv \frac{-\tau_{21}}{\dot{\gamma}} \qquad (1)$$

Dans le cas de fluides Newtoniens, la loi de comportement du fluide est linéaire, avec $\eta = \mu$, μ qui représente la viscosité newtonienne du fluide,valeur constante. Dans le cas de fluides non-newtoniens, la viscosité est une fonction non linéaire, dépendante du taux de cisaillement. La plupart des polymères peuvent être modélisés avec le modèle de Carreau-Yasuda, c'est un modèle à 5 paramètres intégrant un plateau Newtonien et une zone de rhéofluidifiance en loi puissance (Morrison, 2001). La Fig.1-9 est une représentation du comportement rhéologique d'un fluide de Carreau-Yasuda.

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (\dot{\gamma}\lambda)^a]^{\frac{n-1}{a}} \qquad (2)$$

où η_∞ est la viscosité limite à haut taux de cisaillement et η_0 la viscosité initiale (cisaillement nul), $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, λ constante de temps du fluide, n le paramètre de loi de puissance et a un paramètre relié à la transition du plateau newtonien à la zone de rhéofluidifiance

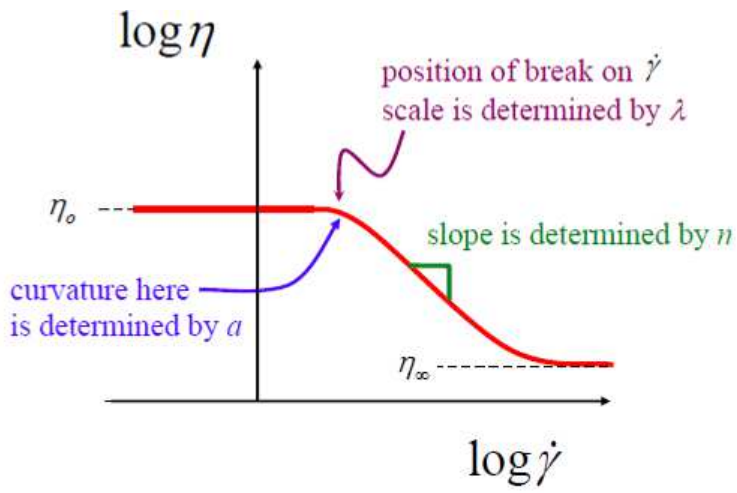


Figure 1-9: Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un fluide de Carreau-Yasuda (Morrison, 2001)

Un modèle plus simple, permettant de modéliser la plupart des polymères dans leur zone de rhéofluidifiance et le modèle loi de puissance. Ce modèle ne présente ni une viscosité initiale, ni une viscosité limite. La viscosité s'écrit d'après l'équation (3)

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \qquad (3)$$

En dynamique, (SAOS - small amplitude osciallatory shear) la déformation imposée est sinusoïdale $\dot{\gamma}_0 cos\omega t$ et la loi de comportement des fluides peut s'écrire

$$\frac{-\tau_{21}(t,\gamma_0)}{\gamma_0} \equiv G' sin\omega t + G'' cos\omega t \quad (3)$$

Les modules de perte et de conservation sont définis par :

$$G''(\omega) \equiv \frac{\tau_0}{\gamma_0} sin\delta \quad (4)$$

$$G'(\omega) \equiv \frac{\tau_0}{\gamma_0} cos\delta \quad (5)$$

où δ étant la différence de phase entre la contrainte et la déformation.

Pour un fluide viscoélastique, lorsque le module de perte est supérieur au module de conservation, le fluide présente un comportement dominé par les forces visqueuses, il est dans sa zone dite caoutchoutique. Au contraire, lorsque le module de conservation est supérieur au module de perte, le comportement est dominé par les forces élastiques et le polymère est à l'état dit vitreux.

- Rhéologie dans les mécanismes de production de mousses

La dilution d'un agent gonflant dans le polymère cause un effet plastifiant, ce qui réduit la viscosité du mélange. Dans le cas d'azodicarbonamide mélangé dans un polyéthylène, l'ajout de 0.5wt% d'agent gonflant réduit la viscosité de polymère de 20% (Han et al., 1976). Il a été montré que cet effet plastifiant se montre moins important à mesure que la température du mélange augmente, l'effet de la température sur la viscosité devenant prédominant. Pour les polymères semi-cristallins comme le polyéthylène, la présence d'agent gonflant diminue également la température de fusion du polymère.

La rhéologie en cisaillement du système bi-phasique - bulles de gaz dans polymère - a peu d'importante, car au moment du moussage le polymère est supposé être déjà sorti de la filière, il n'y a donc plus de cisaillement appliqué (Lee, 2000). De plus, la formation de bulles affecte les contraintes de cisaillement et les données recueillies lors d'une mesure rhéologique sont difficilement exploitables.

Gendron et Vachon (2003) ont publié un diagramme présentant une fenêtre rhéologique optimale en terme de viscosité complexe et de $\tan\delta$ pour la fabrication de mousse (Gendron & Vachon, 2003). Par ailleurs, Abe et Yamaguchi (2001) ont montré que plus le module élastique est élevé plus l'expansion de la mousse est faible. Un polymère présentant une viscosité élevée va donner une densité de bulles plus élevée, cela peut être dû à la limitation de la coalescence des bulles à cause d'un « melt strength » élevé, ou à l'augmentation de la pression dans la filière à cause d'une viscosité du mélange plus élevé (Park et al., 2005).

- Rhéologie élongationnelle

La croissance des bulles est un phénomène impliquant un écoulement élongationnel, étant donné que la croissance d'une bulle correspond à l'étirement biaxial de ses parois. La concentration en gaz dans la matrice chute rapidement à zéro puisque le gaz diffuse vers les bulles formées. Ainsi, c'est la rhéologie élongationnelle de la résine qui doit être étudiée en particulier.

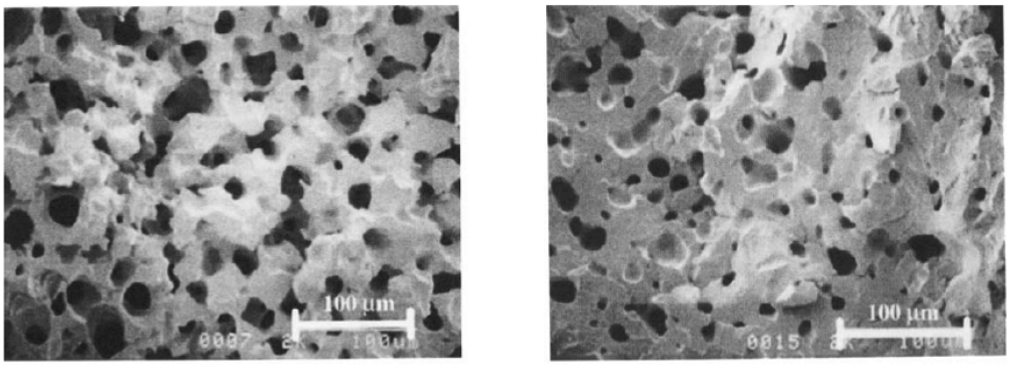
En élongation, taux d'élongation appliqué au fluide s'écrit $\dot{\varepsilon}(t)$. L'élongation peut être uniaxiale, biaxiale ou planaire. La croissance des bulles consiste en une élongation biaxiale avec le profil de vitesses décrit dans l'équation (4).

$$\underline{v} = \begin{pmatrix} -\frac{\dot{\varepsilon}(t)}{2}x_1 \\ -\frac{\dot{\varepsilon}(t)}{2}x_2 \\ \dot{\varepsilon}(t)x_3 \end{pmatrix}, \dot{\varepsilon}(t) < 0 \qquad (4)$$

Le durcissement à l'élongation - strain hardening - est le phénomène observé lorsque la viscosité élongationnelle augmente rapidement au-dessus de la courbe linéaire de viscoélasticité à des taux de déformation importants. Ce phénomène augmente la capacité du polymère à empêcher la fusion de bulles en croissance, et joue un rôle important dans la stabilisation de la structure de la mousse. Le durcissement à l'élongation est dû au fait que les chaînes de polymères

ne peuvent se désenchevêtrer suffisamment rapidement pour suivre la déformation exponentielle due à l'étirement biaxial. (Morrison, 2001)

Les polyoléfines linéaires ont de faibles propriétés rhéologiques élongationnelles, mais l'ajout de 2% en masse de polyéthylène basse densité LDPE ou de polyéthylène linéaire de basse densité LLDPE peut créer du durcissement à l'élongation et une amélioration de la stabilité des bulles. Des mélanges de LLDPE et HDPE avec une distribution de poids moléculaires bimodale sont également appropriés pour le moussage (Lee, 2000). De la même manière, Naguib et al. (2002) ainsi que Park et Cheung (1997) ont montré que l'utilisation d'un polypropylène branché permet d'obtenir moins de coalescence comme visible à la Fig.1-10, et une expansion de mousse plus importante. Il a été conclu que le durcissement à l'élongation du polypropylène branché peut prévenir la fusion des bulles et retarder la perte de gaz dans l'environnement



(a) (b)

Figure 1-10: Morphologie de mousses extrudées. (a) PP linéaire, (b) PP branché (Park & Cheung, 1997)

1.3.4 Choix de résines

Le choix de la résine pour la production de mousse de qualité est primordial; il est notamment important que le polymère présente une bonne résistance à l'état fondu – *melt strength*. Les résines les plus couramment utilisées dans la littérature sont le polystyrène PS et le polypropylène PP (Berghaus & Wirtz, 1999). Dans le cadre de ce projet, la résine utilisée est un polyéthylène de moyenne densité MDPE, il s'agit de la résine actuellement utilisée par Solmax, et pour des raisons de certification de la résine pour l'application à une géomembrane, il n'est pas

souhaité de la modifier. Pourtant, il a été montré que les polymères semi-cristallins sont plus difficiles à mettre en œuvre que les polymères amorphes et leurs conditions de mise en œuvre sont différentes (Baldwin et al., 1996b). Abe et Yamaguchi (2001) ont montré que pour les polymères semi-cristallins il est avantageux d'avoir une température de cristallisation élevée car une cristallisation rapide limite l'affaissement de la mousse. L'utilisation de polymères branchés, qui présentent un comportement de durcissement à l'élongation - *strain hardening* - rend le moussage plus facile et permet l'obtention d'une meilleure morphologie. D'autre part, l'ajout d'un polymère amorphe dans une matrice semi-cristalline favorise le moussage, dans le cas de « batch foaming » (Doroudiani, 1996). L'ajout de polyéthylène de basse densité branché tel LPDE améliore les propriétés de moussage du HDPE par l'azodicarbonamide en extrusion (Kim et al., 2008).

Notons que peu de documentation est disponible sur le moussage chimique du PE, ce qui rend cette étude innovante.

1.3.5 Mélanges de polymères

Comme expliqué dans la section 1.3.3, la viscosité élongationnelle du polymère est une caractéristique importante pour obtenir une bonne morphologie de mousse. L'ajout de polymères branchés a donc fait l'objet de plusieurs études. Ainsi, l'ajout de polypropylène branché dans le cadre du moussage d'une matrice PP avec de l'azodicarbonamide comme agent gonflant permet d'obtenir une mousse plus homogène (Münstedt et al., 2006). Naguib et al (2002) ont également montré l'intérêt d'utiliser un PP branché pour prévenir la coalescence des bulles (Naguib et al., 2002). De même, dans le cas de moulage par injection, Guo et al. (2007) ont montré que l'utilisation d'un PP branché de haute viscosité permet d'augmenter la densité de bulles de mousses obtenues. Étant donné qu'il y a peu de documentation disponible sur le moussage du PE, il n'y a pas d'étude proposant un mélange de polymère permettant d'obtenir une haute densité de bulles, mais il semble pertinent de tester le moussage du MDPE avec l'ajout de LDPE branché.

1.3.6 Agents gonflants

L'agent gonflant est le gaz qui après dissolution puis dé-solubilisation dans le polymère, permet la formation de bulles. Dans le cas du moussage chimique, il résulte de la réaction de décomposition de la matière que l'on appelle également agent gonflant chimique. Les agents

gonflants chimiques sont principalement proposés sous forme de poudres. Certains sont commercialisés sous forme de « masterbatch », moins salissants, plus faciles à intégrer dans un procédé d'extrusion classique et plus faciles à quantifier mais plus chers. Dans le cas du moussage physique, le gaz est injecté directement dans le polymère fondu. Par le passé, les agents gonflants physiques utilisés étaient des CFC et HCFC – chlorofluorocarbone et hydrochlorofluorocarbone – mais il est désormais interdit de les utiliser pour des considérations environnementales. Leur solubilité et diffusivité dans les polymères sont bien supérieurs à celles des gaz actuellement utilisés, ce qui permettait un moussage plus efficace et fait aujourd'hui du moussage des polymères un défi technique plus important (Leung, 2009). Les agents gonflants physiques les plus répandus actuellement pour le moussage de polyoléfines sont le dioxyde de carbone et le diazote. Ce sont également les gaz libérés lors de la réaction de décomposition des agents gonflants chimiques les plus courants. Avec l'utilisation de N_2 comme agent gonflant, il y a moins de rétrécissement de la mousse car le N_2 est le composant principal de l'air ambiant, ainsi la diffusion d'air à l'intérieur de la mousse est proche de celle vers l'extérieur, à la différence du moussage avec du CO_2 comme agent gonflant (Kim et al., 2010).

La solubilité d'un gaz s'exprime selon la relation suivante

$$S = H.P \tag{5}$$

avec S la solubilité, H la constante de Henry et P la pression.

La constante de Henry est différente pour chaque polymère. Dans le cas du polyéthylène,

$H_{N_2} = 0.111\ \mathrm{cm^3/g.m.atm}$

$H_{CO_2} = 0.275\ \mathrm{cm^3/g.m.atm}$

Ainsi, le CO_2 est plus soluble, donc une pression moindre est nécessaire pour le dissoudre. D'autre part le N_2 est dé-solubilisé plus rapidement, ce qui donne un moussage plus efficace, mais plus difficile à contrôler (Lee, 2000). Selon les polymères utilisés pour le moussage, les agents gonflants qui se décomposent majoritairement en CO_2 donnent des mousses de densité plus faible, avec des bulles plus fines qu'avec l'utilisation de N_2

La réaction de décomposition des agents gonflants chimiques peut être endothermique ou exothermique. Un agent gonflant endothermique nécessite un apport de chaleur additionnel pour sa décomposition complète, ce qui implique une gamme de température ainsi qu'une distribution des vitesses de réaction plus larges. Les procédés de moussage utilisant ce type d'agents gonflants sont plus faciles à contrôler et donnent lieu à des structures présentant des bulles plus petites (Markarian, 2006). Au contraire, un agent gonflant exothermique présente une décomposition plus rapide et une gamme de température plus restreinte. L'agent gonflant chimique doit être choisi afin que sa température de décomposition se situe dans la plage de mise en forme du polymère. Si la température de décomposition de l'agent gonflant est trop basse, une décomposition prématurée peut avoir lieu dans la vis, ce qui donne lieu à une perte de gaz. Si la température de décomposition est trop élevée, il risque de ne pas y avoir de décomposition avant la sortie de filière. L'azodicarbonamide est l'agent moussant chimique le plus utilisé pour le moussage de polyoléfines, il représente 88% du volume mondial des agents gonflants produits dans le monde. Sa réaction de décomposition est exothermique et génère majoritairement du diazote (Markarian, 2006). Outre sa disponibilité, son faible prix en fait un choix privilégié. De plus, sa plage de température de décomposition correspond à la plage de mise en œuvre du MDPE, la quantité de gaz générée est suffisamment élevée et son gaz principal de décomposition, le diazote, est neutre et ne dégradera pas la matrice polymère. Le Tableau 1-4 présente une liste des agents gonflants disponibles sur le marché.

Tableau 1-4: Agents gonflants chimiques disponibles sur le marché (Lee, 2000)

Nom commun	***Appellation chimique***	***Réaction Endo/Exo***	***Température de décomposition (°C)***	***Gaz généré (cc/gm)***	***Principal gaz de décomposition***
Citric acid/Sodium bicarbonate	----------	Endo	160-210	120	CO_2
ADCA	Azodicabonamide	Exo	205-215	220	N_2
OBSH	p,p-oxybis(benzene) sulfonyl hydrazide	Exo	158-160	125	N_2
TSH	p-toluene sulfonyl hydrazide	Exo	110-120	115	N_2
TSS	p-Toluene solfonyl semicarbazide	Exo	228-235	140	N_2
DNPT	Dinitrospoenta-methylenetetramine	Exo	190	190	N_2
5PT	5-Phenyltetrazole	Exo	240-250	220	N_2
SBH	Sodium borohydride	Endo	*	2000	H_2

*SBH est activé en présence d'eau

1.3.7 Agents de nucléation

Des agents de nucléation peuvent être ajoutés à la matrice polymère afin d'améliorer la nucléation de bulles en augmentant la nucléation dite hétérogène et d'obtenir davantage de bulles de taille réduite. Il peut s'agir de charges inorganiques, de phases organiques (élastomères) et même de nanoparticules (nanoargiles, nanotubes de carbone). Les agents de nucléation

couramment utilisés sont le stéarate de calcium, le silicate de magnésium, le stéarate de zinc, le talc, le benzoate de sodium, les acides stéariques, les produits silicates, le carbonate de calcium, des particules de caoutchouc, le mélange d'acide citrique et de bicarbonate de sodium (Aseeva, 2004). Dans le cas de moussage physique de polypropylène, pour un taux de chute de pression rapide, une très importante augmentation du nombre de bulles est observée avec l'ajout de seulement 1% en masse de talc, comme visible à la Fig. 1-11 (Kim et al., 2010). Cette même étude souligne une différence importante entre le moussage avec l'utilisation de CO_2 ou de N_2 comme agent gonflant. Avec le diazote le taux de chute de pression ne joue pas un rôle majeur dans la nucléation de nombreuses bulles : à un taux de chute de pression rapide (800 MPa/s), le talc agit toujours comme agent de nucléation alors que ce n'est pas le cas avec le dioxyde de carbone, où le taux de chute de pression est prépondérant. Ces observations avaient précédemment été faites par Lee et Park (2006), qui ont également montré qu'à mesure que la quantité de talc augmente, la sensibilité de la densité de bulles au taux de chute de pression diminue, pour le moussage physique de polyéthylène par le diazote. Jusqu'à 10% en masse de talc, la nucléation est augmentée quel que soit l'agent gonflant utilisé. Au-delà de cette quantité, il n'y a pas d'amélioration dans la nucléation de bulles et cela peut être expliqué par le fait qu'une concentration trop importante ne permet pas une bonne dispersion et mène à la formation d'agglomérats ce qui n'augmente pas le nombre de sites de nucléation. Lee et Park (2006) ont montré que dans le cas où la quantité de gaz dissout est faible, l'ajout de talc affecte la densité de bulles de manière linéaire. Alors que pour une quantité de gaz plus importante – entre 0.10 et 0.15 % en masse de N_2 – la nucléation augmente drastiquement dès l'ajout de seulement 1 % en masse de talc (Lee & Park, 2006). L'utilisation de talc comme agent de nucléation pour le moussage physique de LDPE par *n*-butane a été étudiée par Wang, Lee et Park (2011) qui ont observé une augmentation de la densité de bulles dans l'extrudat avec l'ajout de 0.8 à 2.4% en masse de talc.

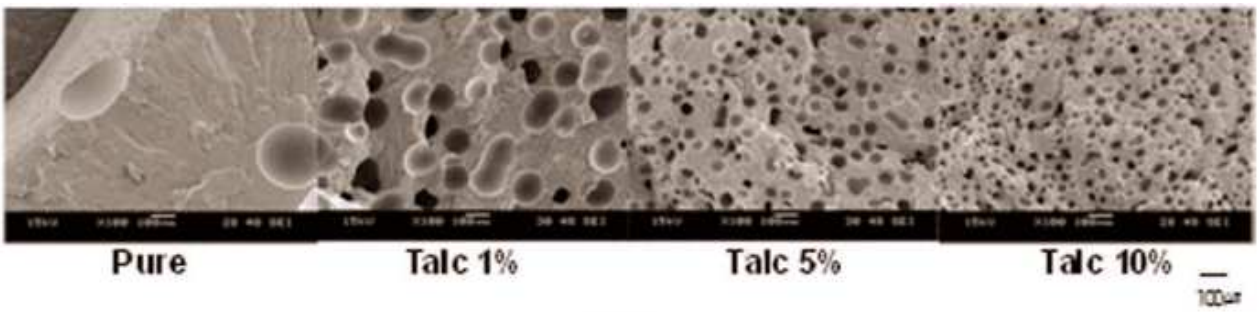


Figure 1-11: Morphologie de mousse PP avec l'ajout de talc (Kim et al., 2010).

L'ajout de noir de carbone permet également d'augmenter la densité de bulles de $2.0x10^5$ à $3.5x10^5$ dans le cas du moussage chimique de caoutchouc de polyéthylène chloré (CPE) avec de l'azodicarbonamide (Zhang et al., 2010). Des nanoargiles ont déjà été utilisées comme agent de nucléation, et les mousses obtenues présentent une structure plus uniforme avec une densité élevée de bulles de petite taille (Guo et al., 2007). Huang et Wang (2007) ont montré que l'ajout de 5% en masse de nanoargiles dispersées de manière homogène permet l'obtention d'une bonne morphologie de mousse, avec une densité élevée de petites bulles de taille homogène. Au-delà de 5% en masse la structure devient inhomogène, ce qui est attribué à une mauvaise dispersion des nanoparticles.

La taille des particules joue un rôle dans la nucléation de nombreuses bulles, selon la pression de saturation appliquée lors du moussage. Dans le cas de hautes pressions de saturation (2000 PSI, 13.8 MPa), un agent de nucléation présentant des particules les plus fines – de l'ordre de 0.07 µm – permet une augmentation importante du nombre de bulles créées. Au contraire, dans le cas de pression plus faibles (1000 PSI, 6.9 MPa), des particules plus grossières – de l'ordre de 3.5 µm – sont plus efficaces pour l'augmentation du nombre de bulles créées (Chen et al., 2002).

Il faut noter que ces observations sont faites dans le cas de moussage physique. Pour le moussage chimique, il n'y a pas de documentation permettant de montrer l'efficacité d'un agent de nucléation sur la densité des bulles.

1.4 Le soufflage de gaines

Le polyéthylène représente 90% de la production de films soufflés, c'est un polymère pour lequel le procédé de soufflage de films est mûr.

Le soufflage de gaines, avec l'extrusion de film à plat – cast film – est un procédé permettant la mise en œuvre de films. Il s'agit d'un procédé d'extrusion pour lequel la filière est annulaire et permet donc la formation d'une gaine, qui est ensuite découpée afin de former un film. Le polymère fondu est entraîné à la sortie de la filière par des rouleaux pinceurs, une bulle est formée entre la sortie de filière et les rouleaux par l'apport d'une quantité d'air au début de l'extrusion. Un anneau de refroidissement projetant de l'air permet le figeage du polymère, lorsque le polymère est entièrement solidifié il n'est plus déformé, ni par le tirage des rouleaux, ni par le gonflement de la bulle. Plus le débit de refroidissement est important plus la bulle est refroidie rapidement et plus sont diamètre final est atteint tôt. Au contraire, un débit de refroidissement faible implique un temps plus important pour atteindre la solidification du polymère. Donc La bulle reste mince plus longtemps et s'élargit plus haut : on observe un « goulot de bouteille » en sortie de filière. Ce phénomène est illustré dans la Fig.1-4. Dans des conditions optimales de mise en œuvre, la bulle ne doit pas se solidifier trop vite afin d'éviter qu'elle ne colle à la filière. D'autre part, elle doit se solidifier suffisamment rapidement afin de conserver sa stabilité; plus la solidification de la bulle est tardive, plus la bulle est soumise aux courants d'air et autres perturbations qu'il peut y avoir dans l'environnement. Dans le cas d'extrusion-soufflage de film moussé, le refroidissement est encore plus important car il évite une croissance trop importante des bulles et permet de maintenir une petite taille des bulles, avec une distribution des tailles homogène. La vitesse de la vis et la vitesse de tirage des rouleaux jouent également un rôle dans la stabilité de la bulle car ils déterminent sont épaisseur. Or un film trop épais aura tendance à fluer et à s'effondrer sur lui-même, tandis qu'il film trop fin risque de se crever au cours de la mise en œuvre.

L'étirement biaxial subit par le polymère lui confère de bonnes propriétés mécaniques. L'étirement longitudinal est induit par les rouleaux pinceurs et est déterminé par le taux d'étirage TUR *take up ratio.* Le taux de gonflement BUR *blow up ratio* définit l'étirement transversal induit par le gonflement de la bulle. Le calcul de ces ratios se fait selon les équations (6) et (7).

$$BUR = \frac{diamètre\ bulle}{Diamètre\ de\ filière} \quad (6)$$

$$\mathrm{TUR} = \frac{Vitesse\ de\ rouleau}{Vitesse\ sortie\ filière} = \frac{épaisseur\ d'entrefer}{épaisseur\ du\ film * BUR} \quad (7)$$

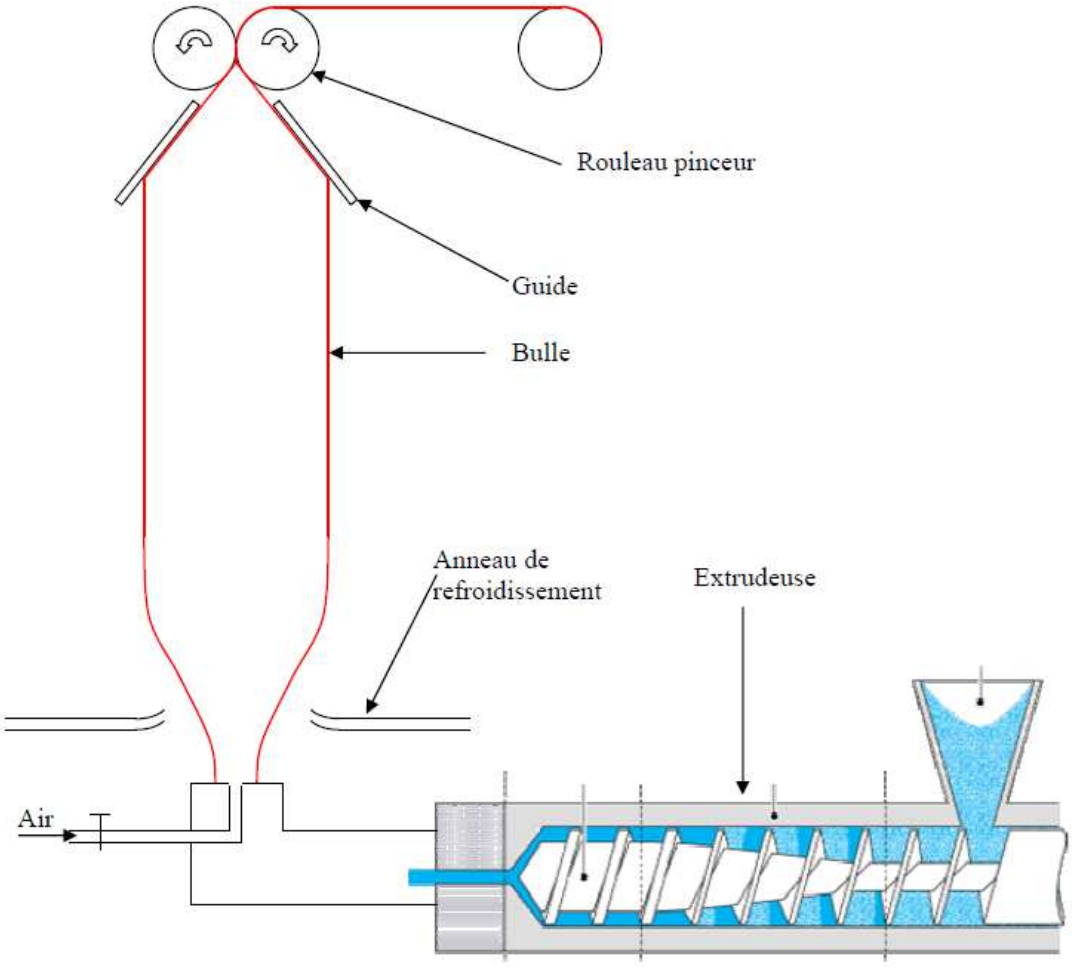


Figure 1-12: Schéma du procédé de soufflage de films.

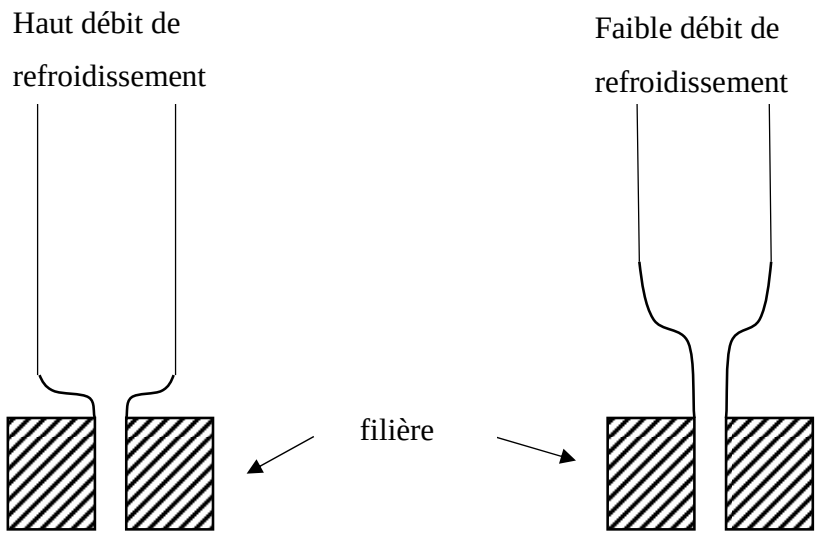


Figure 1-13: Influence du débit de refroidissement sur la formation de la bulle.

1.5 Calcul du taux de chute de pression dans une filière

Même s'il n'y a pas de consensus dans la littérature, la relation entre le taux de chute de pression dans la filière et le taux de nucléation a été montrée pour certains couples polymère / agent gonflant. La détermination théorique du taux de chute de pression fait l'objet de la partie suivante. (Bird, 1977; Cantor et al., 1958; Lacroix et al., 1999; Park et al., 1995; Tadmor, 2006; Xu et al., 2003)

1.5.1 Filière annulaire

La filière utilisée pour le soufflage de films est représentée à la Fig.1-14. Le polymère est dirigé vers un canal annulaire à section variable. Le calcul du taux de chute de pression dans la filière peut être effectué en divisant la filière en tranches, comme représenté à la Fig.1-15.

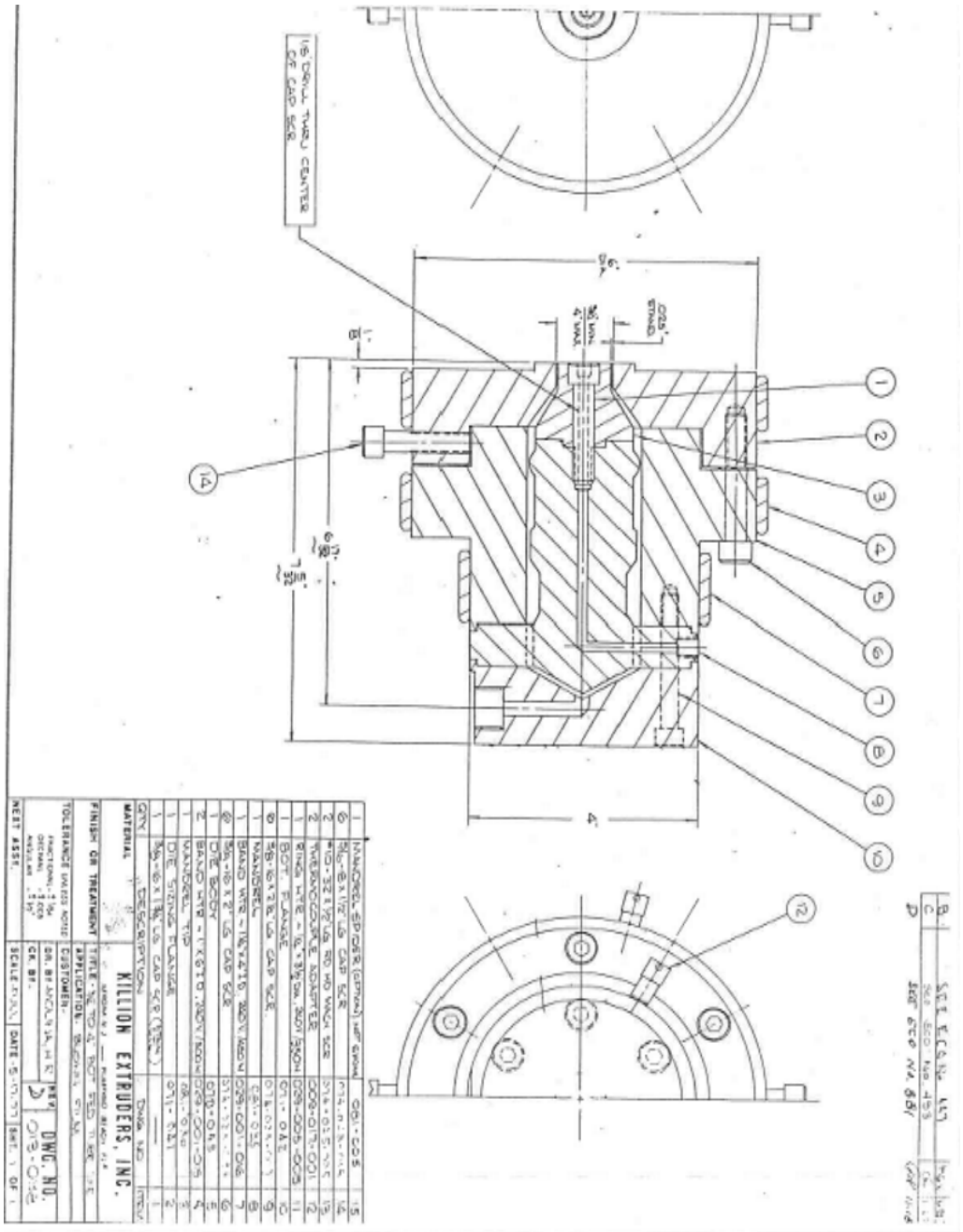


Figure 1-14 : Plan de coupe de la filière de soufflage de gaines.

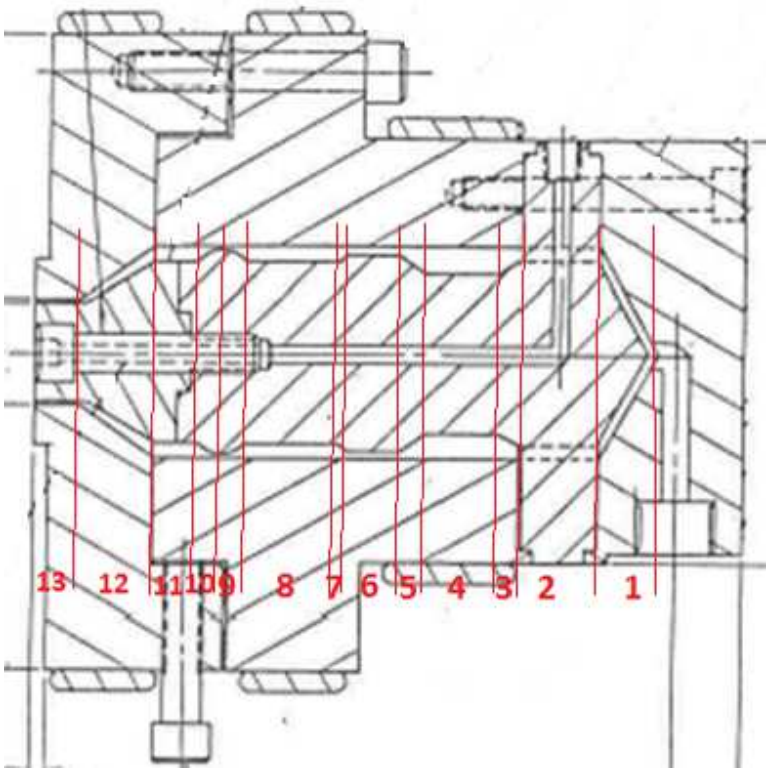


Figure 1-15: Représentation des différentes tranches de la filière de soufflage de gaines.

Le taux de chute de pression est calculé uniquement dans la dernière tranche de l'extrudeuse (13). La filière est divisée en différentes zones présentant le profil suivant :

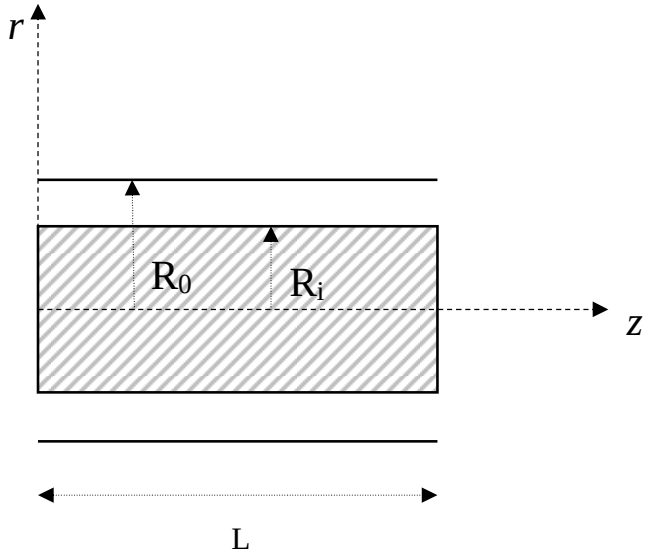


Figure 1-16 : Profil des zones annulaires de la filière d'extrusion de film.

Hypothèses :

Le polymère fondu est assimilé à un fluide newtonien. Pour les calculs, une viscosité lui est attribuée en fonction du taux de cisaillement calculé dans les différentes zones de la filière.

Hypothèse cinématique : déplacement selon l'axe *z*, en fonction de *r*. Seule vitesse non nulle : *w*(*r*)

D'après Tadmor (2006), le débit volumique d'un fluide loi de puissance dans une filière annulaire peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$Q = \left(\frac{\pi R^3}{s+2}\right)\left[\frac{R\,\Delta P}{2mL}\right]^s \left(\frac{\beta-1}{\beta}\right)^{2+s} F(n,\beta) \qquad (8)$$

avec $\beta = {}^{R_0}/_{R_i}$

Pour un anneau très étroit, c'est-à-dire pour des valeurs de R_i/R_0 comprises entre 0.4 et 1.0, la fonction F devient indépendante de n.

Pour $\beta \to 1$, $F(\beta) = \frac{1+\beta}{2\beta}$

Étant données les dimensions de la filière à la sortie, cette approximation peut être faite. Ainsi,

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \frac{2m}{R_0}\left[Q\left(\frac{s+2}{\pi {R_0}^3}\right)\left(\frac{\beta-1}{\beta}\right)^{1/2+s}\left(\frac{2\beta}{1+\beta}\right)\right]^{1/s} \quad (9)$$

Le taux de chute de pression $\frac{\Delta P}{\Delta t}$ se calcule selon la formule suivante :

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{dP}{dL} * \frac{dL}{dt} \quad (10)$$

avec

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = \bar{v} = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\pi\left({R_0}^2 - {R_i}^2\right)} \quad (11)$$

Finalement,

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{2m}{R_0}\left[Q\left(\frac{s+2}{\pi {R_0}^3}\right)\left(\frac{\beta-1}{\beta}\right)^{1/2+s}\left(\frac{2\beta}{1+\beta}\right)\right]^{1/s} * \frac{Q}{\pi({R_0}^2 - {R_i}^2)} \quad (12)$$

1.5.2 Filière circulaire

D'après Xu et al. (2003) (Xu et al., 2003), la chute de pression dans une filière circulaire s'écrit :

$$\Delta P = \frac{2mL}{R}\left[\frac{Q\ (3+\frac{1}{n})}{\pi R^3}\right]^n \tag{13}$$

Le temps de résidence dans la filière peut être calculé à partir de

$$\Delta t = \frac{L}{v_{avg}} = \frac{L}{\frac{Q}{\pi . R^2}} = \frac{\pi\, L\, R^2}{Q} \tag{14}$$

Finalement, le taux de chute de pression s'écrit :

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = 2m\left(3+\frac{1}{n}\right)\left[\frac{Q}{\pi R^3}\right]^{n+1} \tag{15}$$

Ce qui, arrangé, donne :

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = B.Q^{n+1}\frac{1}{R^{3n+3}} \tag{16}$$

Avec, pour un fluide loi de puissance :

$$B = \frac{2m}{\pi^{n+1}}\left(3+\frac{1}{n}\right)^n \tag{17}$$

D'après l'équation (16), pour une filière circulaire plus le rayon est petit plus le taux de chute de pression est grand pour un même polymère. La réduction du rayon de la filière est limitée par son usinage compliqué, mais également par la forme finale désirée de l'extrudat. Une autre stratégie pour l'augmentation de la densité de bulles est de séparer la fonction nucléation et façonnage de la filière en introduisant une zone à haut taux de chute de pression avant l'entrée dans la filière. Cette stratégie est cependant limitée par la coalescence qui a lieu entre la zone de nucléation et la zone de façonnage à cause du cisaillement et de l'absence de refroidissement.

D’autre part, le taux de chute de pression et donc le taux de nucléation peut être amélioré par une augmentation du débit volumétrique, donc par une modification du système vis-fourreau de l’extrudeuse (Xu et al., 2003).

1.6 Objectifs

Au vu de cette revue de la littérature, le choix de l’azodicarbonamide comme agent gonflant est pertinent car il est répandu et son approvisionnement pour un projet industriel de l’envergure de celui de Solmax (plus de 1000 kg de produit à l’heure) ne devrait pas poser de problème. De plus, le moussage de polyéthylène de moyenne densité MDPE est possible, pour peu que son « melt strength » corresponde aux recommandations formulées lors de précédentes études. L’optimisation de la morphologie de la mousse – densité et taille des bulles – passe par l’optimisation de la quantité d’agent gonflant et de sa dispersion dans le fondu, ainsi que l’optimisation des paramètres de production tels que le profil de température, la vitesse d’extrusion et le taux de chute de pression en sortie de filière. L’utilisation de polymères branchés ainsi que l’ajout de particules minérales en tant qu’agents de nucléation peut également améliorer la morphologie des mousses respectivement par la limitation de la coalescence et l’augmentation du taux de nucléation.

Ainsi, l’objectif général de ce projet de maîtrise est le moussage du MDPE par l’azodicarbonamide en extrusion et soufflage de gaines. Le film attendu doit présenter des bulles avec un diamètre moyen de 20 à 40 µm et une densité de l’ordre de 10^7 bulles/cm^3 afin d’induire une réduction de densité n’excédant pas 20%. Les propriétés mécaniques de la membrane ne doivent pas être compromises. Plus spécifiquement, seront évalués

- La quantité optimale d’agent gonflant et ses modes de dispersion
- Les paramètres de production (températures, vitesse, refroidissement)
- L’ajout d’agents de nucléation tels que le talc et le noir de carbone
- L’utilisation de polymères branchés

CHAPITRE 2 MATIÈRES UTILISÉES, PRÉPARATION DES MOUSSES ET CARACTÉRISATION

Dans ce chapitre les différentes matières utilisées au cours du projet sont présentées. Par la suite, sont décrites les conditions de mise en œuvre des échantillons, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

2.1 Matières utilisées

2.1.1 Résines

Les caractéristiques des différentes résines utilisées sont rassemblées dans le Tableau 2-1. La résine est un polyéthylène de moyenne densité, utilisé pour la fabrication des mousses. Il s'agit du grade utilisé chez Solmax pour la production des géomembranes, c'est un grade disponible dans le commerce conçu pour l'extrusion de films. Cette résine a été choisie car il était nécessaire dans le cadre du projet industriel de changer le moins possible la formulation de la géomembrane. D'autres polyoléfines ont été utilisés afin de tenter d'améliorer la morphologie des mousses, il s'agit d'un polypropylène branché (Pro-fax 814 distribué par LyondellBasell) et d'un polyéthylène basse densité (133A distribué par la compagnie Dow).

Tableau 2-1: Principales caractéristiques des résines utilisées au cours du projet

Matériau		***MFI (g/10 min)***	***T_m (^oC)***	***Masse volumique (g/cm^3)***
Dénomination projet	***Dénomination fournisseur***			
MDPE	-	12 (190°C/21.6)	128	0.937
BPP	Profax814	3.0 (230°C/2.16kg)		0.900
LDPE	133A	0.25 (190°C/2.16kg)	111	0.923

2.1.2 Agents gonflants

Les agents gonflants utilisés sont deux grades d'azodicarbonamide. Il s'agit de Celogen®754A et Celogen®AZ, tous deux distribués par Lion Copolymer LLC et dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Principales caractéristiques des agents gonflants utilisés

Matériau	Températures de composition	Gaz produits	Quantité de gaz générée
Celogen®754 A Azodicarbonamide activé	165 - 180°C	N_2, CO_2, CO, NH_3	200 cc/g
Celogen®AZ Azodicarbonamide	190 - 220°C	N_2, CO_2, CO, NH_3	220 cc/g

Des tests d'analyse thermogravimétrique ont été réalisés sur des échantillons de Celogen®AZ, ce qui a permis de mettre en évidence un résidu minéral de 40% en masse. D'après les informations données par le fournisseur, ce résidu minéral consiste en silice amorphe.

2.1.3 Autres matières

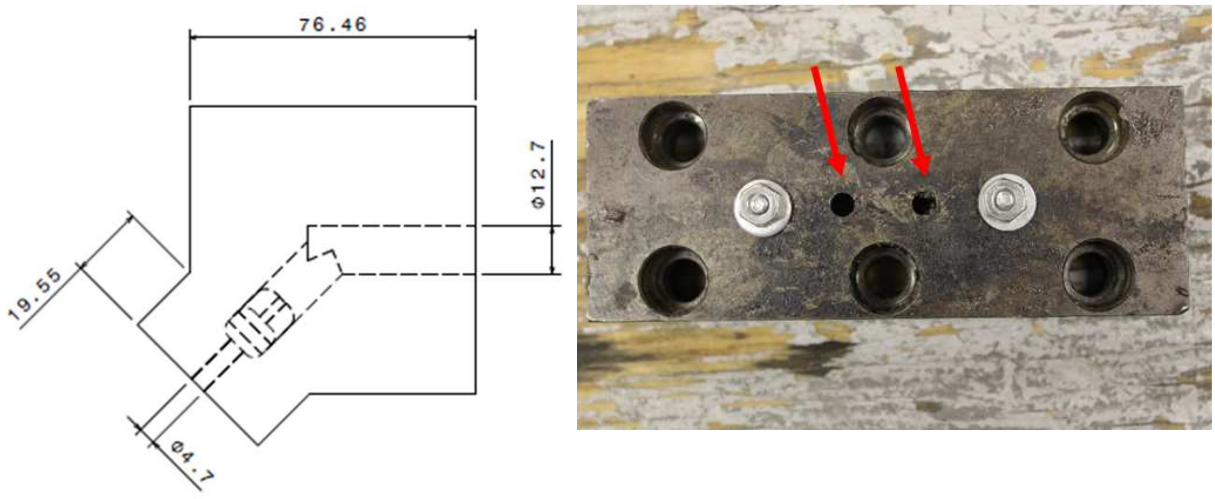
Afin de tenter d'améliorer la morphologie des mousses, des agents de nucléation ont été ajoutés à la résine. Il s'agit de talc HAR (*high aspect ratio*) T84 distribué par Imerys Talc Luzenac France, de noir de carbone distribué par Cabot Canada LTD et de noir de carbone fourni par Solmax sous la forme d'un masterbatch contenant 50% de noir de carbone et 50% d'un LDPE inconnu.

2.2 Mise en œuvre des mousses

2.2.1 Extrudeuses et filières utilisées

L'extrudeuse avec laquelle la majorité des essais a été réalisée est une extrudeuse monovis Killion extruders. La vis est une vis conventionnelle de diamètre de 45 mm et de pas de 45 mm. Le rapport *L*/*D* total vaut 24 tandis qu'il vaut 8 dans la zone de pompage. L'épaisseur des filets est de 4.445 mm, pour une hauteur de filets dans la zone de pompage de 2.286 mm. Différentes filières adaptées à cette extrudeuse ont été utilisées, notamment une filière d'extrusion de film à plat (*cast film*) de 255 mm de largeur pour un entrefer de 0.7 mm, une filière circulaire de 4.7 mm de diamètre final et une filière annulaire pour le soufflage de gaines présentée précédemment à la partie 1.5.1. La filière dite circulaire représentée en Fig. 2-1 permet l'extrusion de 1 à 4 filaments simultanément, par l'obstruction avec des vis ou la libération du

nombre voulu d'orifices. Dans la figure, deux orifices sont bouchés par des vis, et deux orifices sont laissés libres, signalés par les flèches rouges.



(a) (b)

Figure 2-1: Filière circulaire pour l'extrusion de filaments. (a) dessin en coupe, (b) vue de face

Deux séries de tests ont également été réalisés au laboratoire d'innovation industrielle Polynov avec une tour conçue pour la coextrusion de films mutlicouches où quatre extrudeuses sont branchées sur une filière de type pancake. La filière est présentée succinctement à la partie 3.3.6.

2.2.2 Dispositifs pour le refroidissement

Dans un premier temps, les feuilles et filaments extrudés sont refroidis par convection naturelle, ce qui est peu efficace et ne permet pas de figer la morphologie de mousse suffisamment rapidement. Par la suite, des couteaux d'air sont utilisés. Des jets d'air sont projetés sur la feuille, de part et d'autre de celle-ci. L'utilisation des couteaux d'air est délicate car le réglage de leur position est peu précis, or si le jet d'air est orienté directement vers la filière, ou trop près de celle-ci, cela peut affecter le profil de température dans la filière. Aussi, un refroidissement trop rapide empêche la formation de bulles. L'utilisation des couteaux d'air est un paramètre difficilement reproductible. Cette difficulté dans le refroidissement des mousses

extrudées en filière plate (cast film) a fait partie des raisons pour lesquelles ce type de filière a été abandonnée au cours du projet (cf. partie 3-1).

Un bain d'eau a été utilisé pour les tests d'extrusion de filaments. Le bain était placé le plus près possible de la filière afin d'appliquer un refroidissement rapide.

Pour les deux unités de soufflage de gaines utilisées – Polytechnique et Polynov -, l'anneau de refroidissement dans la tour de soufflage de gaines projette de l'air à température ambiante. L'air emprisonné dans la gaine entre la sortie de filière et les rouleaux pinceurs est chauffé très rapidement et n'intervient donc pas dans le refroidissement du film

2.2.3 Préparation des mélanges

La mise en œuvre de mousse nécessite l'incorporation d'un agent gonflant dans le polymère. L'agent gonflant est distribué sous forme de poudre, dans un premier temps un simple mélange « à sec » est effectué : les granulés de polymère et l'agent gonflant sont placés dans un sac de plastique qui est secoué afin de répartir la poudre sur les granulés. Ce type de préparation est possible avec l'agent gonflant Celogen®754A car la poudre adhère relativement bien aux granulés de polymère. Ce n'est pas le cas avec l'agent gonflant Celogen®AZ, il est donc nécessaire d'utiliser un autre mode de préparation des mélanges.

D'autre part, afin d'obtenir une bonne morphologie de mousse, le gaz dissous dans le polymère après décomposition de l'agent gonflant doit être réparti de manière la plus homogène possible. Ainsi, le mélange polymère / agent gonflant est préparé en extrudeuse bi-vis dont les segments de vis sont présentés dans le Tableau 2-4. Les conditions de mélange doivent être telles que l'agent gonflant ne se décompose pas lors du mélange, il faut donc veiller à ne pas dépasser la température de décomposition de l'agent gonflant et à ne pas appliquer un cisaillement trop important sur le polymère fondu. En effet, la température de décomposition indiquée par le fournisseur correspond à la décomposition au repos à pression atmosphérique. L'application d'un cisaillement important fait chuter cette température de décomposition.

Étant donnée la faible température de décomposition de l'agent gonflant Celogen®754A, qui se fait dans une gamme de 165°C à 180°C, et la viscosité élevée du MDPE, la préparation de mélange MDPE/Celogen®754A en extrudeuse bi-vis n'est pas possible. La préparation de mélange MDPE/Celogen®AZ est possible, selon les conditions présentées dans le Tableau 2-5.

Lorsque des agents de nucléation sont utilisés, les mélanges sont réalisés dans les mêmes conditions.

Tableau 2-3: Zones fonctionnelles de l'extrudeuse bi-vis.

Zone #	**0 (trémie)**	**1**	**2**	**3**	**4**
Fonction	Approvisionnement et transport	Transport et pressurisation	1ère zone de mélange	Transport et pressurisation	2ème zone de mélange
Éléments de mélange elliptiques	-	-	30° puis 60° et 90°	-	30°

Zone #	**5**	**6**	**7**	**8 (filière)**
Fonction	Transport et pressurisation puis 3ème zone de mélange	Transport	Pressurisation	Sortie
Éléments de mélange elliptiques	60°	-	-	-

Tableau 2-4: Conditions d'extrusion pour la préparation de mélanges polymère / agent gonflant.

Extrudeuse bi-vis	*Leistritz, Ø vis = 18 mm, L/D = 40*
Vitesse d'extrusion	100 rpm
Débit	11g/min
Températures	165°C tout le long du fourreau
Pression en fin de vis	5.17 MPa (750 PSI)

2.3 Caractérisation rhéologique de la résine

Comme expliqué dans la partie 1.3.3, la rhéologie est une propriété importante du polymère pour la formation d'une mousse de qualité. Dans un premier temps, la résine MDPE fournie par Solmax a donc été caractérisée en rhéologie. Par la suite lorsque des additifs ou charges ont été ajoutés à la matrice, les nouveaux mélanges ont également été caractérisés. Les mesures en cisaillement ont été faites avec un rhéomètre MCR 301 et MCR 501 à différentes températures

avec une géométrie plaques parallèles de 25 mm de diamètre. La rhéologie élongationnelle est caractérisée à l'aide de la géométrie SER-HV-A01 installée sur un rhéomètre ARES.

- Préparation des échantillons pour la rhéologie

Les échantillons pour les mesures de rhéologie en cisaillement sont préparés en moulage par compression à l'aide de moules en laiton circulaires de 25 mm de diamètre. Le polymère est placé dans ces moules entre deux plaques de laiton protégées par des feuilles de téflon afin de permettre un démoulage facile et efficace. Le dispositif est représenté à la Fig. 2-2. Les plateaux de la presse sont chauffés à 180°C, et les échantillons sont moulés selon un processus d'une durée de 12 min. À l'issue de ces 12 mins de compression à chaud, les plaques et le moule sont placés dans une presse à température ambiante pour le refroidissement. Pour les échantillons destinés aux mesures de rhéologie élongationnelle, seul le moule utilisé est différent; il s'agit d'une cavité rectangulaire dans laquelle sont préparés des échantillons de 17*13*0.8 mm.

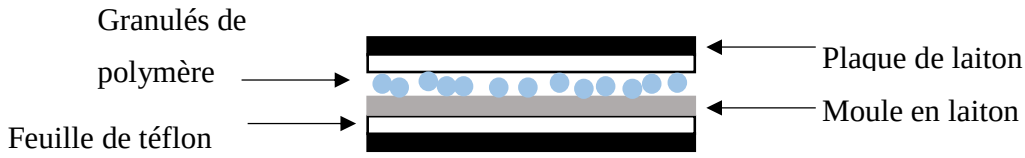


Figure 2-2: Dispositif pour la préparation des échantillons pour les mesures rhéologiques.

2.4 Caractérisation mécanique

Des tests de traction ont été réalisés sur les films produits selon la norme ASTM D638-10. Les échantillons sont découpés à l'emporte-pièce selon les dimensions représentées à la Fig. 2-2. La surface de test étant légèrement supérieure à la surface préconisée par la norme, les résultats d'élongation à la rupture dépassent les propriétés données par les fournisseurs des résines ou trouvées dans la littérature. Cependant, ces tests sont importants pour comparer les films moussés et non moussés, la valeur absolue des résultats importe moins, et devra être déterminée dans le cadre d'une expertise distincte pour valider l'application éventuelle à une géomembrane. Les tests sont réalisés à l'aide d'une machine de traction universelle Instron (Modèle 3365) avec une

cellule de charge de 500 N, à une vitesse de déplacement de 50 mm/min sans extensomètre, à température ambiante.

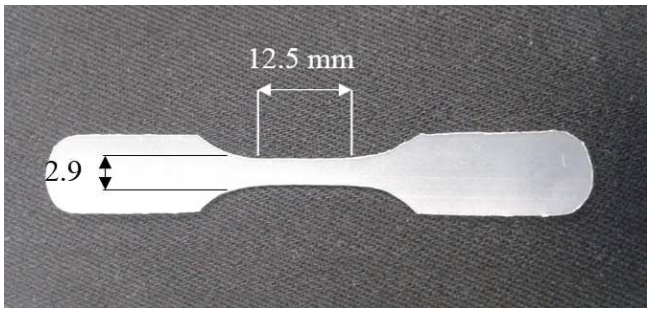


Figure 2-3: Dimensions des spécimens pour les tests de traction.

2.5 Caractérisation de la morphologie

Afin d'évaluer la morphologie des mousses extrudées, ces dernières sont fracturées sous azote liquide de manière à se placer sous la température de transition vitreuse du polymère. Ainsi la surface de fracture est nette, les bulles ne sont pas déformées et peuvent être observées. L'observation se fait par microscopie électronique avec le microscope MEB-FEG, et le nombre de bulles est compté à l'aide du logiciel SigmaScan® Pro. L'aire moyenne des bulles est également donnée par le logiciel pour chaque image, ce qui permet de déterminer le diamètre moyen des bulles, et le diamètre moyen équivalent lorsque les bulles ne sont pas sphériques. La densité de bulles (i.e. le nombre de bulles par cm^3) est déterminée selon la formule suivante :

$$N = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{18}$$

où N est la densité de bulles – i.e. le nombre de bulles par cm^3 de mousse, n le nombre de bulles dans l'image et A l'aire de l'image

2.6 Mesure de la densité

Les mousses sont également caractérisées par leur densité. La mesure de densité se fait avec un pycnomètre automatique à déplacement de gaz : la densité est déterminée en mesurant la variation de pression d'hélium dans des volumes calibrés.

2.7 Caractérisation thermique

Des tests de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et d'analyse thermogravimétrique (TGA) ont été effectués sur les différents matériaux – résines, agents gonflants – à l'aide des instruments Q2000 et Q500 de TA instruments.

CHAPITRE 3 TESTS RÉALISÉS ET RÉSULTATS

3.1 Démarche de recherche

Le projet s'est déroulé en différentes étapes dépendantes les unes des autres qui sont récapitulées au Tableau 3-1. Dans un premier temps, la résine est caractérisée en rhéologie afin de vérifier qu'elle répond aux recommandations de la littérature pour la production de mousse. Par la suite, des tests d'extrusion de mousse sous forme de feuilles et de films sont réalisés. Ils permettent de vérifier la compatibilité de la résine avec l'agent gonflant et de se familiariser avec les machines et les procédés. Puis, afin de s'affranchir de l'écoulement complexe dans les filières d'extrusion de feuilles et de gonflage de gaines, et pour se concentrer sur l'étude des paramètres de base du procédé grâce à une mise en œuvre plus facile, des tests d'extrusion de filaments sont réalisés. Les nombreux tests qui peuvent être réalisés avec ce procédé plus simple permettent de déterminer un premier set de paramètres pour l'extrusion de la mousse la plus fine sous forme de filament. Cependant, la faible qualité de mélange qui peut être obtenue en extrusion monovis est un obstacle à l'obtention d'une morphologie de mousse acceptable. Il est donc décidé d'utiliser une extrudeuse bi-vis pour améliorer la dispersion de l'agent gonflant et la diffusion des molécules de gaz dans le polymère et par conséquent donner une meilleure morphologie de mousse. Les différentes tentatives d'incorporation d'agent gonflant Celogen 754A à la résine MDPE en extrudeuse bi-vis se soldent par une décomposition de l'agent gonflant et donc un échec. Il n'est pas possible de mélanger ces deux composés par extrusion bi-vis car l'agent gonflant se décompose même à la température la plus faible permettant l'extrusion de la résine (165°C). Étant donné qu'il n'est pas activé et que sa température de décomposition est donc plus élevée, le mélange par extrusion bi-vis de l'agent gonflant Celogen AZ est possible, moyennant tout de même une légère décomposition. La suite des tests se fait alors avec de l'agent gonflant Celogen AZ préalablement préparé en masterbatch par extrusion bi-vis. Ces deux modifications – changement d'agent gonflant et mélange par extrusion – permettent une importante amélioration de la morphologie de mousse. Il est regrettable de ne pouvoir dissocier les effets de ces deux paramètres, mais le mélange 'à sec' de Celogen AZ n'est pas possible car la poudre n'adhère pas aux granulés de polymère.

Les effets des différents paramètres d'extrusion – vitesse d'extrusion, températures, quantité d'agent gonflant – sont investigués, puis l'ajout d'agents de nucléation – talc, noir de carbone – et le mélange de polymères – polypropylène branché, LDPE – sont testés. Étant donné que la mise en œuvre sous forme de filaments ne permet pas un refroidissement suffisamment rapide et uniforme pour la production d'une mousse homogène, il est nécessaire de revenir à l'extrusion-gonflage de films pour obtenir une morphologie encore plus fine. Or, le changement de filière entraîne une nouvelle limite : la vitesse d'extrusion ne peut excéder les 50 RPM alors qu'il était possible d'extruder des filaments à des vitesses supérieures. Cela est dû au fait que la filière annulaire pour le soufflage de gaines oppose une résistance plus importante à l'écoulement que la filière pour l'extrusion de filaments, qui se traduit par une pression en fin de vis plus élevée. Alors la limite de couple de l'extrudeuse est atteinte pour une vitesse moindre que lors des tests en filament. Les BUR et TUR sont alors les derniers paramètres à tester avant de pouvoir proposer une solution complète.

Tableau 3-1: Étapes de la réalisation du projet.

Rhéologie	
Validation de la résine par rapport aux recommandations de la littérature	

⬇

Extrusion de feuilles et films	
+ Validation du coupe polymère / agent gonflant + Familiarisation avec les procédés	- Complexité de l'écoulement dans les filières - Difficulté des manipulations

⬇

Extrusion de filaments	
+ Nombre de tests élevé car facilité de mise en œuvre + Simplicité de l'écoulement dans une filière cylindrique	- Morphologie non satisfaisante car - Médiocrité du mélange en monovis - Médiocrité du refroidissement

⬇

Préparation de MB en extrusion bi-vis		Changement d'agent gonflant	
+ Amélioration de la qualité de mélange	- Nécessité de changer d'agent gonflant - Légère décomposition	+ Préparation en bi-vis rendue possible	- Impossibilité de découpler l'effet du mélange en bi-vis

⬇

Poursuite des tests en filament	
+ Amélioration de la qualité de mousse + Tests agents de nucléation / mélanges de polymères	- Toujours médiocrité du refroidissement - Nécessité de mettre en œuvre des films

⬇

Extrusion-gonflage de gaines	
+ Amélioration de la qualité de mousse + Amélioration du refroidissement	- Difficulté de mise en œuvre - Vitesse d'extrusion inférieure

Les résultats présentés dans ce chapitre sont les résultats les plus pertinents parmi les très nombreux tests réalisés. Au commencement du projet, les paramètres du procédé ont été déterminés à partir d'observation faites à l'œil nu seulement.

3.2 Caractérisation rhéologique

3.2.1 Cisaillement

Les mesures de rhéologie sont faites en majorité à 180°C, température de décomposition du premier agent gonflant. Il s'agissait donc de la température prévue pour le moussage. Dans un premier temps, la stabilité du polymère a été testée en fonction du temps et de la température, puis la région viscoélastique linéaire a été déterminée afin de choisir la fenêtre de tests adéquate.

Afin de déterminer la région viscoélastique linéaire du MDPE, un balayage en déformation est effectué, pour deux fréquences – 0.1Hz et 10 Hz – à 240°C.

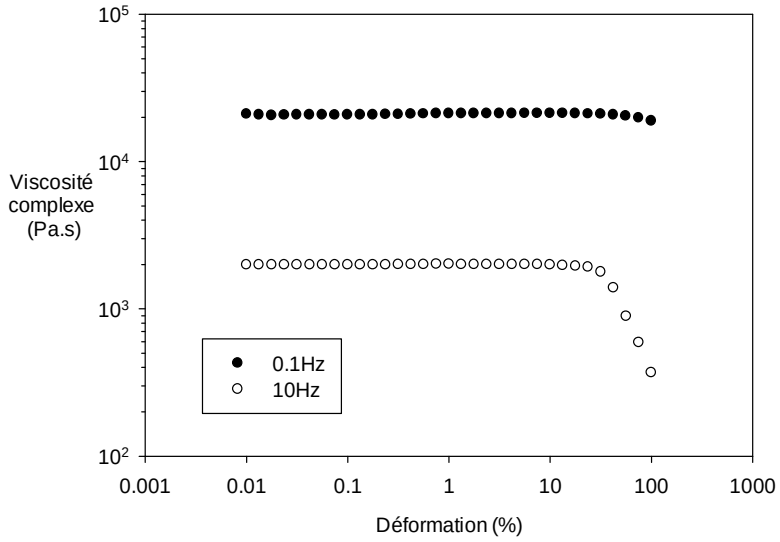


Figure 3-1: Balayage en déformation à 240°C pour la détermination de la limite viscoélastique linéaire du MDPE

D'après la Fig.3-1, les mesures en cisaillement oscillatoire peuvent être faites à 10% de déformation. La Fig. 3-2 représente le comportement en cisaillement de la résine MDPE. Les données en cisaillement simple et en cisaillement dynamique correspondent et respectent la loi de Cox-Merz. Aux hautes fréquences, il est possible de modéliser le comportement du polymère avec un modèle loi de puissance dont les paramètres sont présentés dans le Tableau 3-2.

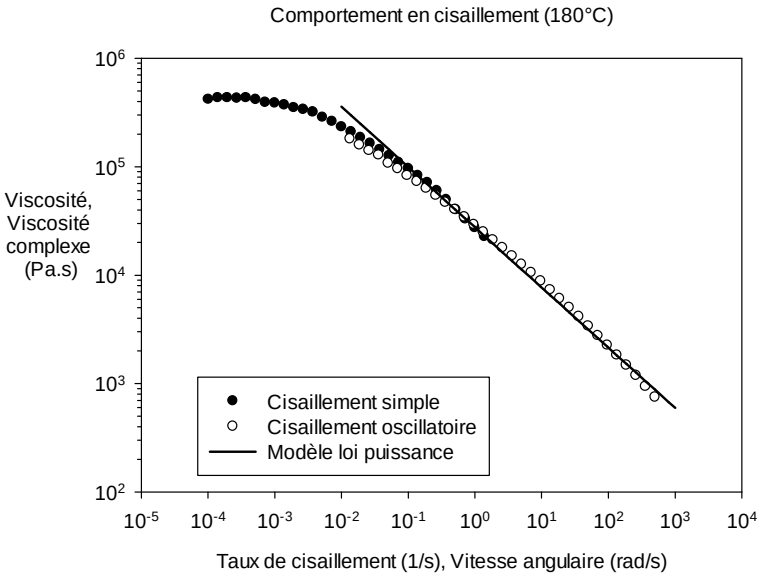


Figure 3-2: Comportement en cisaillement du MDPE à 180°C

Tableau 3-2: Paramètres du modèle loi puissance à 180°C pour la résine MDPE

Modèle de viscosité	$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$
Indice de consistance (m)	$27680\ Pa.s^n$
Indice de loi puissance (n)	0.445

D'après le travail de Gendron et Vachon (2003), pour que la résine présente une bonne propriété de moussage, sa viscosité complexe à 10 rad/s doit se situer entre $2.5x10^3$ Pa.s et $1x10^4$ Pa.s, tandis que son facteur $tan\delta = G''/G'$ doit être proche de 1. D'après la Fig. 3-3, la résine MDPE convient au moussage puisque son comportement rhéologique correspond à celui préconisé par l'étude citée.

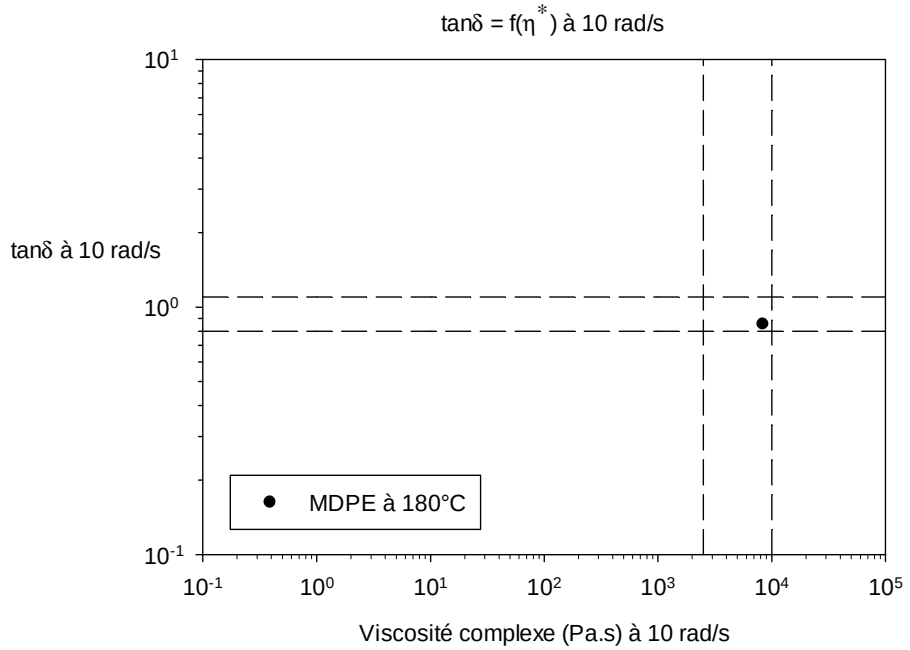


Figure 3-3: Considérations rhéologiques pour le moussage

D'après la Fig. 3-4, l'ajout de 5% en masse de charges solides ne modifie pas le comportement en cisaillement de la résine. Les symboles triangles rouges, carrés verts et losanges jaunes représentent des échantillons de MDPE contenant respectivement 5% en masse de noir de carbone, 5% en masse de noir de carbone provenant du masterbatch fourni par Solmax et 5% en masse de talc. Les symboles ronds noirs représentent le comportement de la résine seule, les symboles ne sont pas visibles car ils sont parfaitement superposés avec ceux correspondant au MDPE contenant 5% en masse du noir de carbone de Solmax. L'ajout de ces charges solides devrait se traduire par une forte augmentation de la viscosité initiale ainsi qu'une zone de rhéofluidifiance marquée. Le fait que l'effet de l'ajout de charges solides ne soit pas visible en rhéologie peut s'expliquer par deux hypothèses. Tout d'abord l'effet pourrait être plus marqué à des fréquences plus faibles, mais surtout la dispersion des particules dans le polymère n'est probablement pas bonne. En effet, si les particules sont sous forme d'agglomérats elles ne sont plus de taille nanométrique et l'effet attendu n'est pas observable pour les concentrations testées.

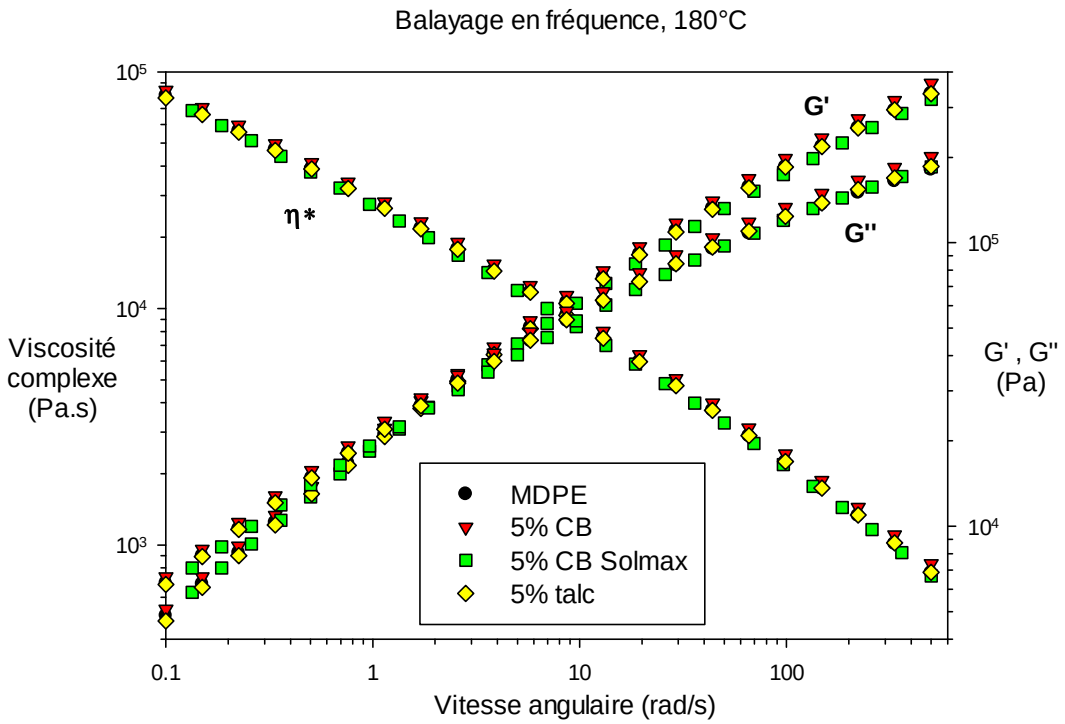


Figure 3-4: Effet de charges solides sur la rhéologie en cisaillement de la résine

3.2.2 Élongation

D'après la littérature, un comportement de durcissement à l'élongation – strain hardening – est favorable au procédé de moussage pour limiter la croissance et la coalescence des bulles. Le comportement rhéologique en élongation de la résine MDPE, seule, en présence de charges solides et mélangée à d'autres polymères a été étudié.

Les Fig.3-5 et Fig.3-6 représentent le comportement rhéologique en élongation des différentes résines utilisées, pour des taux de déformation de $0.01s^{-1}$, $0.1s^{-1}$, $1s^{-1}$ et $10s^{-1}$. La sollicitation en élongation permet de simuler l'étirement de la paroi des bulles au cours de leur croissance. Le taux de déformation subi par le polymère à la paroi des bulles est de 1 à 5 s^{-1}, il est donc correctement simulé au cours des mesures rhéologiques (Lee, 2000). Le MDPE seul ne présente pas de comportement de durcissement à l'élongation comme le montre la Fig.3-5, et l'ajout de charges solides jusqu'à 10% en masse ne permet pas d'établir ce comportement.

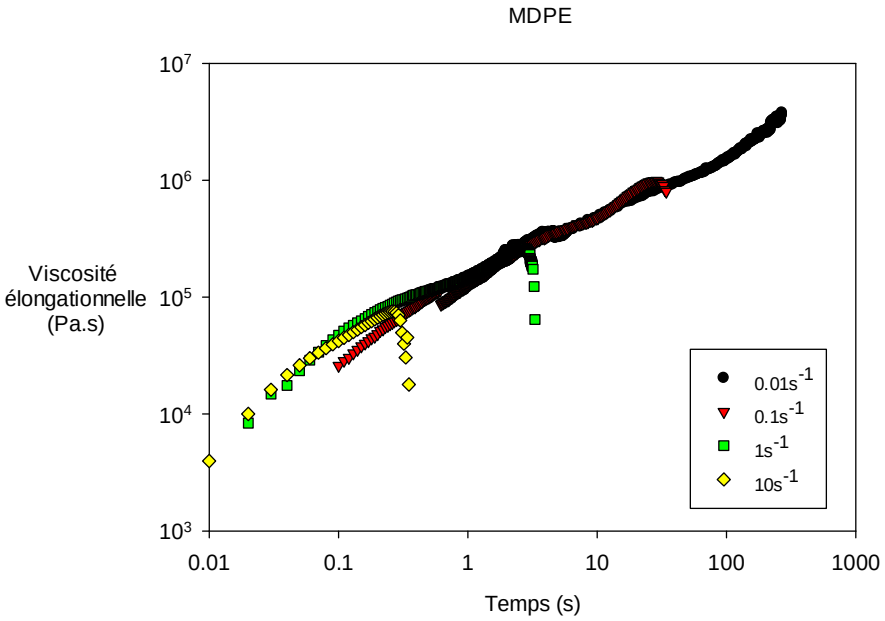


Figure 3-5: Comportement rhéologique en élongation de la résine MDPE seule à 180°C

Le fait de mélanger du LDPE ou du PP branché (BPP) à raison de 10% en masse permet par contre d'observer un très léger durcissement à l'élongation comme le montre la Fig. 3-6. Le maintien du comportement de durcissement à l'élongation est plus évident dans le cas du mélange de MDPE avec le LDPE.

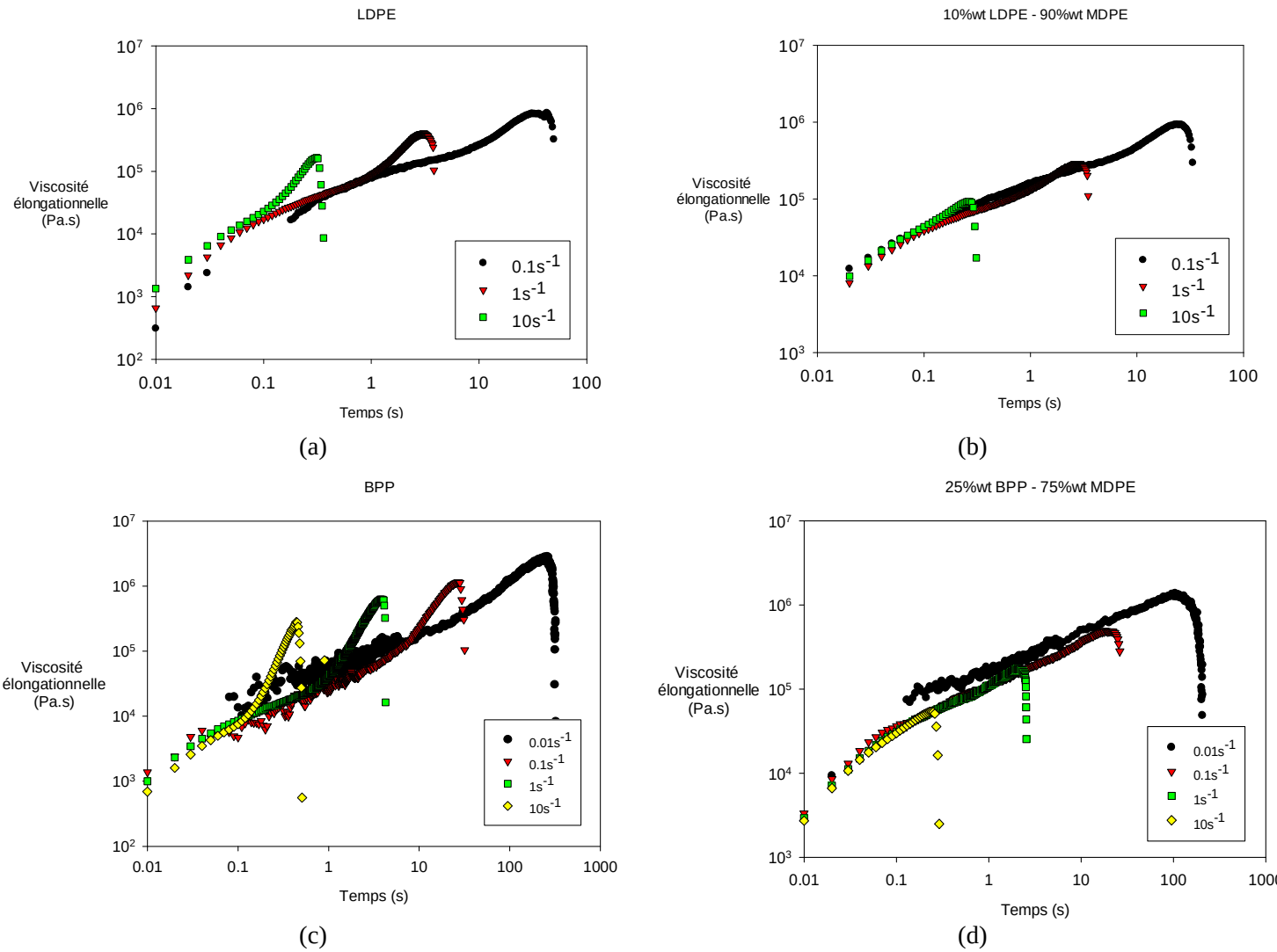


Figure 3-6: Comportement rhéologique en élongation à 180°C de (a) la résine LDPE seule, (b) le mélange contenant 10% de LDPE et 90% de MDPE, (c) la résine BPP seule et (d) le mélange contenant 10% de BPP et 90% de MDPE.

3.3 Variations des paramètres du procédé

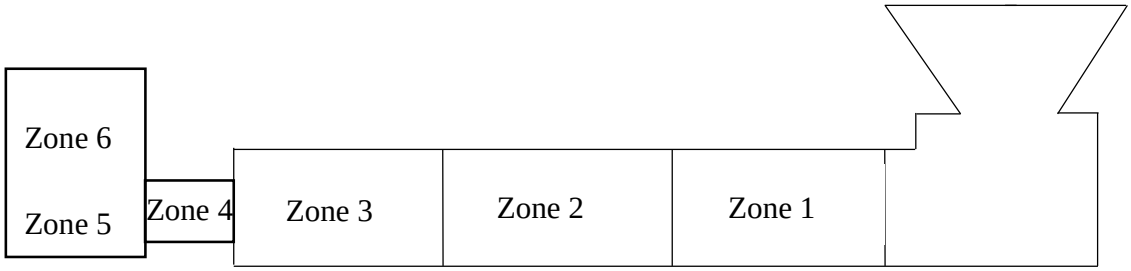
Cette partie présente les effets des conditions de formulation et d'extrusion sur la morphologie des mousses. Les conditions présentées dans le Tableau 3-3 font l'objet d'analyses dans cette partie. Lors de la conception d'un procédé de moussage, l'analyse des résultats est

longue et fastidieuse car elle consiste principalement en l'observation microscopique puis au décompte des bulles et à la mesure de leur diamètre. Il est donc important de sélectionner soigneusement les paramètres à faire varier dans une fourchette raisonnable afin de ne pas perdre trop de temps dans l'analyse de résultats non pertinents. De plus, il est nécessaire de faire les observations en microscopie électronique car l'observation en microscopie optique implique de découper de fines tranches dans l'échantillon, ce qui risque d'affecter la morphologie.

Tableau 3-3: Conditions d'extrusion et formulation des différents échantillons analysés.

Condition	*Paramètre mis en évidence*	*Profil de température*	*Vitesse d'extrusion (RPM)*	*Formulation*	*Filière*
1	Type d'agent gonflant et mode de dispersion	A	40	0.5 phr 754A ou 0.5 phr AZ	Circulaire
2	Dispersion de l'agent gonflant	A	40	0.65 phr AZ 25wt% BPP	Circulaire
3	Quantité d'agent gonflant	A	40	Variable : 0.3, 0.5 et 0.66 phr AZ	Circulaire
4	Profil de température	Variable	40	0.65 phr AZ	Annulaire
5	Température de filière	A $T_{filière}$ variable	40	0.5 phr 754A	Circulaire
6	Vitesse d'extrusion	B	Variable de 30 à 50	0.65 phr AZ	Annulaire
7	BUR et TUR	B	40	0.65 phr AZ	Annulaire
8	Agents de nucléation	B	40	0.65 phr AZ Talc ou noir de carbone	Annulaire
9	Mélanges de polymères	B	50	0.65 phr AZ BPP ou LDPE	Annulaire

Les dénominations 754A et AZ font référence aux agents gonflants Celogen 754A et Celogen AZ, les profils de température A et B sont définis au Tableau 3-4, selon les zones de chauffe de l'extrudeuse représentées à la Fig. 3-7.



Les zones 5 et 6 correspondent à la filière. Dans le cas de la filière circulaire, la zone 6 n'existe pas.

Figure 3-7: Représentation schématique des zones de chauffe de l'extrudeuse.

Tableau 3-4: Principaux profils de température utilisés.

Profil	*Zone 1*	*Zone 2*	*Zone 3*	*Zone 4*	*Zone 5*	*Zone 6*
A	155	190	200	215	215	-
B	155	170	191	175	215	200

3.3.1 Type et quantité d'agent gonflant

Durant la première partie du projet les tests ont été réalisés en ajoutant de 0.3 phr à 0.5 phr de l'agent gonflant Celogen 754 A par mélange 'à sec'.

Afin d'améliorer la dispersion des molécules de gaz dans le polymère fondu le but d'augmenter densité de bulles il a été décidé de préparer les mélanges en extrudeuse bi-vis. Étant donné que la décomposition de l'agent gonflant Celogen 754A a lieu aux températures d'extrusion de la résine, le choix d'agent gonflant s'est orienté vers le grade Celogen AZ, qui est un azodicarbonamide non activé, donc sa température de décomposition est plus élevée. De plus, le Celogen AZ a un seuil de gaz produit plus élevé (220 cc/g au lieu de 200 cc/g pour le Celogen754A). Le changement d'agent gonflant et de mode de préparation ont permis

d'améliorer la morphologie de mousse, comme permettent de le montrer les résultats d'imagerie en Fig. 3-8. Les échantillons sont obtenus selon les conditions d'opération #1 définies au Tableau 3-3. Il est regrettable de ne pas pouvoir dissocier l'effet du changement d'agent gonflant et celui du changement de mode de préparation, mais il n'est ni possible de préparer Celogen 754A en bi-vis, ni possible d'incorporer Celogen AZ directement dans la trémie sous forme de poudre car elle n'adhère pas aux granulés de polymère.

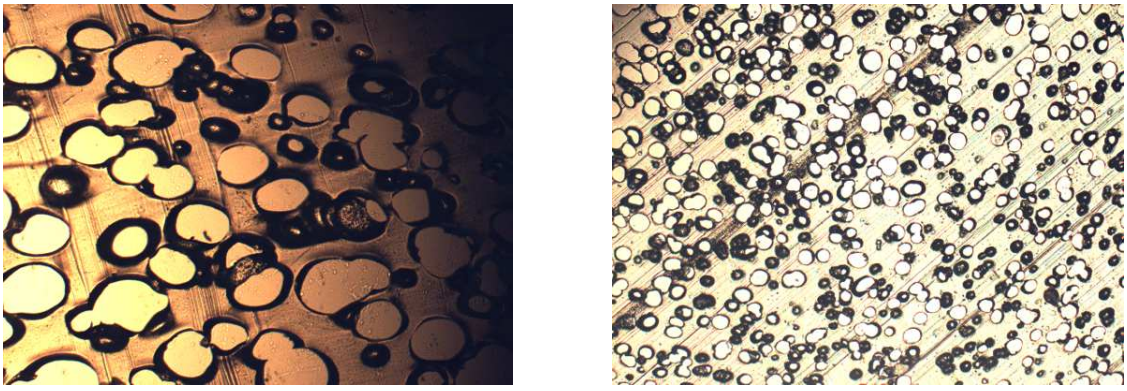
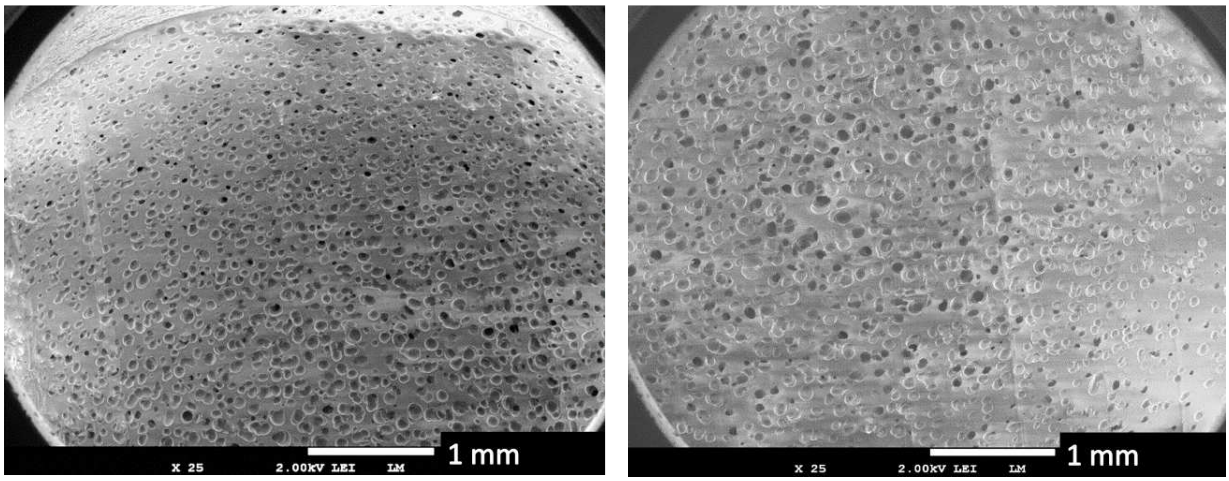


Figure 3-8: Images en microscopie optique de filaments extrudés selon les conditions #1 avec 0.5 phr d'agent gonflant : (a) Celogen 754 A mélangé 'à sec' (b) Celogen AZ préalablement mélangé en extrudeuse bi-vis.

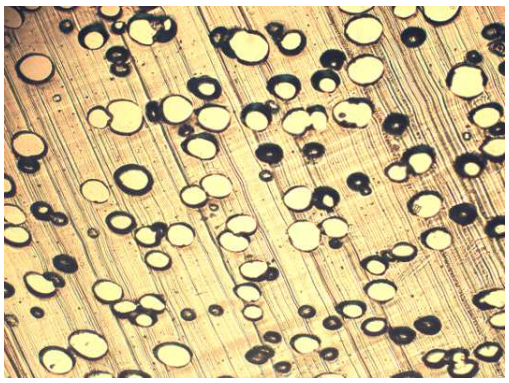
La réalisation d'un masterbatch contenant 2.6 phr d'agent gonflant a permis de mettre en évidence l'effet de l'homogénéité du mélange dans l'extrudeuse bi-vis. En effet, deux échantillons ont été réalisés selon la condition #2, l'un d'eux avec un masterbatch contenant 1 phr d'agent gonflant et donc utilisé à raison de 65 % du mélange total, et le second avec un masterbatch contenant 2.6 phr d'agent gonflant et donc utilisé à raison de 25% du mélange total. Le premier échantillon Fig. 3-9 (a) présente une morphologie plus fine que le second Fig. 3-9 (b). L'homogénéité de la dispersion de l'agent gonflant dans le polymère est donc un facteur mélioratif de la production de mousse.



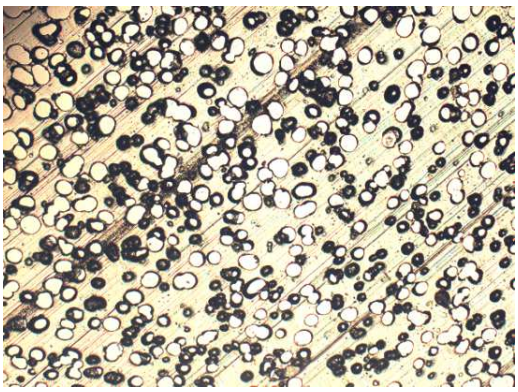
(a) (b)

Figure 3-9: Images en microscopie électronique de filaments extrudés selon les conditions #2, avec l'agent gonflant mélangé en extrudeuse bi-vis dans (a) 65% et (b) 25% du mélange total.

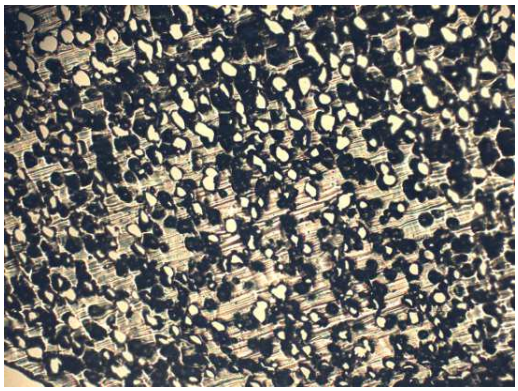
D'après les images présentées en Fig. 3-10 correspondant à des filaments extrudés selon la condition #3, la quantité optimale d'agent gonflant Celogen AZ semble être 0.65 phr. Au-delà de cette concentration la mousse est difficile à contrôler et sa mise en œuvre ne permet pas l'obtention d'un produit homogène. La quantité de 0.65 phr est une quantité nominale. En effet, un mélange de polymère contenant 1 phr est préparé en extrudeuse bi-vis puis ce mélange est utilisé à 65% dans le mélange final menant au moussage. Or une légère décomposition a lieu au cours du mélange en bi-vis, qui est difficile à quantifier étant donnée la faible concentration d'agent gonflant. Cependant, tous les mélanges sont préparés selon le même protocole, ce qui permet de faire l'hypothèse que cette légère décomposition est la même pour chaque mélange.



100 µm (a)



100 µm (b)



100 µm (c)

Figure 3-10 : Images en microscopie de filaments extrudés selon la condition #3 avec (a) 0.3 phr, (b) 0.5 et (c) 0.66 phr d'agent gonflant Celogen AZ, préalablement mélangé en extrudeuse bi-vis.

3.3.2 Profils de température

À l'aide des recommandations proposées dans la littérature, soit une température relativement faible en entrée de vis, puis une température suffisamment élevée pour permettre la fusion du polymère et enfin un profil décroissant avant l'entrée de la filière, plusieurs profils ainsi que plusieurs températures de filières ont été testés.

À un moment donné du projet, il n'était plus possible d'obtenir une mousse acceptable avec le profil de température A; la mousse obtenue présentait peu de bulles, d'un diamètre de l'ordre du millimètre, quels que soient les paramètres de tirage, de gonflement et de refroidissement. De

nombreux tests, faisant varier la température de filière entre 160°C et 215°C ont été réalisés sans succès. Une révision de la procédure de préparation des masterbatch en bi-vis a également été faite, sans pouvoir régler le problème. Finalement, une révision complète du profil de température, en diminuant les températures des zones 2 et 3 a permis d'obtenir à nouveau une mousse acceptable. En effet, un échauffement important du polymère fondu en fin de vis après plusieurs dizaines de minutes d'extrusion a pu être observé à plusieurs reprises. Afin de limiter cet échauffement, la température de consigne des zones en amont a été diminuée. L'échauffement en fin de vis n'est pas observé à chaque expérimentation, il semble que la température du laboratoire au moment des expérimentations ait joué un rôle sur le maintien de la température du fourreau à la température de consigne. Une autre cause possible de ce problème est l'humidité; l'agent gonflant ou le polymère pourrait avoir absorbé de l'eau et cela aurait joué sur l'efficacité du moussage. Des tests en TGA n'ont pas permis de prouver cette hypothèse.

Le profil de température est vraiment un élément clé du procédé d'extrusion de mousse, par moussage chimique. Il dépend de la résine utilisée, de l'agent gonflant et également du temps de résidence dans l'extrudeuse et donc de la vitesse d'extrusion. Quelques profils de température testés en soufflage de gaines selon la condition #4 sont repris dans le Tableau 3-5, selon les zones définies précédemment en Fig.3-7. Les résultats en termes de morphologie de mousse associés à ces profils de température sont présentés en Fig.3-11 et permettent de déterminer le meilleur profil pour une extrusion à 40 RPM. Il s'agit du profil 5 aussi désigné comme profil B en introduction de cette partie: 155°C en entrée de vis, puis 170°C, 191°C en fin de vis, 175°C pour le connecteur et 215°C puis 200°C pour la filière. Contrairement aux recommandations, la température de consigne dans le fourreau est inférieure à la température de décomposition de l'agent gonflant. Cela s'explique par un échauffement dû à la dissipation visqueuse et au caractère exothermique de la réaction de décomposition de l'agent gonflant : il n'est pas nécessaire – et même déconseillé au vu des problèmes rencontrés exposés plus tôt – de régler une température de consigne au-delà de la température de décomposition de l'agent gonflant.

Tableau 3-5: Profils de températures (en °C) – tests de soufflage de gaine, filière annulaire

Profil #	*Zone #1 (fourreau)*	*Zone #2 (fourreau)*	*Zone #3 (fourreau)*		*Zone #4 (connecteur)*	*Zone #5 (filière)*	*Zone #6 (filière)*
			T° consigne	*T° mesurée*			
1	155	170	200	206	200	215	215
2	155	170	185	199	175	215	215
3	155	170	175	197	175	215	215
4	155	160	175	187	170	215	215
5	155	170	175	191	175	215	200

Note : La température dite ‘température mesurée’ est mesurée à l’aide d’un thermocouple installé sur l’extrudeuse en contact avec le fourreau, après 20 minutes d’extrusion.

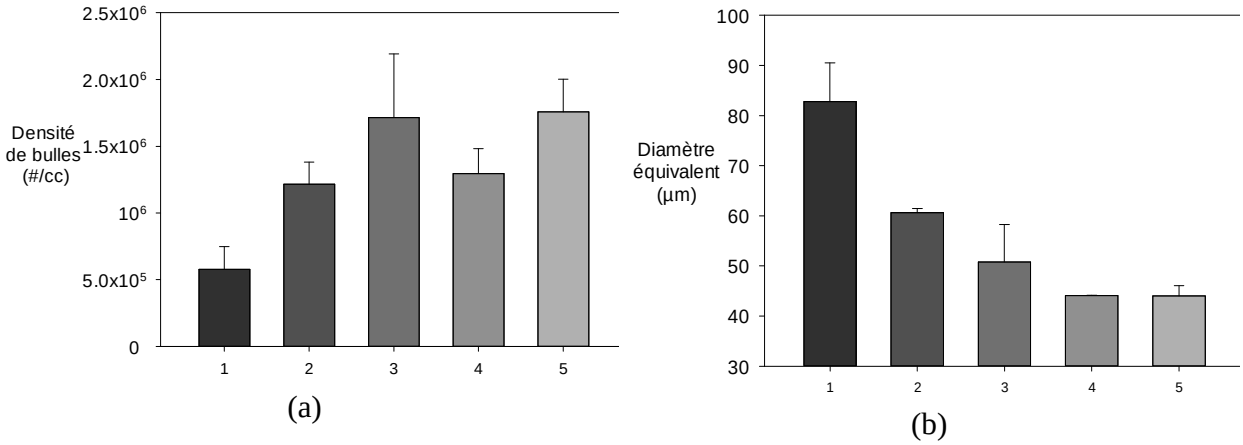


Figure 3-11: Morphologie des films extrudés selon la condition #4 en fonction du profil de température utilisé. (a) densité de bulles et (b) diamètre équivalent

L’effet de la température de filière a fait l’objet de tests particuliers. D’après la Fig. 3-12, il est important d’utiliser une température de filière suffisamment élevée pour ne pas brider le mécanisme de croissance des bulles. En effet, une température trop faible entraîne une importante

diminution de la viscosité et une diffusion du gaz plus faible dans le polymère, donc peu de bulles parviennent à maturité, au détriment des bulles plus petites qui disparaissent à cause du mécanisme de coarsening présenté en partie 1.2.3.

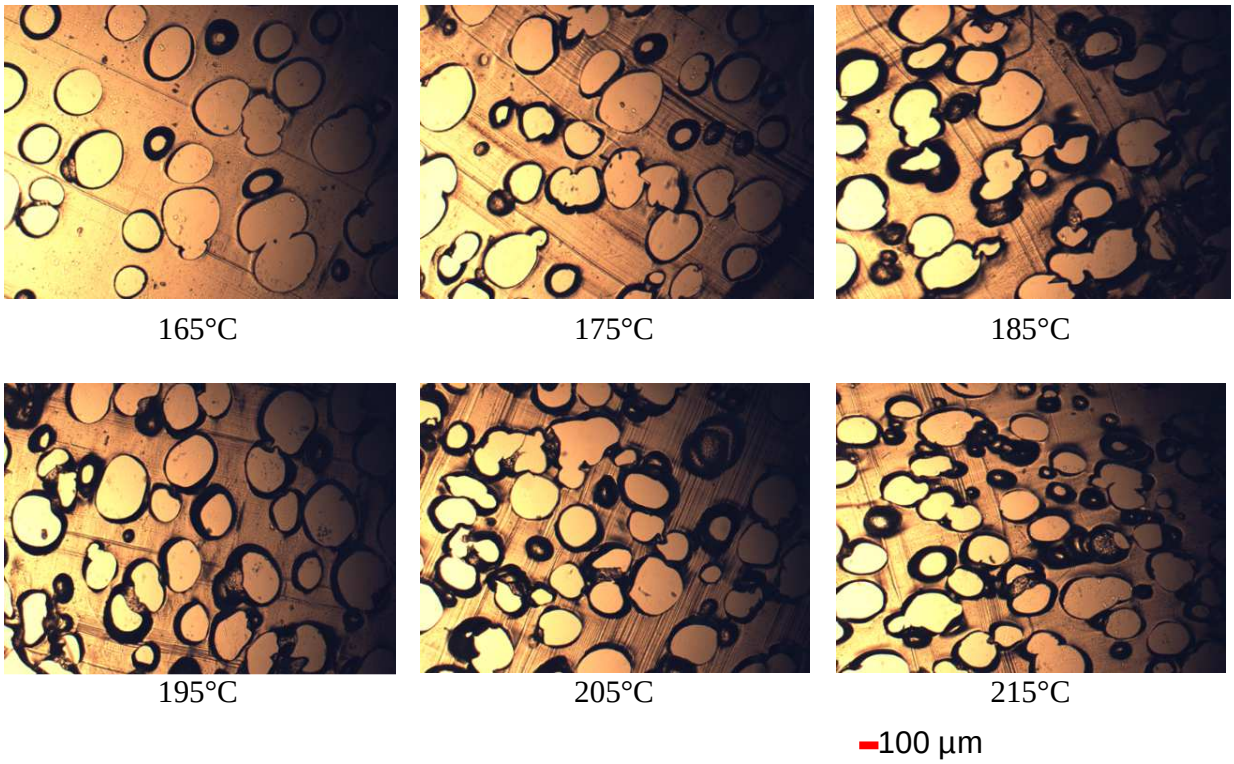
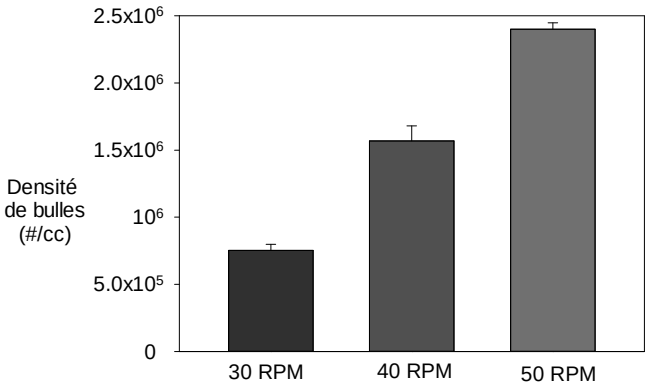


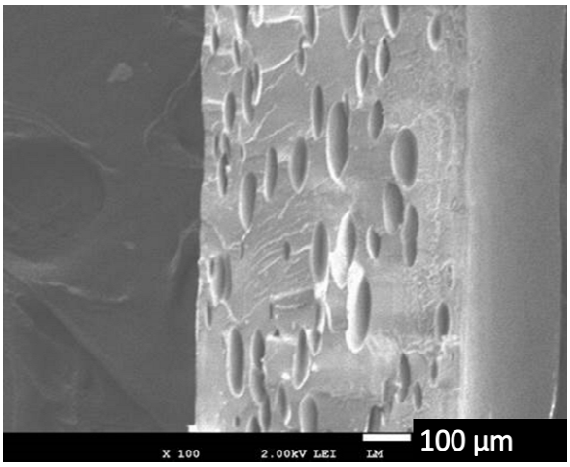
Figure 3-12: Évolution de la morphologie des mousses avec la température de filière (filaments extrudés selon la condition #5)

3.3.3 Vitesse d'extrusion

Des tests de soufflage de gaines ont été réalisés à différentes vitesses d'extrusion selon la condition #6, les résultats sont présentés dans la Fig.3-13.

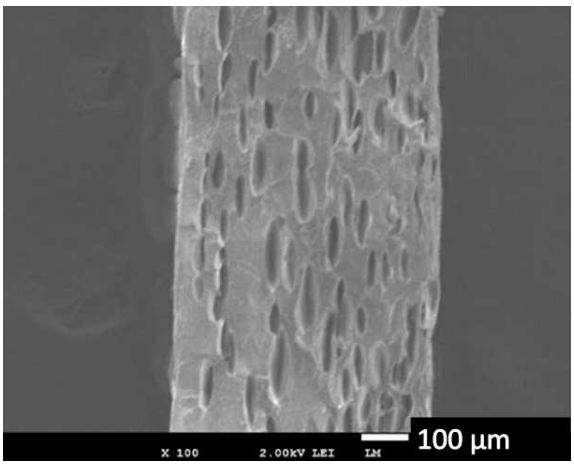


(a)



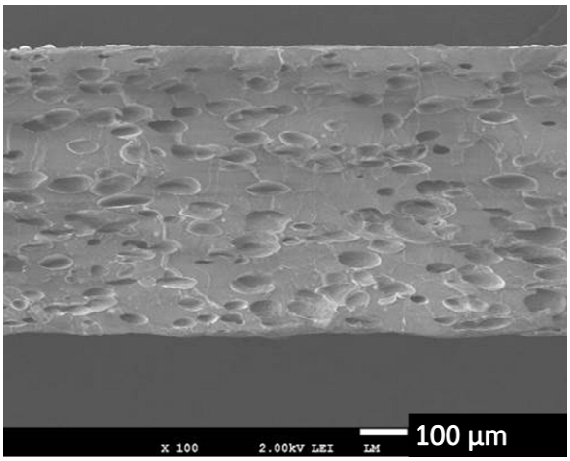
30 RPM, 23.4 MPa (3400 PSI)

(b)



40 RPM, 25.5 MPa (3700 PSI)

(c)



50 RPM, 26.9 MPa (3900 PSI)

(d)

Les pressions données sont les pressions mesurées en fin de vis au cours de l'extrusion.

Figure 3-13: Morphologie des mousses extrudées en soufflage de gaines selon la condition #6 pour différentes vitesses d'extrusion : (a) densité de bulles pour les différentes vitesses, (b) 30 rpm, (c) 40 rpm, (d) 50 rpm.

Les résultats expérimentaux montrent que plus la vitesse d'extrusion est élevée, plus la morphologie de mousse est homogène et plus la densité de bulles est élevée, tandis que la dimension des bulles diminue. Plusieurs explications sont possibles pour expliquer cet effet de la vitesse d'extrusion. Tout d'abord une haute vitesse d'extrusion, générant un haut taux de

cisaillement permet une bonne dispersion de l'agent gonflant dans le polymère fondu et il a été montré dans la littérature que la finesse et l'homogénéité de la mousse est liée à la qualité de la dispersion des molécules de gaz dans le polymère. D'autre part, une vitesse d'extrusion élevée engendre un débit élevé et donc un taux de chute de pression élevé. De plus, l'augmentation de la vitesse d'extrusion permet une augmentation de la pression en fin de vis. Park & Cheung (1997) ont montré que ce paramètre était peu influent dans le cas du moussage physique de polypropylène avec du dioxyde de carbone ou de l'isopentane. Mais l'établissement d'une pression élevée par l'utilisation d'une vitesse d'extrusion élevée permet de conserver le gaz dissous dans le polymère et d'éviter la nucléation prématurée dans l'instrument. Ainsi la coalescence est limitée et la qualité de la mousse est préservée.

Avec l'extrudeuse utilisée, il n'est pas possible de procéder au soufflage de gaines à des vitesses supérieures à 50 RPM pour le profil de température optimal déterminé précédemment car le couple atteint sa limite. Des échantillons ont été prélevés à une vitesse d'extrusion de 64 RPM et une température légèrement plus élevée mais les résultats n'ont pas montré d'amélioration. Au contraire, il est plus difficile d'obtenir une bulle stable à cause des limites de l'extrudeuse et la mousse ne présente pas une morphologie homogène.

3.3.4 Taux d'étirement et de gonflement

À la différence de l'extrusion classique, pour le soufflage de films la mise en œuvre est primordiale après la sortie de la filière. À la sortie de la filière le polymère est sous forme d'un tube qu'il faut étirer et gonfler de manière appropriée afin de lui donner les dimensions – largeur et épaisseur – souhaitées. L'influence des taux d'étirage (TUR) et de gonflement (BUR) a été étudiée et est représentée à la Fig.3-14. Les échantillons sont obtenus selon la condition #7 précédemment définie.

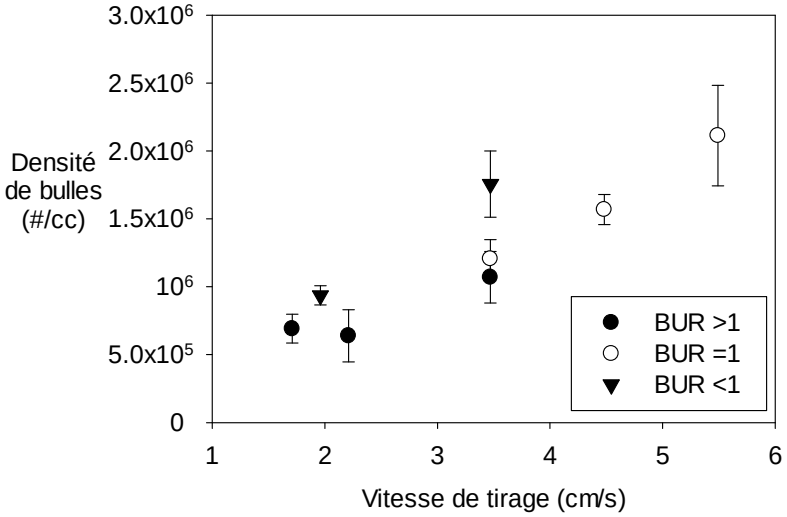


Figure 3-14: Densité de bulles en fonction du tirage, pour des BUR de 0.7, 1 et 1.3. Les films sont extrudés selon la condition #7

D'après les résultats, plus le taux d'étirage est élevé plus la morphologie de la mousse est fine. En effet, un étirement important permet un refroidissement rapide et le figeage de la morphologie avant une trop importante croissance et coalescence des bulles. Cependant, l'utilisation d'un TUR élevé réduit encore davantage les propriétés mécaniques du film obtenu. L'épaisseur du film est alors plus faible, mais une autre hypothèse pouvant expliquer cette perte de propriétés mécaniques est l'étirement des bulles elles-mêmes. Lorsque le TUR est faible, la dimension des bulles est supérieure mais les bulles sont sphériques. Au contraire, lorsque le TUR est élevé les bulles sont plus petites mais déjà étirées. Alors lors des tests de traction sur les films, les bulles ne peuvent plus jouer un rôle de dissipation des contraintes en se déformant, car elles se rompent dès l'application d'une force.

L'effet du BUR est opposé à celui du TUR : un BUR faible est préférable pour préserver une bonne morphologie de mousse. En effet, la densité des bulles est plus élevée pour un BUR de 0.7. L'augmentation du BUR à des valeurs de 1 et 1.3 voit la densité de bulles diminuer. Cela peut être expliqué par la coalescence des bulles sous l'action du cisaillement. Or l'obtention d'un BUR inférieur à 1 résulte de la contraction de la gaine après la sortie de filière et n'est pas acceptable, il est donc préférable de se cantonner à un BUR égal à 1.

3.3.5 Charges solides et mélanges de polymères

Afin de favoriser la nucléation hétérogène, des charges solides – talc, noir de carbone – ont été ajoutées à la résine. La densité de bulles des échantillons de films prélevés selon la condition #8 est représentée à la Fig.3-15. L'efficacité de ces agents de nucléation a été prouvée pour le moussage physique de différents polymères mais d'après les résultats obtenus ici, l'utilisation d'agents de nucléation dans le cas du moussage chimique ne permet pas d'améliorer la morphologie de la mousse. Une hypothèse permettant d'expliquer cela est la présence de charges solides dans l'agent gonflant lui-même. En effet, il s'agit d'une poudre présentant 40% en masse de résidu minéral, comme cela peut être observé d'après le résultat d'analyse thermogravimétrique (TGA) représenté en Fig.3-16. D'après les informations fournies par le fabricant, il s'agit de silice amorphe. L'agent gonflant contenant déjà un agent de nucléation, l'ajout de davantage de particules est inefficace pour l'amélioration de la nucléation. Une détérioration de la morphologie peut même être observée, qui peut être expliquée par la formation de vides interstitiels où le polymère n'est pas présent entre les particules et ne limite pas la croissance et la coalescence des bulles.

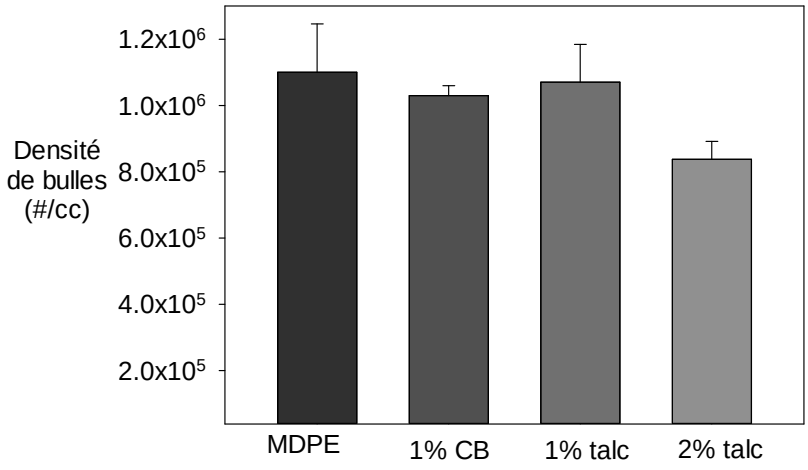


Figure 3-15: Densité de bulles pour des films extrudés selon la condition #8 avec ajout de talc ou noir de carbone.

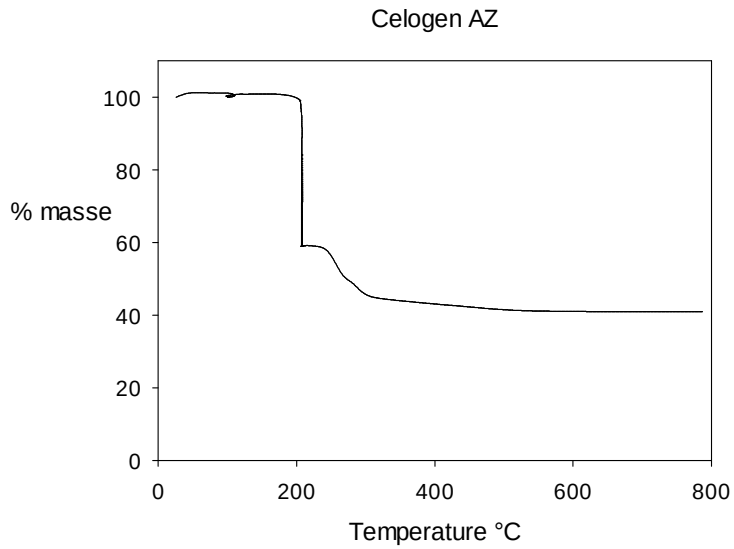


Figure 3-16: Analyse TGA de l'agent gonflant Celogen AZ mettant en évidence un résidu minéral de 40% en masse.

Une autre stratégie pour permettre l'augmentation de la densité de bulles consiste à limiter la croissance des bulles et leur fusion due à la rupture des cloisons. Pour cela, il faut conférer à la résine un comportement de durcissement à l'élongation. Cela est possible avec l'ajout de polymères branchés, les échantillons sont obtenus selon la condition #9 et les résultats sont présentés en Fig.3-17 et des images de microscopie sont présentées en Fig.3-18.

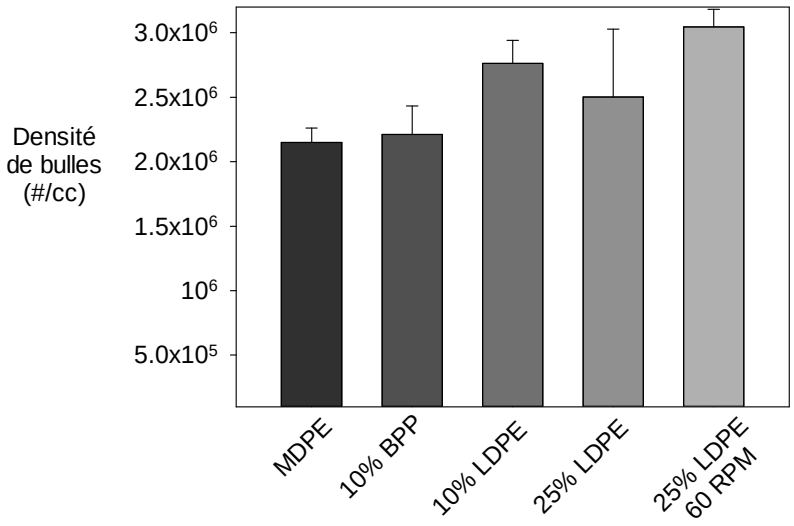
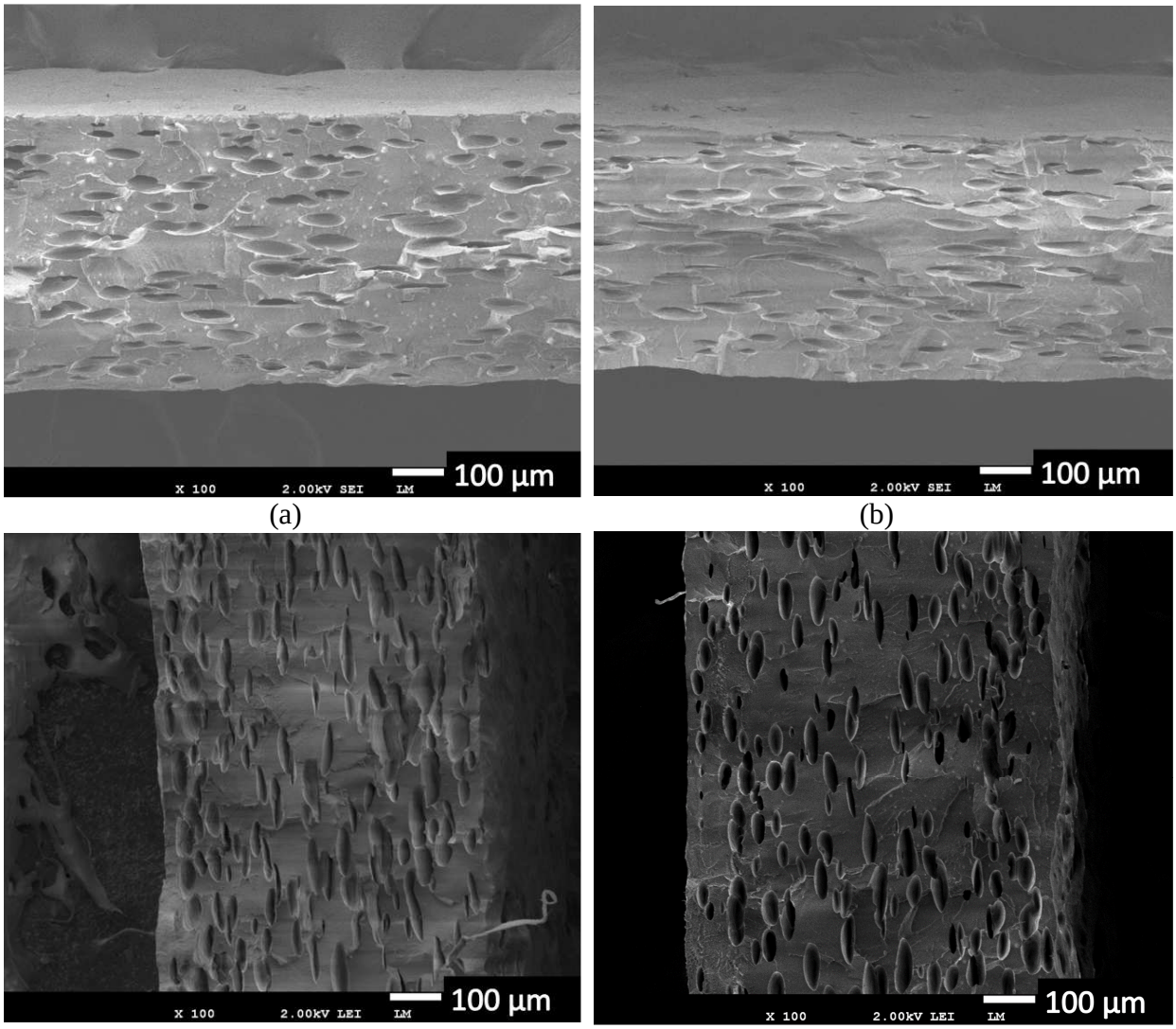


Figure 3-17: Densités de bulles de mousses contenant différents mélanges de polymères, extrudées selon la condition #9.

L'ajout de 10% en masse de PP branché ne permet pas une augmentation significative de la densité de bulles. Une concentration plus élevée (25 % en masse) a été testée en filament uniquement et a présenté une amélioration conséquente de la densité de bulles, mais n'a pas fait l'objet de tests approfondis car il est à l'encontre des intérêts industriels d'ajouter du polypropylène dans la formulation de la géomembrane. L'ajout de LDPE est plus efficace que l'ajout de PP branché, car les polymères se mélangent de façon plus homogène. En effet, l'utilisation de 10% en masse de LDPE permet de passer d'une densité de bulles de $2.15x10^6$ bulles/cm^3 à une densité de $2.76x10^6$ bulles/cm^3. Avec l'augmentation de la concentration de LDPE, la viscosité du mélange plus faible a nécessité l'augmentation de la vitesse d'extrusion pour maintenir une pression élevée en entrée de filière. L'utilisation de 25% en masse de LDPE et l'extrusion à 60 RPM ont permis une amélioration de 27% de la densité de bulles : $3.05x10^6$ bulles/cm^3 est la densité obtenue la plus élevée.



(a) (b)

(c) (d)

Figure 3-18: Morphologie des mousses extrudées selon la condition #9 contenant (a) MDPE seul, (b) 10wt% BPP, (c) 10wt% LDPE, (d) 25% LDPE (60 rpm)

3.3.6 Type et géométrie de filières

Plusieurs filières ont été utilisées pour la fabrication de mousses au cours du projet, dont certaines caractéristiques géométriques sont répertoriées dans le Tableau 3-6. La morphologie des mousses obtenues est différente selon la filière utilisée. En utilisant différentes filières, l'objectif est de déterminer une condition commune en termes de taux de chute de pression, indépendamment de la géométrie de la filière. Cependant, d'après les résultats présentés dans le

Tableau 3-7 calculés à partir des équations 8 à 17 (Cf. partie 1.5), la densité de bulles n'est pas corrélée à la variation du taux de chute de pression. Cette observation est à nuancer car les calculs ne prennent en compte que la toute dernière section des filières, et ne reflètent pas la chute de pression dans toute la filière. Une étude plus complète dans chaque section de la filière pourrait permettre d'obtenir des résultats plus pertinents. Les dimensions de la dernière zone des filières sont dans le Tableau 3-6 et les caractéristiques rhéologiques de la résine utilisées pour le calcul sont celles du Tableau 3-2 (Cf. Partie 3.2.1)

doit tendre vers 1 pour justifier l'approximation

Tableau 3-6: Dimensions des dernières zones de filières utilisées.

Filière	*Rayon interne (mm)*	*Rayon externe (mm)*	*Ratio Rayon interne/ Rayon externe*
Circulaire	-	2.35	-
Annulaire (Polytechnique)	24.9	25.93	0.9603
Annulaire (Solmax)	1092.2	1095	0.9974

Tableau 3-7: Taux de chute de pression calculés pour différentes filières dans différentes conditions.

Filière	*Vitesse d'extrusion (RPM)*	*Débit volumique (mm^3/s)*	*Taux de chute de pression (MPa/s)*	*Densité de bulles ($\#/cm^3$)*
Circulaire (1 trou)	20	1537	21.96	$6.09x10^3$
Circulaire (1 trou)	40	2700	49.58	$2.26x10^4$
Circulaire (1 trou)	60	2988	57.40	$3.82x10^4$
Circulaire (1 trou)	80	4130	91.62	$7.01x10^4$
Annulaire	50	3418	0.0177	$2.15x10^6$
Annulaire	55	3686	0.0167	
Annulaire (Solmax)		403406	1.775E-05	

Notes :

- Les profils de température ne sont pas les mêmes pour tous les tests, ce tableau a pour but de présenter les résultats afin d'obtenir un ordre de grandeur des taux de chute de pression utilisés.
- Le débit massique est mesuré par pesée de l'extrudat prélevé durant en temps donné (60 à 120 s). Le débit volumique est calculé en utilisant la densité du polymère seul, donnée par le fournisseur.
- Le débit volumique relatif à la filière de Solmax est une estimation en fonction de la productivité moyenne de l'unité. Il ne s'agit pas d'une mesure faite au cours d'une expérimentation.

Des tests réalisés au laboratoire d'innovation industrielle Polynov avec une tour conçue pour la coextrusion de films mutlicouches où quatre extrudeuses sont branchées sur une filière de type 'pancake' n'ont pas permis d'obtenir une mousse satisfaisante, quels que soient les paramètres de vitesse d'extrusion et de température. Sur une partie de la gaine une mousse relativement fine, avec des bulles tout de même visibles à l'œil nu, est observée. Alors que sur une autre partie de la gaine, très peu de bulles de grande dimension sont produites. Cette gaine est montrée à la Fig. 3-19. Cette morphologie non homogène peut être expliquée par le design de la filière, conçue pour la co-extrusion allant jusqu'à 7 couches. Il s'agit d'une filière de type pancake où les canaux sont en forme de spirale, comme représenté à la Fig.3-20. Cette géométrie tortueuse des canaux peut mener à une chute de pression prématurée et à la nucléation de bulles dans la filière. Ce qui expliquerait l'aspect de la mousse extrudée.

Il n'a donc pas été possible de réaliser un film multicouches avec le cœur moussé et deux peaux non moussées. Cela aurait pu permettre de recouvrer un peu les propriétés mécaniques dégradées par le moussage.

Figure 3-19: Aspect de la mousse obtenue avec une filière de type 'pancake'.

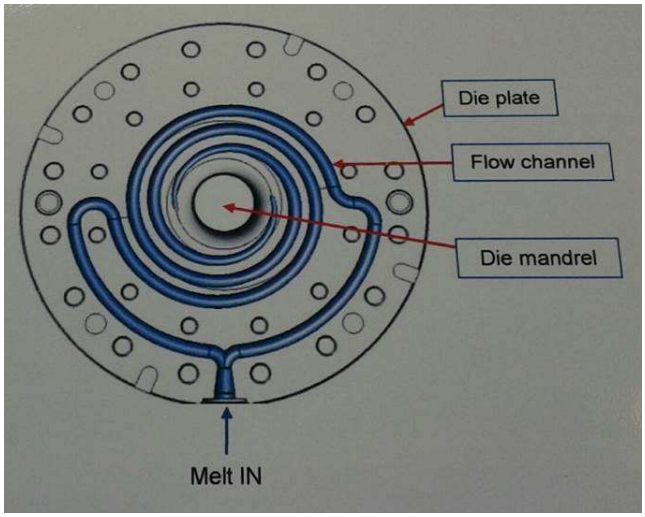


Figure 3-20: Design d'une couche de la filière de type 'pancake'

3.4 Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques (module, contrainte maximale et élongation à la rupture) des films sont présentées dans les graphiques à la Fig.3-21. Les échantillons sont prélevés sur des films extrudés selon les conditions suivantes : résine MDPE, 0.65 phr d'agent gonflant Celogen AZ, profil de température B, vitesse d'extrusion 50 RPM, vitesse de tirage des rouleaux 5.5 cm/s, BUR égal à 1. La réduction des propriétés mécaniques des films moussés par rapport aux films non moussés est très importante et n'est pas satisfaisante pour l'application à une géomembrane.

Cependant, les épaisseurs des films obtenus sont très faibles – 0.5 à 0.8 mm – par rapport aux films extrudés à Solmax – jusqu'à 2 mm d'épaisseur. De plus, l'extrusion multicouche avec deux peaux non moussées peut légèrement améliorer les propriétés mécaniques des films. D'autre part, l'utilisation des films moussés pour des applications autres que des géomembranes est envisageable.

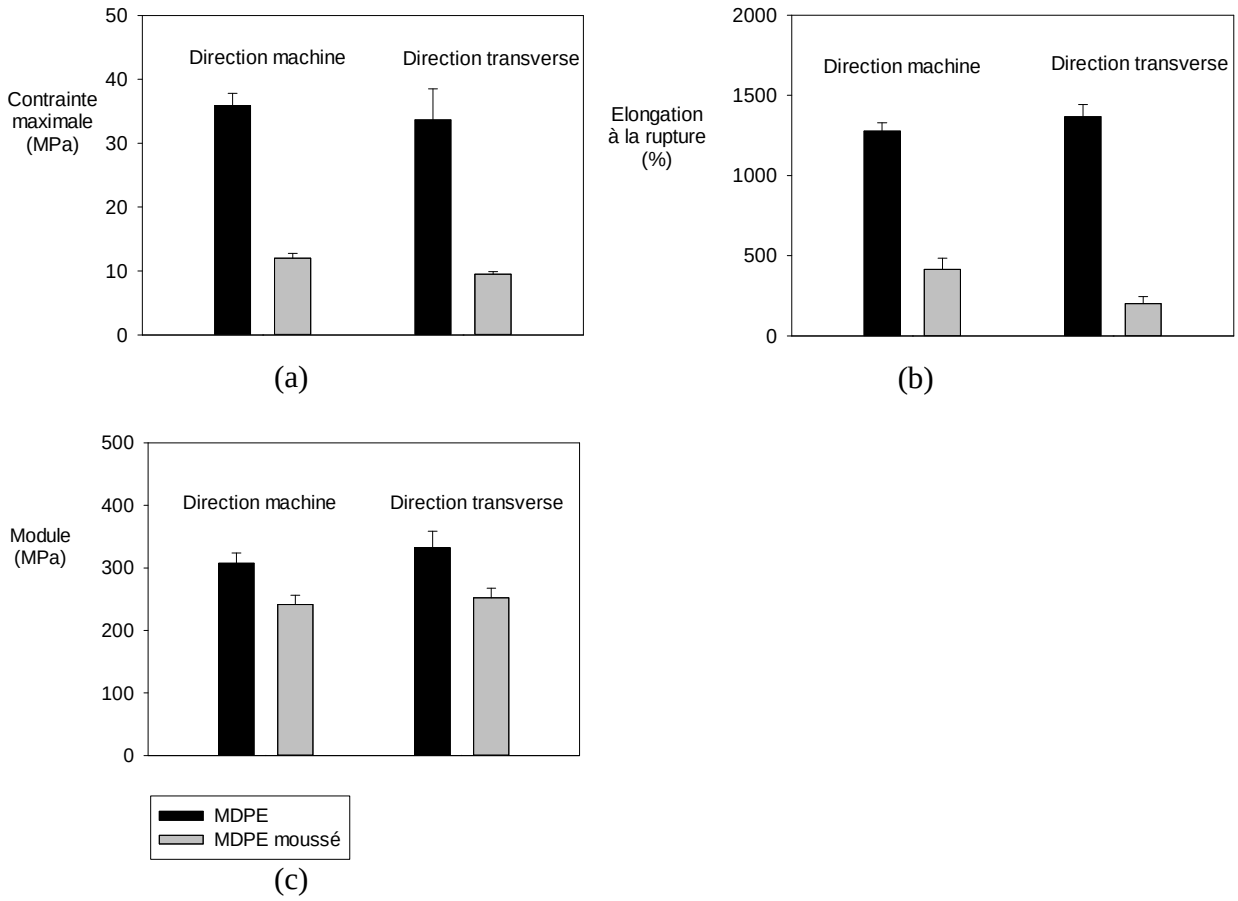


Figure 3-21: Propriétés mécaniques des films moussés selon la condition #9 et non moussés. (a) Contrainte maximale (MPa), (b) Élongation à la rupture (%) et (c) Module d'Young (MPa).

3.5 Paramètres optimaux

À l'issue des nombreux tests réalisés, un profil de température optimal a pu être établi pour le couple polymère / agent gonflant considéré : MDPE / Celogen AZ.

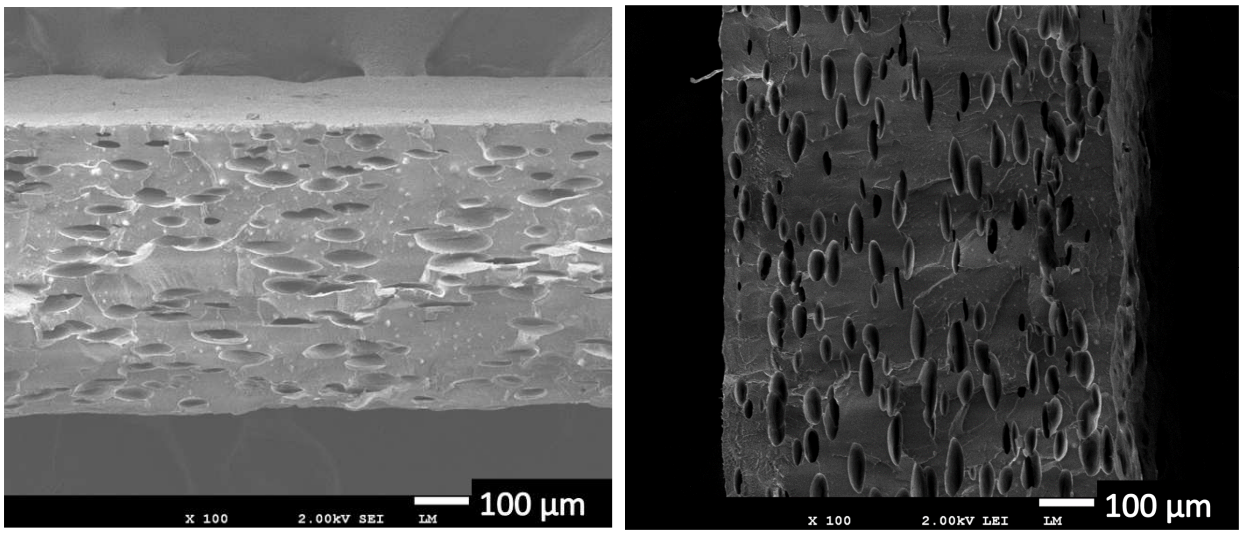
Il a été montré que plus la vitesse d'extrusion, et par conséquent la pression en fin de vis sont élevées plus la morphologie de la mousse est fine. Avec l'extrudeuse utilisée, le profil de température et le couple polymère/agent gonflant (MDPE/Celogen AZ), une limite de couple de la machine n'a pas permis d'aller au-delà de 50 RPM pour éventuellement améliorer davantage la qualité de la mousse. Il est possible de dépasser cette limite avec l'utilisation d'un mélange contenant 25% en masse de LDPE de viscosité plus faible.

Concernant le procédé après la sortie de filière, il a été montré qu'un refroidissement le plus rapide est celui permettant d'obtenir la morphologie la plus fine. Il faut cependant veiller à ne pas refroidir la filière elle-même car cela nuit à la nucléation et créé une perturbation du profil de températures dans la filière, menant à la production d'une mousse non homogène. En soufflage de gaines, il faut se limiter au BUR le plus faible, c'est-à-dire 1, afin de de ne pas trop déformer les bulles nucléées et détériorer la mousse. Le TUR doit être élevé, en veillant à ne pas déchirer la gaine, ce qui est plus délicat que dans le cas du polymère non moussé.

Le Tableau 3-8 rassemble les paramètres optimaux du procédé à l'issue du projet, avec les caractéristiques de la mousse obtenue, tandis que les images en microscopie électronique des films obtenus sont présentées à la Fig.3-22.

Tableau 3-8: Paramètres optimaux du procédé.

Instruments	*Extrudeuse monovis, filière annulaire*	
Système polymérique	MDPE + 0.65 phr Celogen AZ	MDPE + 0.65 phr Celogen AZ + 25wt% LDPE
Dispersion de l'agent gonflant	Masterbatch de 1 phr préparé en extrusion bi-vis	Masterbatch de 1 phr préparé en extrusion bi-vis
Vitesse d'extrusion	50 RPM	60 RPM
Pression mesurée en fin de vis	2.7 MPa (env. 4000 PSI)	2.7 MPa (env. 4000 PSI)
Densité de bulles (#/cm^3)	2.15x10^6	3.05x10^6
Diamètre moyen équivalent (µm)	46.5	39.5
Réduction de densité (par rapport à la résine non moussée)	22.5%	-
Réduction de l'élongation à la rupture	96.0%	-



(a) (b)

Figure 3-22: Morphologie des films extrudés dans les conditions optimales. (a) MDPE seul, (b) 75wt% MDPE, 25% LDPE

CHAPITRE 4 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

4.1 Conclusion

La présente étude a démontré la possibilité de mettre en œuvre un film de polyéthylène moussé par l'azodicarbonamide. Afin d'obtenir la morphologie de mousse la plus fine, la quantité optimale d'agent gonflant a été déterminée pour la résine MDPE et les instruments – extrudeuse et filières – utilisés. Il a été montré que les paramètres critiques sont le profil de température et la vitesse d'extrusion, qui doit être rapide afin de permettre l'établissement d'une pression élevée dans la filière. Une attention particulière doit être portée à l'élaboration du profil de température et aux variations de température car le moussage chimique est un procédé très sensible. Il faut prendre en compte la plage de température de mise en œuvre du polymère, celle de décomposition de l'agent gonflant, et veiller à permettre la fusion du polymère suffisamment tôt dans le fourreau alors qu'il est préférable de décomposer l'agent gonflant plus près de la sortie de la filière. Un autre paramètre primordial est le refroidissement pour le figeage de la morphologie. Il est donc plus facile de mettre en œuvre des produits minces, car le refroidissement est alors rapide et homogène. L'utilisation d'agents de nucléation – talc et noir de carbone – ne s'est pas révélée efficace, mais l'ajout de LDPE présentant un comportement de durcissement à l'élongation permet d'améliorer la morphologie de la mousse en termes de densité de bulles, taille des bulles et homogénéité de la mousse. Ce projet a permis de se rendre compte que l'utilisation d'une filière type pancake n'est pas recommandée pour l'extrusion de mousses à cause de sa géométrie tortueuse et de la nucléation prématurée qui en résulte. Cependant, la mise en œuvre par gonflage de gaines est tout à fait possible, et la pression élevée dans la filière permet l'obtention d'une mousse fine. La préparation d'un masterbatch par extrusion bi-vis est une bonne manière de procéder pour améliorer la dispersion du gaz dans le polymère et permet une amélioration drastique de la morphologie de la mousse extrudée.

4.2 Recommandations

La morphologie de la mousse obtenue n'est pas microcellulaire selon la définition trouvée dans la littérature (10^9 bulles/cm^3 pour des diamètres maxima de 10µm) mais est relativement fine. Elle pourrait être améliorée par l'utilisation d'autres résines LDPE qui avec leur structure ramifiée et donc des propriétés de durcissement à l'élongation seraient capable de limiter la croissance et la coalescence des bulles au profit d'une densité élevée. Augmenter la vitesse d'extrusion et la pression en fin de vis qui en l'état sont limitées par le couple de l'extrudeuse utilisée est une autre stratégie à explorer pour améliorer la morphologie de la mousse. Pour la poursuite du travail, il serait également intéressant de réaliser une extrusion multicouches avec une filière de co-extrusion qui ne soit pas de type pancake. Des peaux non moussées permettraient de recouvrir un peu des propriétés mécaniques dégradées par le moussage.

L'objectif de ce projet de maîtrise étant de proposer à Solmax International Inc. une solution de géomembrane moussée pour application industrielle, le passage de l'unité d'extrusion de Polytechnique à celle de Solmax reste à faire. Le masterbatch contenant l'agent gonflant réalisé par un fournisseur de Solmax doit être testé à Polytechnique selon les conditions optimales pour l'extrudeuse connue afin de vérifier que les résultats obtenus sont les mêmes que lors de l'utilisation du masterbatch réalisé au laboratoire de Polytechnique en extrusion bi-vis. Par la suite, des tests doivent être entrepris en production afin de reproduire voire d'améliorer les films moussés. Si la morphologie de mousse obtenue avec l'unité de production de Solmax est satisfaisante, alors des tests mécaniques et de perméabilité pourront être effectués afin de proposer une gaine moussée parmi les produits offerts par Solmax.

BIBLIOGRAPHIE

Abe, S., & Yamaguchi, M. (2001). Study on the foaming of crosslinked polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science, 79*(12), 2146-2155. doi: 10.1002/1097-4628(20010321)79:12<2146::aid-app1022>3.0.co;2-q

Aseeva, R. M. K., Daniel. ; Sendijarevic, Vahid. (2004). *Handbook of polymeric foams and foam technology* (2nd[e] éd.). Munich, Germany.

Baldwin, D. F., Park, C. B., & Suh, N. P. (1996). An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: Shaping and cell growth control. *Polymer Engineering & Science, 36*(10), 1425-1435. doi: 10.1002/pen.10537

Baldwin, D. F., Park, C. B., & Suh, N. P. (1996). A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I: Microcell nucleation. *Polymer Engineering & Science, 36*(11), 1437-1445. doi: 10.1002/pen.10538

Baldwin, D. F., Park, C. B., & Suh, N. P. (1996). A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part II: Cell growth and process design. *Polymer Engineering & Science, 36*(11), 1446-1453. doi: 10.1002/pen.10539

Behravesh, A. H., Park, C. B., & Venter, R. D. (1998, Apr 26-30). *Approach to the production of low-density, microcellular foams in extrusion.* Communication présentée à 56th Annual Technical Conference of the Society-of-Plastics-Engineers - Plastics on My Mind (ANTEC 98), atlanta, ga (vol. 44, p. 1958-1967).

Berghaus, U., & Wirtz, R. (1999). Extrusion lines for the production of foamed thermoforming sheet. *Kunststoffe Plast Europe, 89*(4), 7-9.

Bird, R. B. (1977). *Dynamics of polymeric liquids*. New York.

Bordes, J.-L. (1995). Géomembranes Utilisation en génie civil. *Techniques de l'ingénieur Génie civil - Terrassement et remblaiement, base documentaire : TIB233DUO*(ref. article : c5430). Tiré de http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-th3/genie-civil-terrassement-et-remblaiement-42233210/geomembranes-c5430/

Burt, J. G. (1967). *Blowing agent in polystyrene sheet foam.* Communication présentée à 25th SPE -- Annual Technical Conference, May 15-18 1967, Stamford, CT, United States (vol. 13, p. 480-483).

Cantor, K. Blown Film Extrusion - An Introduction (p. 148): Hanser Publishers.

Chatain, M. (1993). Comportements physique et thermomécanique des plastiques. *Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, base documentaire : TIB152DUO*(ref. article : a3110). Tiré de http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/proprietes-generales-des-plastiques-42152210/comportements-physique-et-thermomecanique-des-plastiques-a3110/

Chen, L., Blizard, K., Straff, R., & Wang, X. (2002). Effect of filler size on cell nucleation during foaming process. *JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS, 38*(2), 139-148. doi: 10.1106/002195502022245

Chen, L., Sheth, H., & Kim, R. (2001). Gas absorption with filled polymer systems. *Polymer Engineering & Science, 41*(6), 990-997. doi: 10.1002/pen.10800

Chen, L. E. E., Sheth, H., & Wang, X. (2001). Effects of Shear Stress and Pressure Drop Rate on Microcellular Foaming Process. *Journal of Cellular Plastics, 37*(4), 353-363. doi: 10.1106/vhc8-33k7-m1c7-0m2h

Doroudiani, S., Park, C. B., & Kortschot, M. T. (1996). Effect of the crystallinity and morphology on the microcellular foam structure of semicrystalline polymers. *Polymer Engineering & Science, 36*(21), 2645-2662. doi: 10.1002/pen.10664

Doroudiani, S. P., C.B. ; Kortschot, M.T. (1996). Characterization of microcellular foamed HDPE-PP blends. *Journal of Engineering and Applied Science, 2* 1914-1917.

Emmanuel, W., Fabien, G., & Christophe, M. (2014). Thermogravimétrie. *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse, base documentaire : TIB384DUO*(ref. article : p1260). Tiré de http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-thermiques-d-analyse-42384210/thermogravimetrie-p1260/

Fang, Y. (2004). *Rheological effects in film blowing of polyethylene blends.* (ProQuest, UMI Dissertations Publishing). Tiré de http://polymtl.summon.serialssolutions.com/

Fang, Y. L., Carreau, P. J., & Lafleur, P. G. (2003). Rheological effects of polyethylenes in film blowing. *Polymer Engineering and Science, 43*(7), 1391-1406. doi: Doi 10.1002/Pen.10118

Fredrickson, A., & Bird, R. B. (1958). Non-Newtonian Flow in Annuli. *Industrial & Engineering Chemistry, 50*(3), 347-352. doi: 10.1021/ie50579a035

Gamache, E. (2010). Soufflage de gaine. *Techniques de l'ingénieur Plasturgie : fabrications de corps creux, de films et de fils, base documentaire : TIB149DUO*(ref. article : am3702). Tiré de http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plasturgie-fabrications-de-corps-creux-de-films-et-de-fils-42149210/soufflage-de-gaine-am3702/

Gendron, R. (2005). *Thermoplastic foam processing: principle and development*.

Gendron, R., & Vachon, C. (2003). Effect of Viscosity on Low Density Foaming of Poly(Ethylene-Co-Octene) Resins. *Journal of Cellular Plastics, 39*(1), 71-85. doi: 10.1177/002195503032453

Guo, M.-C., Heuzey, M.-C., & Carreau, P. J. (2007). Cell structure and dynamic properties of injection molded polypropylene foams. *Polymer Engineering & Science, 47*(7), 1070-1081. doi: 10.1002/pen.20786

Han, C. D., Kim, Y. W., & Malhotra, K. D. (1976). A study of foam extrusion using a chemical blowing agent. *Journal of Applied Polymer Science, 20*(6), 1583-1595. doi: 10.1002/app.1976.070200615

Handa, Y. P., & Zhang, Z. (1998). *New pathways to microcellular and ultramicrocellular polymeric foams.* Communication présentée à American Society of Mechanical Engineers, Materials Division (Publication) MD, Anaheim, CA, USA (vol. 82, p. 1-4).

Huang, H.-X., & Wang, J.-K. (2007). Improving polypropylene microcellular foaming through blending and the addition of nano-calcium carbonate. *Journal of Applied Polymer Science, 106*(1), 505-513. doi: 10.1002/app.26483

Kim, S. G., Lee, J. W. S., Park, C. B., & Sain, M. (2010). Enhancing cell nucleation of thermoplastic polyolefin foam blown with nitrogen. *Journal of Applied Polymer Science* n/a-n/a. doi: 10.1002/app.32294

Kim, Y. H., Jeon, B. J., Cha, S. W., Nam, G. J., Park, C. Y., & Lee, G. J. (2008). Relationships between Processing Parameters and the Foaming Performances of Polyethylene for Coaxial Cable Insulation. *Polymer-Plastics Technology and Engineering, 47*(12), 1283-1288. doi: 10.1080/03602550802497925

Lacroix, C., Grmela, M., & Carreau, P. J. (1999). Morphological evolution of immiscible polymer blends in simple shear and elongational flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 86*(1-2), 37-59. doi: 10.1016/s0377-0257(98)00201-8

Lee, J. G., & Flumerfelt, R. W. (1995). nitrogen solubilities in low-density polyethylene at high-temperatures and high-pressures. *Journal of Applied Polymer Science, 58*(12), 2213-2219. doi: 10.1002/app.1995.070581209

Lee, J. W. S., & Park, C. B. (2006). Use of Nitrogen as a Blowing Agent for the Production of Fine-Celled High-Density Polyethylene Foams. *Macromolecular Materials and Engineering, 291*(10), 1233-1244. doi: 10.1002/mame.200600203

Lee, P. C., Wang, J., & Park, C. B. (2006). Extruded Open-Cell Foams Using Two Semicrystalline Polymers with Different Crystallization Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 45*(1), 175-181. doi: 10.1021/ie050498j

Lee, P. C., Wang, J., & Park, C. B. (2006). Extrusion of microcellular open-cell LDPE-based sheet foams. *Journal of Applied Polymer Science, 102*(4), 3376-3384. doi: 10.1002/app.24868

Lee, S.-T. (2000). *Foam extrusion : principles and practice*.

Lee, S.-T. R., Natarajan S. (2004). *Polymeric foams: Mechanisms and materials*.

Leung, S. N. S. (2009). *Mechanisms of cell nucleation, growth, and coarsening in plastic foaming: Theory, simulation, and experiment.* (Ph.D., University of Toronto (Canada), Ann Arbor). Accessible par ProQuest Dissertations & Theses A&I; ProQuest Dissertations & Theses Full Text. Tiré de http://search.proquest.com/docview/746800688?accountid=40695

Li, G., Gunkel, F., Wang, J., Park, C. B., & Altstädt, V. (2007). Solubility measurements of N2 and CO2 in polypropylene and ethene/octene copolymer. *Journal of Applied Polymer Science, 103*(5), 2945-2953. doi: 10.1002/app.25163

Maani, A. (2012). *Relationship between rheology, morphology and foamability of thermoplastic olefin (tpo) blends.* (École Polytechnique de Montréal, Montréal). Accessible par Proquest.

Markarian, J. (2006). Cost saving opportunities push foaming agents forward. *Plastics, Additives and Compounding, 8*(5), 22-25. doi: http://dx.doi.org/10.1016/S1464-391X(06)70636-5

Markarian, J. (2009). Foaming agents reduce weight and save energy costs. *Plastics, Additives and Compounding, 11*(1), 28-30. doi: http://dx.doi.org/10.1016/S1464-391X(09)70032-7

Martinivve, J. E., Suh, N. P., & Waldman, F. A. (1984). *Brevet ~US4473665-A*.

Middleman, S. (1977). *Fundamentals of polymer processing*.

Morrison, F. A. (2001). *Understanding rheology*.

Münstedt, H., Kurzbeck, S., & Stange, J. (2006). Advances in Film Blowing, Thermoforming, and Foaming by Using Long-Chain Branched Polymers. *Macromolecular Symposia, 245-246*(1), 181-190. doi: 10.1002/masy.200651326

Naguib, H. E., Park, C. B., Panzer, U., & Reichelt, N. (2002). Strategies for achieving ultra low-density polypropylene foams. *Polymer Engineering & Science, 42*(7), 1481-1492. doi: 10.1002/pen.11045

Park, C. B., Baldwin, D. F., & Suh, N. P. (1994). *Formation and application of polymer/gas mixtures in continuous processing of microcellular polymers.* Communication présentée à American Society of Mechanical Engineers, Materials Division (Publication) MD, Chicago, IL, USA (vol. 53, p. 109-124).

Park, C. B., Baldwin, D. R., & Suh, N. P. (1995). Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers. *Polymer Engineering and Science, 35*(5), 432. Tiré de http://search.proquest.com/docview/218597752?accountid=40695

Park, C. B., & Cheung, L. K. (1997). A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams. *Polymer Engineering and Science, 37*(1), 1. Tiré de http://search.proquest.com/docview/218586194?accountid=40695

Park, C. B., Padareva, V., Lee, P. C., & Naguib, H. E. (2005). Extruded open-celled LDPE-based foams using non-homogeneous melt structure. *Journal of Polymer Engineering, 25*(3), 239-260.

Park, C. B., & Suh, N. P. (1996). Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element. *Polymer Engineering & Science, 36*(1), 34-48. doi: 10.1002/pen.10382

Pop-Iliev, R., Dong, N., Xu, D., & Park, C. B. (2007). Visualization of the foaming mechanism of polyethylene blown by chemical blowing agents under ambient pressure. *Advances in Polymer Technology, 26*(4), 213-222. doi: 10.1002/adv.20102

Reyes-Lozano, C. A., Gudino, P. O., Gonzalez-Nunez, R., & Rodrigue, D. (2011). Preparation and characterization of HDPE/PA6 foam blends. *Journal of Cellular Plastics, 47*(2), 153-172. doi: 10.1177/0021955x10394545

Rudi, S., & Francis, P. (2014). Polymères allégés en extrusion. *Techniques de l'ingénieur Matières thermoplastiques : monographies, base documentaire : TIB147DUO*(ref. article : am3343). Tiré de http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/polymeres-alleges-en-extrusion-am3343/

Russell, C. P., & Christiansen, E. B. Axial, laminar, non-newtonian flow in annuli. *Ind.Eng.Chem., Process Des.Dev, 13* 391-p.391. Tiré de http://polymtl.summon.serialssolutions.com/

Sato, Y., Fujiwara, K., Takikawa, T., Sumarno, Takishima, S., & Masuoka, H. (1999). Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene,

high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures. *Fluid Phase Equilibria, 162*(1-2), 261-276. doi: 10.1016/s0378-3812(99)00217-4

Shetty, R., & Han, C. D. (1978). Study of Sandwich Foam Coextrusion. *Journal of Applied Polymer Science, 22*(9), 2573-2584. doi: 10.1002/app.1978.070220915

Solmax website. Tiré de www.solmax.com

Stallmann, M., Hoffmann, M., & Mueller, D. (2011). *Thermoplastic processing behaviour of foamed polyolefin sheets for tank building applications.* Communication présentée à FOAMS 2011 - 9th International Conference on Foam Processing and Technology, Iselin, NJ, United states (p. TPM F Div. SPE Palisades-NJ Sect. Soc. Plast. Eng.).

Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. (2010). doi: 10.1520/d0638-10

Stange, J., & Munstedt, H. (2006). Effect of long-chain branching on the foaming of polypropylene with azodicarbonamide. *Journal of Cellular Plastics, 42*(6), 445-467. doi: 10.1177/0021955x06063520

Stange, J., & Munstedt, H. (2006). Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures. *Journal of Rheology, 50*(6), 907-923. doi: 10.1122/1.2351880

Sun, Y. (2006). *Optimization of die geometry for polymer extrusion.* (ProQuest, UMI Dissertations Publishing). Tiré de http://polymtl.summon.serialssolutions.com/

Tadmor, Z. (2006). *Principles of Polymer Processing*.

Teh, J. W., Blom, H. P., & Rudin, A. (1994). A study on the crystallization behaviour of polypropylene, polyethylene and their blends by dynamic mechanical and thermal methods. *Polymer, 35*(8), 1680-1687. doi: 10.1016/0032-3861(94)90842-7

Vergnes, B., & Puissant, S. (2002). Extrusion Extrusion monovis (partie 1). *Techniques de l'ingénieur Plasturgie : procédés d'extrusion, base documentaire : TIB150DUO*(ref. article : am3650). Tiré de http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plasturgie-procedes-d-extrusion-42150210/extrusion-am3650/

Wang, J., Lee, P. C., & Park, C. B. (2011). Visualization of initial expansion behavior of butane-blown low-density polyethylene foam at extrusion die exit. *Polymer Engineering & Science, 51*(3), 492-499. doi: 10.1002/pen.21803

Wong, S., Naguib, H. E., & Park, C. B. (2007). Effect of processing parameters on the cellular morphology and mechanical properties of thermoplastic polyolefin (TPO) microcellular foams. *Advances in Polymer Technology, 26*(4), 232-246. doi: 10.1002/adv.20104

Xu, X., Park, C. B., Xu, D., & Pop-Iliev, R. (2003). Effects of die geometry on cell nucleation of PS foams blown with CO2. *Polymer Engineering & Science, 43*(7), 1378-1390. doi: 10.1002/pen.10117

Zhai, W., Wang, H., Yu, J., Dong, J., & He, J. (2008). Cell coalescence suppressed by crosslinking structure in polypropylene microcellular foaming. *Polymer Engineering & Science, 48*(7), 1312-1321. doi: 10.1002/pen.21095

Zhai, W., Wang, H., Yu, J., Dong, J., & He, J. (2008). Foaming behavior of polypropylene/polystyrene blends enhanced by improved interfacial compatibility. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 46*(16), 1641-1651. doi: 10.1002/polb.21498

Zhang, B. S., Lv, X. F., Zhang, Z. X., Liu, Y., Kim, J. K., & Xin, Z. X. (2010). Effect of carbon black content on microcellular structure and physical properties of chlorinated polyethylene rubber foams. *Materials & Design, 31*(6), 3106-3110. doi: 10.1016/j.matdes.2009.12.041

Zhu, Z., Park, C. B., & Zong, J. H. (2008). Challenges to the Formation of Nano-cells in Foaming Processes. *International Polymer Processing The Journal of the Polymer Processing Society, XXIII*(3), 270-276. doi: 10.3139/217.2050