

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION ET MODÉLISATION DE LA
DISPERSION DE CHARGES MINÉRALES
DANS UNE MATRICE POLYMÈRE

TOMAS LOZANO-RAMIREZ
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE CHIMIQUE)

DECEMBRE 2002

National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-80812-2

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-80812-2

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

CARACTÉRISATION ET MODÉLISATION DE LA
DISPERSION DE CHARGES MINÉRALES
DANS UNE MATRICE POLYMÈRE

présentée par : LOZANO-RAMIREZ Tomás

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

au jury d'examen suivant:

M. LEGROS Robert, Ph.D., président

M. LAFLEUR Pierre G., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. GRMELA Miroslav, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. BERTRAND François., Ph.D., membre

M. HRYMAK Andrew N., Ph.D., membre et évaluateur externe

REMERCIEMENTS

Ces remerciements s'adressent à :

Au Conseil National des Sciences et Technologie du gouvernement du Mexique (CONACyT) pour l'aide financière fournie pour la réalisation de cette thèse.

Monsieur Pierre Lafleur pour ses conseils scientifiques, pour sa confiance et pour son appui dans les moments difficiles.

Monsieur Miroslav Grmela, pour sa disponibilité et son implication pertinente dans la partie théorique du projet.

Mes collègues, et amis: Pierre Sauriol, Pierre Sarazin, Ramin, Rachid, Gabriel Ascanio, Eric, Alfa, Guillermo, Maricela, Zoé, Christophe, Ibrahim, Sylvia, Francisco, Stella, Clara, Fernando, Émilie, Patricia, Céline par ses conseils et encouragements.

Aux techniciens, associés et ex-associés du CRASP pour le support technique (Luc Parent, Robert Delisle, Jacques Beausoleil, Carol Painchaud, Karen Stoeffler, Claude Thibodeau, Sébastien Tremblay).

Mes parents, ma famille sans lesquels je ne serais jamais arrivé jusqu'ici.

RÉSUMÉ

Des études effectuées sur la dispersion d'agglomérats dans des écoulements simples ont révélé deux mécanismes de bris d'agglomérats différents : la rupture et l'érosion. La rupture se passe à des taux de cisaillement élevés tandis que le mécanisme d'érosion se passe à des faibles taux de cisaillement.

Dans le mécanisme de rupture, les agglomérats se cassent pour donner un faible nombre de fragments "daughter" dont la taille est similaire à celle des agglomérats parent ("parent agglomerats"). Pour ce mécanisme, la diminution de taille des agglomérats est très importante. Dans le mécanisme d'érosion, des fines particules dites "particules primaires" sont détachées de la périphérie (surface extérieure) de l'agglomérat. De cette façon, la réduction de taille se fait progressivement.

Dans la mise en forme de polymères chargés, la rupture d'agglomérats se déroule de la même façon que dans les écoulements simples.

Dans ce travail, les mécanismes d'érosion et rupture-agglomération d'agglomérats sont assimilés à une série infinie de réactions chimiques. Un nouveau modèle est présenté pour représenter ces mécanismes de dispersion. Le modèle proposé utilise un bilan de population d'agglomérats dans sa nouvelle formulation mathématique représentant l'érosion, rupture-agglomération comme l'évolution de la taille d'une particule sujette à des interactions de type champ moyen avec les autres particules. La formulation a été validée en étudiant la dispersion dans un système modèle constitué d'une fraction d'agglomérats de CaCO_3 suspendus dans une matrice de PP.

Les paramètres de rupture-agglomération ont été évalués à partir de cassure d'agglomérats dans une géométrie bien définie (écoulement simple). Pour ce faire, des

mélanges PP/CaCO₃ avec une concentration de 20% de charges ont été préparés par extrusion bivis avant d'être extrudés en filière capillaire à des taux de cisaillements variant entre 100 et 3180 s⁻¹. La rupture d'agglomérats a été observée à des cisaillements supérieurs à 160 s⁻¹.

Les paramètres d'érosion du modèle ont été évalués dans un mélangeur interne. Le cisaillement dans cet appareil était trop faible pour induire la rupture d'agglomérats cohésifs de CaCO₃. Le mécanisme de rupture a été négligé dans le mélangeur interne. La distribution de taille dans l'appareil a été suivie en fonction du temps et de la vitesse de rotation.

Une fois les paramètres de rupture et d'érosion évalués, le modèle a été appliqué pour le cas d'une machine largement utilisée dans l'industrie (une extrudeuse bivis corotative) dans laquelle les mécanismes de rupture et d'érosion ont lieu simultanément. Le logiciel LUDOVIC© a été utilisé pour modéliser les paramètres de l'écoulement le long de l'extrudeuse bivis. Les résultats expérimentaux de la distribution de taille sont comparés avec ceux de la simulation en tout point de l'extrudeuse bivis. Des paramètres évalués dans les écoulements simples et dans le mélangeur interne peuvent représenter raisonnablement le processus de dispersion le long l'extrudeuse bivis, où l'écoulement est complexe.

Le coefficient caractérisant l'érosion d'agglomérats (k_{el}) s'est révélé être une fonction linéaire du taux de cisaillement. Les paramètres du sous-modèle de rupture sont p , q , k_1 , k_2 , k_3 , m . Le coefficient de la fréquence de rupture d'agglomérats parents a été observé et est également une fonction linéaire du taux de cisaillement. Tous ces paramètres sont reliés à une combinaison des constantes cinétiques avec les coefficients stœchiométriques.

La majeure partie du travail expérimental a consisté à analyser la dispersion du système chargé. Un grand nombre de méthodes microscopiques servant à caractériser l'état réel de dispersion des polymères chargés ont été validées. Notamment, l'analyse de la dispersion sur un film mince par microscopie optique avec lumière polarisée a permis de déterminer une importante concentration de sphérolites de la phase β de PP formées par extrusion monovis. La performance à l'impact du PP chargé est améliorée avec de hautes concentrations de la phase β . Des hautes concentrations de la phase β de PP ont été observées même sans la présence d'agents de nucléation spéciaux. Des forts taux de cisaillement et une faible dimension des agglomérats sont des paramètres clés dans la formation des sphérolites de la phase β de PP. La présence de cette dernière a été corroborée par DSC et WADX.

La méthode optimale pour quantifier la dispersion a été l'observation des échantillons polis des mélanges PP/CaCO₃ par microscopie optique en mode réflexion ou par MEB. La distribution de taille de particules a été obtenue par analyse d'images en mode semi-automatique.

ABSTRACT

Previous studies on agglomerates dispersion in simple flow fields have revealed two main rupture mechanisms: breakup and erosion. The breakup occurs at high shear rates while at low shear rates erosion is dominant.

In the breakup mechanism the agglomerates breakdown to give a few number of fragments daughter with a size comparable to the parent agglomerates. In this mechanism the reduction of agglomerate size is important. In the erosion process, fine particles normally "primary particles" are detached on the external surface of the agglomerates. In the latter, the size reduction is done in a progressive fashion.

During the compounding of filled polymers, the rupture of agglomerates is similar to that in simple flow fields.

In this work, dispersion mechanisms as breakup-agglomeration and erosion are seen as an infinite series of chemical reactions. A new model to represent these mechanisms is given. The proposed model uses agglomerate size population balance in its new mathematical formulation expressing agglomeration-breakup and erosion as an evolution of one particle subjected to mean-field type interactions with others. CaCO_3 agglomerates suspended in Polypropylene was used as a model compound to validate the proposed formulation.

The parameters of breakup or splitting and agglomeration processes were evaluated in well defined flow fields. For that, PP/ CaCO_3 blends (fraction of CaCO_3 agglomerates suspended in PP) were extruded at high shear rates through different capillary dies. Shear rates ranging from 100 to 3180 s^{-1} were imposed to the blends. The agglomerate size distribution was analyzed before and after the capillary die. The changes in dispersion

were only correlated to the generated deformation for the die alone. The breakup of CaCO_3 agglomerates was observed for shear rates higher than 160 s^{-1} . k_1 , k_2 , k_3 , m , p and q are the breakup parameters. The coefficient of splitting frequency (k_1) increased linearly with the shear rate.

The erosion parameters of CaCO_3 agglomerates were calculated from different size distributions obtained with a Haake internal mixer. Several mixing times and rotor speeds of the mixer were used to modify the size distributions. In this device the breakup of agglomerates was not observed due to the relatively low shear generated. The erosion parameter (k_{el}) was also observed to increase linearly with the shear rate.

With breakup parameters evaluated through the capillary dies and the erosion parameters in the internal mixer, the model was applied to an industrial mixing device largely used "a Corotating Twin-Screw-Extruder". In the latter, breakup and erosion of the agglomerates take place simultaneously. The model predictions and the experimental data were compared in several zones of the extruder. The results of the evolution of the dispersion along the TSE can be predicted with accuracy with the new formulation using the parameters evaluated in simple flows and in the internal mixer. The software LUDOVIC © was used to calculate flow parameters along the extruder.

Most of the experimental work consisted in the analysis of agglomerate size distribution. Many microscopic techniques have been used to characterize the dispersion. The inspection of thin films under polarized light allowed us to find an important content of spherulites of β -phase of PP been formed, using a single screw extruder coupled with special mixing elements (Maddock elements). Important contents of β phase of PP were observed even without using special nucleators of this phase. High shear rates and a fine dispersion of filler particles are responsible for the formation of β phase of PP. The β -phase was corroborated using DSC and WAXD. Levels of β -phase are of particular

interest. Some properties as impact strength are improved by the presence of β -phase in mineral-filled PP.

The inspection of mechanically polished samples by reflected light microscopy and SEM was the most convenient technique to quantify the dispersion state of PP/CaCO₃ composites. The agglomerate size distribution was obtained using image analysis in semi-automatic mode.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	i
ABSTRACT.....	iv
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES FIGURES.....	xv
LISTE DES SYMBOLES.....	xix
CHAPITRE 1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objectifs.....	2
CHAPITRE 2. REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
2.1 Forces d'adhésion et de dispersion de particules cohésives.....	5
2.2 Études systématiques sur les mécanismes de dispersion	
d'agglomérats.....	7
2.2.1. Formes de rupture.....	8
2.2.2. Influence du type d'écoulement sur la dispersion.....	9
2.3 Modèles de dispersion.....	10
2.3.1 Cinétiques d'érosion.....	10
2.3.2 Cinétique de rupture.....	13
2.4 Caractérisation de la dispersion.....	17

2.4.1 Évaluation des indices de dispersion (qualité de la dispersion).....	20
2.5 Particularités de l'extrusion bivis	23
2.5.1 Types d'extrudeuses bivis.....	24
2.5.1.1 Eléments de mélange.....	27
2.5.1.2. Efficacité du mélange dans les blocs malaxeurs.....	28
2.6. Dispersion de charges cohésives dans les extrudeuses.....	29
2.7. Structure cristalline du PP.....	33
2.7.1 Types de sphérolites.....	34
2.7.2 Effet de la dispersion des charges sur la morphologie de la matrice.....	36
CHAPITRE 3. PRÉSENTATION DES ARTICLES.....	38
CHAPITRE 4. EFFECT OF FILLER DISPERSION ON POLYPROPYLENE MORPHOLOGY.....	41
4.1 Abstract.....	41
4.2 Introduction.....	42
4.3 Experimental.....	43
4.3.1 Materials.....	43
4.3.2 Quantification of the dispersion state.....	44
4.3.3 Co-rotating twin screw extruder experiments.....	45
4.3.4 Single screw extruder experiments.....	45
4.3.5 Sampling.....	45
4.3.6 Quantification of the crystalline β -structure.....	46
4.3.6 D.S.C.....	46
4.3.7 Polarizing optical microscopy and SEM.....	46

4.4 Results and discussion.....	47
4.4.1 Mechanisms of dispersion in the twin screw extruder.....	47
4.4.1.1 Macro-agglomeration of filler particles before a complete melting of the polymer matrix	47
4.4.1.2 Introduction of the filler midway of the extruder.....	47
4.4.1.3 Macro-agglomeration of filler particles when the filler is incorporated in the polymer matrix.....	48
4.4.1.4 Break-up of agglomerates in mixing sections.....	50
4.4.1.4.1 Effect of the width of kneading blocks on filler dispersion.....	51
4.4.1.4.2 Effect of the stagger angle of kneading blocks on filler dispersion.....	53
4.4.2 Evaluating dispersive mixing with a single screw extruder.....	53
4.4.2.1 Mechanisms of nucleating of the β -phase of PP.....	55
4.4.2.2 DSC results.....	58
4.4.2.3 Structure of β -phase spherulites.....	60
4.5 Conclusions.....	62

CHAPITRE 5. PARTICLE SIZE DISTRIBUTION: CHEMICAL-KINETICS AND

PARTICLE FORMULATION OF KINETIC EQUATIONS.....	64
5.1 Abstract.....	64
5.2 Introduction.....	65
5.3 Chemical Kinetics.....	66
5.3.1 Illustrative example.....	67
5.3.2 Properties of Solutions.....	68

5.3.2.1 Mass conservation.....	68
5.3.2.2 Approach of externally unforced systems to the chemical equilibrium.....	68
5.3.2.3 Properties of solutions far from equilibrium.....	70
5.3.3 Boltzmann's Kinetic Equation.....	71
5.3.4 Ginzburg-Landau-Cahn-Hilliard Equation.....	72
5.4 Population balance modeling. Size distribution of suspended particles.....	73
5.4.1 General Framework for Population Balance Equations.....	74
5.4.2 Examples of particular realizations of (5.22)-(5.27).....	76
5.4.2.1 The kinetic equations introduced in Pandya and Spielman (1982).....	76
5.4.2.2 Diffusion in the space of volumes of the agglomerates.....	79
5.4.2.3 Nucleation and erosion.....	80
5.5 Particle formulation.....	81
5.5.1 Particle formulation of the kinetic equations (5.31),(5.32) and (5.35).....	83
5.6 Concluding remarks.....	85

CHAPITRE 6. A CHEMICAL MODEL FOR THE DISPERSION OF FILLERS IN A POLYMERIC MATRIX

6.1 Abstract.....	86
6.2 Introduction.....	87
6.3 Description of the breakup and erosion process.....	88
6.4 Experimental.....	91
6.4.1 Materials.....	91
6.4.2 Experiments in internal mixer.....	91
6.4.3 Controlled breakup of agglomerates.....	92

6.4.4 Development of the dispersion along the twin-screw extruder.....	93
6.4.5 Characterization of the state of dispersion.....	94
6.5 Results and discussion.....	95
6.5.1 Results from the experiments carried out in the internal mixer.....	95
6.5.2 Controlled breakup of agglomerates.....	98
6.5.3 Calculation of parameters of splitting process.....	102
6.5.4 Erosion and breakup of agglomerates simultaneously.....	105
6.6 Conclusion.....	107
6.7 Nomenclature.....	107

CHAPITRE 7. MODELING FILLERS DISPERSION ALONG A TWIN-SCREW

EXTRUDER.....	110
7.1 Abstract.....	110
7.2 Introduction.....	111
7.3 Breakup and erosion model.....	111
7.4 Experimental.....	116
7.4.1 Materials.....	116
7.4.2 Twin screw extrusion experiments.....	116
7.4.3 Sampling.....	117
7.4.4 Characterization of the state of dispersion.....	118
7.5 Results and discussion.....	118
7.5.1 Model parameters.....	118
7.5.2 Simulation of the flow along the extruder.....	119
7.5.3 Dispersion state.....	121
7.5.4 Dispersion mechanisms of the agglomerates.....	123
7.5.6 Experiments vs. Model.....	124
7.6 Conclusion.....	132

7.7 Nomenclature.....	132
CHAPITRE 8. CONCLUSIONS ET RECO RECOMMANDATIONS	135
8.1 Conclusions.....	135
8.2. Recommandations.....	139
CHAPITRE9. RÉFÉRENCES.....	141
ANNEXE I. VALIDATION DES TECHNIQUES DE DISPERSION.....	153
AI.1 Introduction.....	153
AI.2 Description des techniques utilisées.....	154
AI.2.1 Film gonflé.....	154
AI.2.2 Film préparé par moulage par injection.....	155
AI.2.3 Gravure plasma.....	156
AI.2.4 Microtomie.....	158
AI.2.5 Polissage mécanique/abrasif.....	159
AI.2.5.1 Préparation des pastilles.....	160
AI.2.5.2 Préparation des blocs de polissage.....	160
AI.2.5.3 Polissage.....	161
AI.3 Quantification de la dispersion.....	162
ANNEXE II. PROGRAMME EN MATLAB POUR LE NOUVEAU MODÈLE.....	164
AII.1 Fichier no.1.....	164
AII.2 Fichier no.2.....	165
AII.3 Fichier no.3.....	168
AII.4 Fichier no.4.....	169
ANNEXE III. LE LOGICIEL LUDOVIC.....	171
AII.1 Introduction.....	171
AII.2 Principe général.....	171

AII.3 Calcul du taux de cisaillement.....	172
AII.4 Hypothèses pour les éléments de transport.....	172
AII.5 Hypothèses pour les éléments malaxeurs.....	174
AII.6 Calcul du temps de résidence.....	175
AII.7 Calcul de la température moyenne.....	175

LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1. Results for samples prepared with the reverse Maddock element or the internal mixer.....	55
Table 6.1. Erosion and breakup parameters used for the dispersion CaCO_3 agglomerates in PP matrix.....	105
Table 7.1 Parameters used in the dispersion model.....	127
Tableau AIII.1 Hypothèses de calcul, équations de Stokes et conditions aux limites dans le cas des éléments de vis remplis.....	173

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1. Différents mécanismes de dispersion : a) rupture, b) rupture-érosion, c) érosion; (Potente et Flecke, 1997).....	8
Figure 2.2 Configurations de vis utilisées dans les extrudeuses bvis (Hornsby,1995)....	24
Figure 2.3. Les différentes zones fonctionnelles au sein d'une extrudeuse bvis corotative (Agassant et al., 1996).....	27
Figure 2.4. Influence de l'épaisseur des éléments malaxeurs sur la dispersion (Andersen, 1994).....	29
Figure 2.5. Différents types de spherolites, I-IV observées sous lumière polarisée; a) Type I ($T_c=128^{\circ}\text{C}$), b) Type II ($T_c=138^{\circ}\text{C}$), c) Type III ($T_c=125^{\circ}\text{C}$), d) Type IV ($T_c=130^{\circ}\text{C}$). On remarque la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ dans les sphérolites combinées (Figure 2.5c).....	36
Figure 4.1. Figure 1. Configuration of the twin screw extruder used to extrude PP/ CaCO_3 samples through the capillary die.....	49
Figure 4.2. Agglomerate size distribution of the extruded samples, a) 2.21×10^6 Pa and b) 1.38×10^7 Pa generated at the end of the machine. In both cases the content of untreated CaCO_3 was 20% by weight.....	49
Figure 4.3. Configuration of the mixing zone of the TSE, a) non kneading blocks; b) four direct kneading blocks, total length=30 mm (30°); c) four direct kneading blocks, total length=60 mm (30°), d) four reverse kneading blocks, total length=60mm (-30°).....	51
Figure 4.4. Evolution of the dispersion index for the different mixing sections of the TSE.....	52
Figure 4.5. WAXD patterns of the filled polypropylene (5% wt of non-treated CaCO_3).....	56
Figure 4.6. DSC thermograms (second run) of, a) PP homopolymer, b) PP/ CaCO_3 90/10 (treated CaCO_3) and c) PP/ CaCO_3 90/10 (untreated CaCO_3).....	59

Figure 4.7. (a) an optical micrograph of 5% filled PP (untreated CaCO₃), b) same sample as (a) but observed by SEM under high magnification 62

Figure 6.1. Configuration of twin screw extruder used to pump material through capillary dies.....93

Figure 6.2. Configuration used to validate the dispersion model, the mixing section consists of eight direct kneading blocks (stagger angle=30°), total length=60mm.....94

Figure 6.3. Viscosities of PP homopolymer obtained by the internal mixer and the on-line capillary rheometer at 200°C.....96

Figure 6.4. Initial distribution function and distributions functions for a mixing time of 7 min. at 150 rpm. $\dot{\gamma} = 69 \text{ s}^{-1}$ (150rpm), $k_{el} = 0.000097 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 97

Figure 6.5. Size distribution of the experiments carried out on the capillary dies ($L/D_c = 47$, $D_c=1.85\text{mm}$).....100

Figure 6.6. Optical micrographs of PP/CaCO₃ samples: a) before the die, b) exit of the die ($L/D_c = 47$, $D_c=1.85\text{mm}$).....101

Figure 6.7. Plot of the splitting frequency parameter k_I vs. shear rate trough the capillary dies.....103

Figure 6.8. Plot of the experimental and predicted distribution functions for the blend extruded at 845 s^{-1} with a residence time=0.64 s. Values of used parameters: $p=q=0$, $k_I=0.0036 \text{ s}^{-1}$, $k_2=0$, $k_3=0.4$ and $m=0.35$ 104

Figure 6.9. Predicted and experimental distributions functions respectively at the exit of the twin screw (Fig. 2), dispersion time from the point A to the exit of the TSE= 9.3 s. Used parameters: $k_{el}(10.1 \text{ s}^{-1}) = 1.66 \times 10^{-7} \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{el}(157.5 \text{ s}^{-1}) = 4.33 \times 10^{-6} \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{el}(306 \text{ s}^{-1})=8.83 \times 10^{-6} (\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$, $p=q=k_2=0$, $k_3=0.4$, $m=0.35$, $k_I(157.5 \text{ s}^{-1})=2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_I(306 \text{ s}^{-1})=7.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 106

Figure 7.1. Configuration of the mixing zone of the TSE, a) no kneading blocks; b) eight direct kneading discs (stagger angle=30°), total length=60mm; c) eight reverse kneading discs (stagger angle=-30°), total length=120 mm.....	117
Figure 7.2. Cumulative residence time and mean shear rates profiles for the configurations 7.1a, 7.1b and 7.1c respectively.....	121
Figure 7.3. Agglomerate size distribution for the samples in the exit of extruder: a) configuration 7.1a, b) configuration 7.1b, c) configuration 7.1c.....	122
Figure 7.4. Optical micrographs showing the evolution of dispersion of CaCO ₃ agglomerates in PP matrix using configuration 7.1c (scale bar = 500 μm).....	124
Figure 7.5. Plot of experimental distribution ($f(v)$) vs. agglomerate volume at different sampling ports along the extruder (configuration 7.1c).....	125
Figure 7.6. Volume evolution of different class of agglomerates in the mixing zone of configuration 7.1c, time of dispersion=8 seconds (taken from Figure 2). The shear rate in the mixing zone=306s ⁻¹ (see Fig.2), k_{el} (306s ⁻¹)=8.83X10 ⁻⁶ μm ⁻¹ s ⁻¹ , k_l (306s ⁻¹)=0.00079s ⁻¹ , $p=q=k_2=0$, $k_3=0.4$, $m=0.35$ (50% erosion, 50% break-up).....	126
Figure 7.7. Experimental et predicted distributions functions in the point D of configuration 7.1c, mixing time =8.5 s.: a) 25% erosion, 75% break-up, b) 50% erosion, 50% break-up, c) 75% erosion, 25% break-up. Used parameters: k_{el} (157.5s ⁻¹) = 4.33X10 ⁻⁶ μm ⁻¹ s ⁻¹ , k_{el} (306s ⁻¹)= 8.83X10 ⁻⁶ μm ⁻¹ s ⁻¹ , $p=q,k_2=0$, $k_3=0.4$, $m=0.35$, k_l (157.5s ⁻¹)=0.00021s ⁻¹ , k_l (306s ⁻¹)=0.00079s ⁻¹	129
Figure 7.8. Experimental et predicted distributions functions at Point B of configuration 7.1c, dispersion time from point A to point B= 3.5s, factors for each mechanism 0.5 and 0.5 respectively. Used parameters: k_{el} (157.5s ⁻¹) = 4.33X10 ⁻⁶ μm ⁻¹ s ⁻¹ , k_{el} (306s ⁻¹)= 8.83X10 ⁻⁶ μm ⁻¹ s ⁻¹ , $p=q,k_2=0$, $k_3=0.4$, $m=0.35$, k_l (157.5s ⁻¹)=0.00021s ⁻¹ , k_l (306s ⁻¹)=0.00079s ⁻¹	130

Figure 7.9. Predicted and experimental distributions functions, factors for each mechanism 0.5 and 0.5 respectively : a) exit of configuration 7.1a, dispersion time from point A to the exit of the TSE=6.3 s, b) exit of configuration 7.1b, time of dispersion from the point A to the exit of the TSE= 9.3 s. Used parameters: $k_{el}(10.13s^{-1}) = 1.66 \times 10^{-7} \mu m^{-1}s^{-1}$, $k_{el}(157.5s^{-1}) = 4.33 \times 10^{-6} \mu m^{-1}s^{-1}$, $k_{el}(306s^{-1}) = 8.83 \times 10^{-6} (\mu m^{-1}s^{-1})$, $p=q=k_2=0$, $k_3=0.4$, $m=0.35$, $k_l(157.5s^{-1})=0.00021s^{-1}$, $k_l(306s^{-1})=0.00079s^{-1}$ 131

Figure AI.1. Procédé pour la préparation de films gonflés et un exemple d'image obtenue du film par MO à transmission.....155

Figure AI.2. Image obtenue par MO à transmission d'un film préparé par compression contenant 50% de charges.....155

Figure AI.3. Image obtenue par MO avec lumière polarisée d'un film contenant une faible concentration de charges préparé par compression.....156

Figure AI.4. Surfaces de PP/CaCO₃ (50% en poids de charges) préparé par traitement plasma-oxygène a) 7 minutes de gravure, b) 15 minutes de gravure.....157

Figure AI.5. Surface d'un échantillon contenant 7.5% de CaCO₃ préparé par traitement plasma (7 minutes de gravure).....158

Figure AI.6. Image obtenue d'un échantillon microtomé par MEB.....159

Figure AIII.1 Définition du système de coordonnées.....173

Figure AIII.2 Repère utilisé pour les malaxeurs.....174

LISTE DES SYMBOLES

- A : surface observée sous le microscope
 a : rayon de sphères dans le modèle de Powell et Mason (1982)
 $\langle a \rangle$: rayon moyen des fragments érodés dans le modèle de Rwei et al., 1991, 1992)
 Ag : paramètre adimensionnel utilisé par Potente et Flecke (1997).
 B : pas de la vis
 C_p : capacité calorifique
 C_{so} : fraction volumique de solide,
 d : diamètre final de la particule dans le modèle de Bolen et Colwell (1958)
 $\bar{d}$: diamètre moyen des particules dans le modèle de Potente et Flecke (1997)
 d_i : diamètre des particules dans l'indice de Bories et Suetsugu
 d_0 : diamètre initial de la particule initiale dans le modèle de Bolen et Colwell (1958)
 Ds : paramètre adimensionnel utilisé par Potente et Flecke (1997).
 f : indice développé par Bories (1998)
 $\bar{F}$: contrainte de cisaillement moyenne dans le modèle de Bolen et Colwell (1958)
 F_c : force de cohésion de l'agglomérat dans le modèle de Bohin et al. (1996a).
 F_h : force hydrodynamique dans le modèle de Bohin et al. (1996a)
 $\bar{F}_0$: contrainte de cisaillement minimale dans le Bolen et Colwell (1958)
 $g(v)$: fréquence de rupture
 I_δ : indice de Morishita
 k : constante de vitesse dans le modèle de Bolen et Colwell (1958)
 $\hat{k}$: constante de proportionnalité utilisé par Powell et Mason
 k'' : constante cinétique d'érosion utilisé par Lee et al (1993, 1995)
 K : taux de création de particules dans le modèle de Bolen et Colwell (1958)
 K : facteur de proportionnalité dans le modèle de Bohin et al. (1996a)
 m : indice de consistance (loi puissance)
 m : exposant utilisé dans le model de Bohin et al. (1996a).

- n : nombre de particules à un temps donné dans le modèle de Bolen et Colwell (1958)
 n : indice de pseudo-plasticité (loi puissance)
 n_0 : nombre de particules initiales dans le modèle de Bolen et Colwell (1958)
 n_i : nombre de particules de diamètre d_i dans l'indice de Bories et de Sutesugu et nombre de particules dans chaque section dans l'indice de Morishita
 N : nombre total de particules dans l'indice de Morishita
 N : vitesse de rotation des vis
 $p_e(v)$: probabilité de distribution des particules obtenues par érosion
 $p_s(v, \bar{v})$: probabilité de distribution des particules obtenues par rupture
 $q_e(\bar{v})$: taux de formation de particules fines par le mécanisme d'érosion
 q : nombre de sections analysés dans l'indice de Morishita
 Q_{ch} débit de long d'un chenal (débit volumique)
 r : position radiale
 R : rayon de l'agglomérat
 R_e : rayon extérieur de la vis
 R_i : rayon intérieur de la vis
 R_0 : rayon initial de l'agglomérat
 S_{fv} : section transversale libre du fourreau/des vis
 t : time
 t^* : temps d'érosion adimensionnel utilisé par Rwei et al. (1991, 1992)
 tr : temps de résidence
 T_f : température de fusion
 T_{fv} : température fourreau/vis
 $\bar{T}$: température moyenne
 v : volume des agglomérats
 W : largeur du chenal de vis
 $\bar{W}$: puissance dissipée
 W_a : travail d'adhésion
 W_f : masse par unité de surface de film (g/cm^2)

- β : facteur de proportionnalité utilisé par Bohin et al. (1996a)
- ϕ : angle fait par le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe des vis
- ϕ_a : fraction surfacique des agglomérats
- ϕ_v : fraction volumique de charge dans le film.
- ϕ_z : facteur utilisé par Potente et Flecke (1997)
- $\dot{\gamma}$: taux de cisaillement
- $\bar{\dot{\gamma}}$: taux de cisaillement moyen
- η : viscosité du polymère
- κ : facteur utilisé par Bohin et al. (1996)
- μ : viscosité du fluide dans Lee et al. (1993) et Bonin et al. (1996a)
- $\nu(\bar{v})$: nombre de agglomérats après la rupture d'un agglomérat de volume $\bar{v}$.
- θ : temps dans le modèle de Bolen et Colwell (1958)
- $\vartheta(\nu)$: taux instantané de changement du volume d'un floc parent de taille ν
- ρ_f : masse volumique du film (g/cm^3)
- ρ : masse volumique du polymère
- σ : contrainte appliqué dans le modèle de Shiga et Furuta (1985)
- σ : tension surfacique dans le modèle de Potente et Flecke (1997)
- σ : tension surfacique dans le modèle de Potente et Flecke (1997)
- τ : contrainte de cisaillement dans le modèle de Potente et Flecke (1997)
- τ_c : forces cohésives entre les agglomérats dans le modèle de Lee et al. (1993,1995)
- ΔM : perte de masse de l'agglomérat dans le modèle de Shiga et Furuta (1985)

CHAPITRE 1

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

1.1 Introduction

L'incorporation de charges dans les thermoplastiques est une pratique très utilisée dans l'industrie des plastiques en vue de réduire les coûts des produits finis. Les extrudeuses bivis sont largement utilisées pour le compoundage de polymères chargés. Cependant, selon les configurations de vis et les conditions d'opération, l'état de dispersion peut être fortement modifié. Or, les propriétés des polymères chargés dépendent significativement de l'état de dispersion des particules dans la matrice. Des matériaux avec une distribution très large de particules conduiront à de mauvaises propriétés mécaniques. En particulier, les gros agglomérats joueront le rôle de défaut et initieront des fractures, réduisant considérablement les performances mécaniques du composite. De ce fait, il est important d'évaluer les mécanismes dispersifs ayant lieu lors du compoundage. En raison de leur caractère modulaire et des avantages qu'elles présentent par rapport aux extrudeuses monovis, les extrudeuses bivis reçoivent un intérêt important pour modéliser l'évolution de la dispersion dans le canal d'écoulement.

Plusieurs mécanismes de dispersion agissent lors du stockage et de la mise en forme des polymères chargés. L'agglomération de particules de poudre lors du stockage devient plus importante lorsque l'aire spécifique (surfaccique) est élevée, aucun traitement de surface n'est utilisé et l'humidité est élevée.

L'agglomération de particules lors de la mise en forme a lieu principalement avant la fusion du polymère, lorsque les interactions de particules cohésives sont plus importantes. Une fois les particules incorporées dans la matrice fondue, le polymère peut agir comme un isolant, diminuant les interactions entre les particules. Les interactions entre particules sont également plus importantes lorsque la concentration de charges dans

le mélange est élevée. Dans les appareils de mise en forme, des taux de cisaillement importants sont nécessaires pour induire la rupture des agglomérats.

Du fait que le design des machines de mise en forme est largement basé sur des méthodes empiriques, il est intéressant de développer une expression mathématique afin de déterminer les conditions optimales des appareils de mélange pour la mise en forme de polymères chargés.

1.2 Objectifs

Dans la plupart des modèles de dispersion rapportés dans la littérature (Rwei et al. 1991, 1992 ; Lee et al., 1993, 1995; Bohin et al., 1996a), un seul agglomérat suspendu dans la matrice est considéré (absence d'interactions). Sa taille initiale varie entre 2 et 3mm et son évolution sous cisaillement est suivie en fonction du temps. Si l'agglomérat de départ demeure observable, la dispersion a lieu par érosion. À l'inverse, si l'agglomérat est brisé en plusieurs morceaux et ne peut plus être identifié, la dispersion est due au mécanisme de rupture.

L'objectif de ce travail de recherche consiste à développer un modèle capable de prédire l'évolution de la dispersion de polymères chargés lors du compoundage en fonction des conditions opératoires. Pour ce faire, nous avons considéré une population d'agglomérats. En fait, une description quantitative de rupture d'agglomérats peut être obtenue par moyen d'une approche statistique basée sur un grand nombre d'agglomérats.

Nous avons considéré que le mécanisme d'érosion avait lieu lorsque la diminution de la taille des particules n'était pas très importante. En effet, le mécanisme d'érosion donne principalement lieu à une augmentation des particules primaires dans le système. Lorsque la réduction en taille des agglomérats était importante et qu'une augmentation de la concentration de petits agglomérats (daughter agglomerates) était observée, nous avons considéré un mécanisme de rupture.

Dans le développement du nouveau modèle de dispersion, les mécanismes de rupture-agglomération et d'érosion ont été assimilés à une série infinie de réactions chimiques, ou alternativement comme étant l'évolution de la taille d'une particule sujette à des interactions du type champ moyen avec les autres particules. Ce dernier cas nous permet d'envisager une nouvelle méthode permettant de solutionner de façon numérique l'équation d'équilibre de population. Dans cette approche, les mécanismes de dispersion de la population d'agglomérats sont représentés par un système très simple d'équations différentielles ordinaires.

Nous nous sommes concentrés sur la simulation de la distribution de taille dans le cas d'un polymère fondu. A l'état fondu de la matrice, les mécanismes de dispersion les plus importants sont la rupture et l'érosion d'agglomérats.

Nous avons dû identifier les mécanismes dispersifs dans le mélangeur interne et dans l'extrudeuse baxis en vue de leur modélisation. À notre connaissance, ceci est la première étude sur la modélisation de l'évolution de la dispersion de charges cohésives le long d'une extrudeuse baxis.

Lors des études concernant la dispersion de charges, la caractérisation de la distribution de taille de particules est particulièrement importante. Pour une analyse représentative de l'état de dispersion, la surface d'analyse doit être suffisamment grande. De plus, la technique de caractérisation de l'état de dispersion doit être facile à mettre en œuvre. La plupart des méthodes existantes reposent sur l'analyse d'images obtenues par l'observation d'un échantillon cryosectionné sous un microscope électronique à balayage. La surface d'analyse d'un échantillon microtomé étant petite, l'analyse correcte de l'état de dispersion nécessite l'observation de plusieurs échantillons. L'inconvénient de ces méthodes est lié au temps nécessaire pour préparer les échantillons.

Un des objectifs spécifiques était de développer une méthode pour caractériser le plus fidèlement possible l'état de dispersion des charges minérales dans une matrice polymère. Pour cela, nous avons testé plusieurs techniques rapportées dans la littérature pour la caractérisation de la dispersion. Nous avons évalué plusieurs techniques de préparation des échantillons, telles que la microtomie à faible température, le polissage de surfaces, le traitement oxygène – plasma (gravure), ainsi que l'utilisation de films minces obtenus par soufflage de films ou par moulage compression. L'évaluation de la dispersion à partir d'échantillons cryosectionnés, comme mentionné précédemment, est relativement longue si elle est effectuée pour obtenir une analyse représentative. L'analyse d'échantillons préparés par traitement plasma est compliquée. En effet, le temps de gravure est un facteur important pour révéler la morphologie. Cependant, des temps trop longs peuvent conduire à la désintégration des agglomérats. La préparation de films par extrusion – soufflage nécessite de grandes quantités de matériau et, durant la plastification de la matrice polymère, l'état de dispersion peut être modifié. Le moulage compression de films minces peut conduire à la déformation des agglomérats plus larges que l'épaisseur du film. Cependant, il permet une détermination qualitative rapide de l'état de dispersion.

L'observation de sections polies de mélanges PP/CaCO₃, soit par microscopie électronique à balayage soit par microscopie optique à réflexion, a été la méthode optimale retenue dans ce travail (technique métallographique).

Dans ce document, une revue de littérature globale sur la dispersion de charges est réalisée dans le chapitre 2. Des généralités sur la dispersion de charges par extrusion baxis et monaxis sont présentées dans le chapitre 4. Les bases théoriques du nouveau modèle sont mises en place dans le chapitre 5. L'évaluation des paramètres du modèle est développée dans le chapitre 6. Le chapitre 7 montre l'application du modèle dans une extrudeuse baxis. Enfin, nous exposerons les conclusions et les perspectives de recherche envisageables à l'issue de ce travail.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Forces d'adhésion et de dispersion de particules cohésives

Dans la dispersion de charges, il est important de définir les notions de particules primaires, agrégats et agglomérats. Les particules primaires sont les fragments de plus faible dimension du système. Leur présence est nécessaire dans les produits finis pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Sous l'action des forces d'adhésion, les particules primaires forment des agrégats dans lesquels les interactions sont fortes. Les agglomérats sont constitués d'un groupe d'agrégats entre lesquels les interactions sont moins fortes.

L'agglomération de poudres inorganiques peut avoir lieu lors du stockage (dans les éléments de transport des alimentateurs de poudre des machines de mise en forme) et dans les premières étapes de dispersion dans les appareils de compoundage. Le type et l'étendue des forces d'adhésion dépendent de la nature et de la taille du solide. Au cours du mélange, il est indispensable de détruire ces agglomérats. En effet, les gros agglomérats sont responsables de mauvaises propriétés mécaniques.

Il existe différentes forces d'adhésion plus ou moins importantes. Celles-ci peuvent être classées dans l'ordre décroissant suivant (Ess et Hornsby, 1989): forces électrostatiques, forces de van der Waals, forces d'attraction causées par un film d'eau absorbé à la surface des particules.

Les forces électrostatiques ont pour origine les charges accumulées, par exemple, par friction entre des surfaces adjacentes. Ces forces peuvent agir à distance. Elles sont plus élevées pour des matériaux conducteurs que non conducteurs.

Les forces de van der Waals sont dues à l'existence de dipôles permanents ou induits dans les matériaux. Elles sont environ deux fois plus intenses que les forces électrostatiques. Elles agissent à des distances largement supérieures aux dimensions des particules. L'intensité de ces forces diminue avec la distance suivant une loi de puissance.

Lorsque l'humidité relative atteint un niveau critique, il y a formation de ponts liquides entre les particules. Ces ponts exercent une force d'attraction entre les particules sans nécessiter de contact physique entre les surfaces.

Des ponts solides peuvent être formés entre particules par cristallisation à partir de la solution ou par frittage (sintering), ce qui conduit à des forces interactives extrêmement fortes. Généralement, des liaisons chimiques se créent seulement quand des ponts solides sont formés.

Pukánszky et Fekete (1998) ont analysé les forces d'attraction et de séparation de particules de charges minérales. Ces auteurs signalent d'autres forces attractives, notamment une force plus importante : la force adhésive qui dépend du travail d'adhésion.

Pukanszky et Fekete (1998) signalent aussi quelques forces d'attraction quand les particules sont dispersées (suspendues) dans un fluide. Les forces visqueuses empêchent la séparation des particules. Dans le cas d'un mouillage partiel, les forces capillaires agissent entre les particules connectées par des ponts liquides discrets. Les forces capillaires sont constituées de 2 éléments. Une partie découle de la tension de surface et la seconde de la pression hydrostatique.

Concernant les forces de séparation entre les particules, on peut noter que la répulsion de particules ayant les mêmes charges électrostatiques peut conduire à la séparation (Balachandran, 1987). Cependant, ces forces sont relativement faibles. Les forces

hydrodynamiques agissant sur les particules dispersées dans un fluide (Adams et Edmondson, 1987), comme celles qui se présentent durant la mise en forme de polymères chargés, sont beaucoup plus importantes. Bien que la viscosité d'un polymère fondu soit normalement élevée, cette force peut significativement empêcher le développement d'agglomérats.

Pukánszky et Fekete (1998) concluent que le travail d'adhésion, les forces visqueuses ainsi que les forces hydrodynamiques sont les plus importantes dans la mise en forme de polymères chargés. Les forces visqueuses deviennent moins importantes quand la taille de particule diminue. L'agglomération des poudres inorganiques est déterminée par la grandeur relative des forces d'attraction et dispersives. Les facteurs les plus importants qui influencent le mélange dispersif des polymères chargés sont la taille des particules, leur tension de surface et les forces de cisaillement agissant pendant la mise en forme.

2.2 Études systématiques sur les mécanismes de dispersion d'agglomérats

Normalement, dans les études sur la visualisation de dispersion, un seul ou quelques agglomérats sont considérés à l'étude et des écoulements simples sont utilisés. En effet ceux-ci simplifient l'étude du processus de dispersion. Comme matériaux étudiés, le PDMS et le glucose (Powell et Mason, 1982; Rwei et al., 1990, 1991; Lee et al., 1993; Bohin et al., 1996 a; Quigley, 1977) sont les fluides modèles les plus utilisés.

Les agglomérats utilisés sont des modèles comme ceux formés par des particules non-cohésives de PMMA (Lucite) de 20 à 400 μm (Powell et Mason, 1982) et des agglomérats cohésifs tels que le noir de carbone, TiO_2 , SiO_2 (Rwei et al., 1990, 1991, 1992 ; Lee et al., 1993, 1995 ; Bohin et al., 1996 a, b).

2.2.1 Formes de rupture

Les études menées sur la dispersion d'agglomérats cohésifs et non-cohésifs rapportées dans la littérature ont conduit à l'identification de deux mécanismes de rupture des agglomérats:

- Rupture brutale de l'agglomérat en un faible nombre de gros fragments,
- Érosion par détachement d'agrégats ou bien de particules primaires de la surface des agglomérats.

La rupture apparaît à des contraintes de cisaillement relativement grandes. L'érosion et la rupture se présentent dans les fluides newtoniens et non-newtoniens. Bolen et Colwell (1958) ont été les premiers à proposer que la rupture des agglomérats apparaît quand les forces hydrodynamiques dépassent une valeur critique. Cette valeur critique est la valeur minimale qui doit être appliquée pour initier la rupture. Dans des opérations de mise en forme de polymères chargés, la rupture et l'érosion ont lieu en même temps (Potente et Flecke, 1997). La Figure 2.1 schématise les différents mécanismes de dispersion.

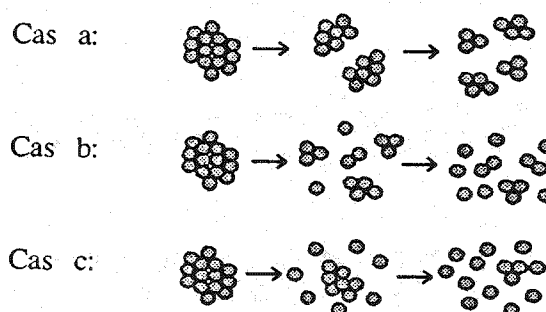


Figure 2.1. Différents mécanismes de dispersion : a) rupture, b) rupture-érosion, c) érosion; (Potente et Flecke, 1997)

2.2.2. Influence du type d'écoulement sur la dispersion

Les auteurs ont aussi observé que les écoulements élongationnels sont plus efficaces que les écoulements en cisaillement simple pour la rupture d'agglomérats non-cohésifs (Funt, 1977; Kao et Mason, 1975). Cependant, dans les appareils de mise en forme de polymères, l'écoulement qui prédomine est le cisaillement.

Funt (1977) et Kao et Mason (1975) ont découvert, dans le cas d'agglomérats non-cohésifs, que la dispersion est proportionnelle au taux de déformation. Cependant la réduction totale de taille est fortement dépendante de la déformation totale, et indépendante du taux de déformation.

Tadmor (1976, 1979) a analysé la rupture de paires de particules avec interaction dans des champs d'écoulement en cisaillement simple et élongationnel (extensionnel). Le modèle prédit que les forces maximales qui agissent sur les agglomérats dans les écoulements extensionnels sont deux fois plus grandes qu'en cisaillement simple (shear flows) pour un même taux de déformation. Les auteurs supposent que la fracture de la particule est l'étape déterminante dans la dispersion. À partir de ce même modèle, il est également possible de montrer que les combinaisons de particules plus grandes, peuvent être brisées en appliquant une force moins importante que dans le cas de combinaisons de particules plus petites.

Avant Tadmor, McKelvey (1962) avait développé un modèle pour deux particules sans interaction d'un champ sous cisaillement. Ce modèle utilise un bilan des forces impliquées dans le processus de dispersion pour des particules non-cohésives. Dans ce modèle, lorsque le rayon de l'agglomérat est grand comparé aux forces cohésives dans les agglomérats, la force de traînée hydrodynamique dépasse la force cohésive entre les agglomérats et la dispersion se fait efficacement. Le processus de rupture d'agglomérats continue jusqu'à ce qu'un certain équilibre soit atteint entre les deux forces en compétition, et la réduction de taille n'est alors plus possible. Avant ce niveau critique, le

rayon des agglomérats diminue jusqu'à atteindre approximativement la taille des agrégats individuels.

2.3 Modèles de dispersion

La plupart des modèles de dispersion trouvés dans la littérature considèrent l'étape de rupture d'agglomérats comme étant la plus importante. Ces modèles sont constitués par deux sous modèles, l'un pour la cohésion du matériau et l'autre pour les forces hydrodynamiques exercées par le fluide sur les particules.

2.3.1 Cinétiques d'érosion

L'érosion est initiée à faible cisaillement et se prolonge dans le temps. Des modèles simples, basés sur l'observation, ont été établis afin de prévoir l'évolution de la taille des agglomérats en fonction du temps de mélange. La plupart des études effectuées ont été menées sur des écoulements simples. Dans ce qui suit, on décrit quelques travaux sur le mécanisme de dispersion par érosion.

Shiga et Furuta (1985) proposent le modèle de l'oignon pour décrire l'érosion des agglomérats de noir de carbone dans des mélangeurs internes. Les auteurs ont développé un modèle pour calculer les fonctions de distribution de la taille des particules en se basant sur l'hypothèse suivante : à chaque passage d'un agglomérat dans une zone de cisaillement intense, ce dernier perd une masse ΔM , proportionnelle à la contrainte hydrodynamique exercée sur la surface de l'agglomérat σ , au rayon de celui-ci R , et au temps de résidence t dans la zone de haut cisaillement.

$$-\Delta M = \sigma R^2 t \quad [1]$$

Powell et Mason (1982) ont développé un modèle de dispersion en utilisant des systèmes modèles et des écoulements simples. Ils ont étudié la dispersion d'agglomérats non-

cohésifs de PMMA préparés à partir de particules de 20 à 400 μm dans des huiles de silicone de haute viscosité (PDMS). Ils décrivent la cinétique d'érosion d'un agglomérat par l'équation :

$$\frac{d(R/R_o)}{dt} = -\hat{k} \frac{a}{R_o} \quad [2]$$

Où R_o est le rayon initial de l'agglomérat, a est le rayon des sphères individuelles à partir desquelles l'agglomérat est formé, et $\hat{k}$ est une constante de proportionnalité, laquelle dépend du gradient de vitesse local, de la fraction volumique des particules dans l'agglomérat et de la géométrie du champ d'écoulement.

Rwei et al. (1991, 1992) ont développé un modèle très similaire à celui proposé par Powell et Mason (1982). Rwei et al. (1991, 1992) ont étudié la dispersion d'agglomérats de noir de carbone, sous cisaillement simple, dans du PDMS et du PS. Le taux auquel les particules sont érodées d'un agglomérat de noir de carbone s'écrit comme suit:

$$dR/dt^* = -k_I <a> \quad [3]$$

Où R est le rayon du cluster, $<a>$ le rayon moyen en volume des fragments obtenus, k_I une constante de vitesse, et $t^* = t_I \dot{\gamma}$ un temps d'érosion adimensionnel ($\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement dans le champ d'écoulement). Basé sur leurs observations, la taille des fragments érodés se trouve être proportionnelle à la taille de l'agglomérat.

Lee et al. (1993, 1995) décrivent la cinétique d'érosion d'agglomérats de dioxyde de titane dans le PDMS et le LLDPE comme suit:

$$\frac{R_o - R}{R_o} = \frac{k''}{\tau_c} W_a \mu t \dot{\gamma} \quad [4]$$

Où k'' est une constante cinétique, W_a est le travail d'adhésion, τ_c représente les forces cohésives des agglomérats, μ est la viscosité du fluide et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. Des

agglomérats ayant une porosité relativement élevée donne une distribution de taille très large des fragments érodés montrant l'hétérogénéité des agglomérats.

Bohin et al. (1996a) ont proposé un mécanisme de dispersion d'agglomérats peu denses. Ils ont développé le modèle à partir de la dispersion d'agglomérats de silice dans le PDMS dans un rhéomètre cône et plateau. Dans leur modèle, ils postulent que le taux d'érosion des agglomérats est proportionnel à l'excès de la force hydrodynamique agissant sur un fragment relatif à sa force cohésive, le taux d'érosion des agglomérats est donné par:

$$-\frac{dR}{dt} = K(\beta F_h - F_c) \quad [5]$$

$$F_h = 5/2 \pi \mu \dot{\gamma} R^2 \text{ et } F_c = \kappa R^m$$

Où K et β sont des paramètres du modèle, F_h est l'expression de la force hydrodynamique agissant sur les particules et F_c est la force de cohésion de l'agglomérat. Dans l'expression de F_c , κ est un facteur qui mesure la force des liaisons individuelles entre les particules au sein de l'agglomérat, et m varie suivant le type de structure de l'agglomérat.

Bohin et al., (1996b) ont employé le modèle précédent (modèle développé avec l'utilisation des écoulements simples) pour étudier la dispersion du noir de carbone dans le caoutchouc en utilisant un mélangeur interne. Selon les auteurs, le modèle proposé représente bien les résultats expérimentaux de l'évolution de la qualité de la dispersion reportés dans la littérature par Corant et Donnet (1992).

2.3.2 Cinétique de rupture

Potente et Flecke (1997) ont développé une expression mathématique pour caractériser la dispersion de particules cohésives dans un polymère. Cette expression tient compte de la rupture des agglomérats et de la ré-agglomération simultanée des particules.

Il s'agit d'une équation différentielle, dont l'expression est la suivante :

$$\frac{\partial \bar{d}}{\partial t} = 3\phi_A C_{s0} \dot{\gamma} \bar{d} - \frac{\phi_Z \tau \dot{\gamma}}{6 C_{s0} \sigma} \bar{d}^2 \quad [6]$$

Le premier terme de l'expression (6) représente la ré-agglomération et le deuxième terme la rupture. Dans cette expression, $\bar{d}$ est le diamètre moyen, C_{s0} la fraction volumique de solide, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, ϕ_Z le rapport de la puissance totale par la rupture de l'agglomérat, τ la contrainte de cisaillement et σ la tension surfacique.

Les auteurs ont introduit deux paramètres adimensionnels, Ag et Ds , dont le rapport est donné par :

$$\frac{Ds}{Ag} = \frac{\phi_Z \tau \bar{d}_0}{18 \phi_A C_{s0}^2 \sigma} \quad [7]$$

La valeur de ce rapport détermine la solution de l'équation différentielle (1). Ainsi, l'équation différentielle prédit une rupture des agglomérats pour $Ds/Ag > 1$ et une agglomération pour $Ds/Ag < 1$. Comme on le voit dans l'équation (7), de grandes contraintes de cisaillement et une faible concentration du solide favorisent la dispersion.

L'agglomération de particules est observée principalement avant une fusion complète de la matrice dans les appareils de mise en forme. L'agglomération des particules peut aussi avoir lieu quand le polymère est complètement fondu, mais à des pressions trop élevées.

Bolen et Colwell (1958) ont développé un modèle pour représenter la variation du nombre de nouvelles particules créées lors du processus de dispersion par rupture. Pour la

création de nouvelles particules par ce mécanisme, le niveau de contraintes appliquées devrait être beaucoup plus important que celui requis pour initier la fracture. Les auteurs proposent l'expression suivante pour relier le taux de création de particules :

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{K(\bar{F} - \bar{F}_0)[1 - \exp(-k\theta)]}{\bar{F}} \quad [8]$$

L'équilibre peut être modélisé par une fonction exponentielle.

Dans équation (8) :

$-\frac{dn}{d\theta}$ = changement en nombre de particules dans le temps

K = taux de création de particules à cisaillement élevés et temps longs,

$\bar{F}$ = contrainte de cisaillement moyenne

$\bar{F}_0$ = contrainte de cisaillement minimale pour causer la rupture des particules

k = constante de vitesse

θ = temps

Bolen et Colwell (1958) utilisent l'expression suivante pour l'avancement du processus de dispersion :

$$M = \frac{(d_0 - d)}{d_0} \quad [9]$$

Où d_0 est le diamètre initial de la particule et d est le diamètre final de la particule.

Les auteurs considèrent constante la densité de particules en fonction du temps de dispersion. Le nombre de particules est inversement proportionnel à la puissance trois de leur taille :

$$\frac{n_0}{n} = \left(\frac{d}{d_0}\right)^3 \quad [10]$$

L'expression en fonction du nombre de particules s'écrit :

$$M = 1 - (n_0/n)^{1/3} \quad [11]$$

Où n_0 est le nombre de particules initiales et n est le nombre de particules à un temps donné.

Le principal inconvénient de ce modèle, est de considérer une taille homogène de la population des agglomérats dans les prédictions. En réalité, la distribution de taille de charges minérales est extrêmement large.

Pandya et Spielman (1982) ont développé une équation bilan d'une population de floes de kaolin- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ incluant les mécanismes simultanés de rupture et d'érosion. En effet, ces deux mécanismes sont couplés lors de la mise en forme de polymères chargés (Potente et Flecke, 1997).

L'expression développée par Pandya et Spielman est donnée par :

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = \int_v^\infty v(\bar{v})g(\bar{v})p_s(v,\bar{v})n(\bar{v},t)d\bar{v} - g(v)n(v,t) + \frac{\partial}{\partial v} \left[-g(v)n(v,t) \right] + p_e(v) \int_v^\infty \frac{q_e(\bar{v})n(\bar{v},t)}{\int_0^{\bar{v}} p_e(v')dv'} d\bar{v} \quad [12]$$

Le premier terme représente le taux de formation de fragments "daughter" de taille $(v, v+dv)$ résultant du processus de rupture de floes plus grands que v . Le deuxième terme représente le taux de disparition de floes de taille $(v, v+dv)$. Le troisième terme représente la contribution nette du processus d'érosion dans l'intervalle de taille $(v,$

$v+dv$). Le dernier terme représente le taux de formation par érosion de fines particules de taille $(v, v+dv)$. $\mathcal{G}(v)$ est le taux instantané de changement du volume d'un floc parent de taille v et $q_e(v)$ est le taux de formation de particules fines d'érosion à partir d'agglomérats de taille $\bar{v}$. $p_e(v)$ est la probabilité de distribution des particules obtenues par érosion tandis que $p_s(v, \bar{v})$, la probabilité de distribution des particules obtenues par rupture, $g(v)$ est la fréquence de rupture et $\nu(\bar{v})$ est le nombre d'agglomérats après la rupture d'un agglomérat de volume $\bar{v}$. Avec les conditions initiales $(n(v, 0))$, les fonctions auxiliaires $g(v)$, $p_s(v, \bar{v})$, $p_e(v)$, et les paramètres d'érosion, l'équation 12 peut être résolue avec une technique de différences finies.

Pandya et Spielman (1982) ont estimé la distribution de taille du produit obtenu pour le mécanisme de rupture ($p_s(v, \bar{v})$) par une distribution normale (distribution gaussienne). Cependant, pour le produit d'érosion (des particules fines) les auteurs ont observé que les distributions de taille expérimentales n'étaient pas de type gaussien. Pour cette raison, les auteurs ont supposé une distribution "log normal" pour le produit d'érosion.

La distribution de fragments obtenus lors de la dispersion est complexe. Rwei et al. (1991) ont montré que le mécanisme d'érosion conduit à une distribution de taille gaussienne pour les des fragments érodés. Basé sur leurs observations, la taille des fragments érodés se trouve être proportionnelle à la taille de l'agglomérat. Pour le mécanisme de rupture, Rwei et al. (1990, 1992) ont montré que la distribution de taille des fragments est du type "log normal".

2.4 Caractérisation de la dispersion

Dans la littérature, plusieurs méthodes directes et indirectes sont rapportées pour la détermination de la dispersion.

Méthodes indirectes.- Les deux principaux types de méthodes indirectes pour caractériser la dispersion de charges, sont les mesures de rugosité de surface et les mesures de conductivité électrique.

La méthode de la mesure de la rugosité de surface est basée sur le passage d'un stylet fin sur un échantillon afin de mesurer la rugosité de la surface causée par la présence d'agglomérats. Une surface lisse indique une bonne dispersion tandis qu'une surface rugueuse indique une mauvaise dispersion. Cette technique est détaillée dans la norme ASTM D2663, méthode C. La mesure de rugosité de surface est très précise, rapide et elle s'applique principalement aux élastomères. Elle ne s'applique pas aux plastiques en raison des fractures fragiles pouvant survenir lors de la préparation de l'échantillon. L'inconvénient principal de ce type de mesure est lié à la calibration de l'appareil qui nécessite une méthode microscopique.

La méthode de mesure de conductivité électrique est seulement applicable à des charges conductrices telles que le noir de carbone. Pour des faibles teneurs de noir de carbone dans le polymère, la conductivité est faible. La conductivité augmente avec la teneur en noir de carbone. La conductivité électrique est principalement reliée au degré de séparation des agglomérats. Plus la séparation des agglomérats est grande plus la résistivité du composite augmente.

Ces méthodes indirectes donnent une idée de l'état de dispersion, mais ne permet pas d'accéder à la taille des agglomérats. Pour quantifier la dispersion, il faut des techniques microscopiques couplées à une analyse d'images.

Méthodes directes.- L'analyse de la dispersion dans sa forme la plus simple, implique une inspection directe des particules dispersées dans les échantillons du système chargé. Selon le relief et la taille des particules, on peut employer la microscopie optique ou la microscopie électronique. Les microscopes optiques, en mode de réflexion ou de

transmission, permettent de caractériser normalement des agglomérats supérieurs à 10 μm . La distribution de taille est calculée à partir des images obtenues par différents microscopes en combinaison avec un analyseur d'images.

Ess (1989) a testé plusieurs techniques de caractérisation de l'état de dispersion dans le cas de composites PP/CaCO₃. Il a montré que la technique la plus efficace était la microscopie de sections polies en lumière réfléchie. Des opérations de polissage ont été menées en utilisant les standards techniques de métallographie. Ess (1989) a analysé des agglomérats de CaCO₃ de taille supérieure à 10 μm . Compte tenu des différents indices de réflexion entre la matrice et les agglomérats, ces derniers sont facilement détectables à l'aide d'un microscope optique à réflexion. Cette méthode permet de préparer facilement et rapidement les échantillons et d'analyser une surface importante de l'échantillon. Cette technique est efficace pour caractériser la dispersion globale du matériau.

Shiga et Furuta (1985) et Svehlova et Poloucek (1994) ont caractérisé la dispersion sur un film du système chargé par microscopie optique en mode transmission. Cette méthode nécessite un bon contrôle de la transparence de la matrice ainsi que de l'épaisseur du film.

Shiga et Furuta ont (1985) utilisé des films microtomés (2-4 μm). L'inconvénient principal de cette méthode réside dans le temps de préparation des échantillons nécessaires à l'inspection d'une surface d'analyse significative.

Svehlova et Poloucek (1994) ont utilisé des films préparés par compression des échantillons entre deux plaques lisses de verre. Outre le manque de netteté lors de la visualisation des particules, cette technique présente l'inconvénient de déformer les agglomérats par aplatissement lorsque leur diamètre est supérieur à l'épaisseur du film.

Bories (1998) a caractérisé la dispersion à partir de l'observation d'un film contenant une faible concentration de charge minérale (5% en poids) préparé par le procédé d'extrusion-soufflage avec un microscope optique à transmission. Si cette technique est

relativement facile à mettre en œuvre, elle nécessite toutefois une importante quantité de matériel lors de la préparation des films. Dans le cas de l'examen d'un mélange préparé dans un mélangeur interne, il faudrait préparer plusieurs "batchs" de matériel dans cet appareil pour la mise en œuvre des films. Cette méthode repose sur l'hypothèse qu'au cours de la mise en forme (extrusion-soufflage) des films, l'état de dispersion n'est pas modifié.

Des échantillons cryosectionnés et des surfaces préparées par traitement plasma ont été analysés par MEB pour quantifier la dispersion (Sutesugu 1990, Yang et al; 1992). L'inconvénient d'analyser un échantillon microtomé est que la préparation prend du temps pour analyser une surface importante de matériau. Si le MEB permet une meilleure résolution que la microscopie optique, la détermination de la dispersion globale d'un matériau demeure toutefois plus longue qu'avec un microscope optique.

La préparation d'une surface par traitement plasma est délicate. Le temps d'attaque est un facteur très important lors de la révélation de la morphologie. Or, des temps de préparation (temps d'attaque) très longs peuvent entraîner la destruction des agglomérats. De plus, cette technique de préparation est relativement longue.

Actuellement la microscopie électronique à transmission (MET) est très peu utilisée pour caractériser la dispersion de polymères chargés. Ceci est dû à la difficulté de préparer les échantillons (il faut des films avec une épaisseur de 0.05 à 0.1 μm) et au temps nécessaire pour déterminer la taille des particules. Cette technique a été utilisée dans les années 50-60 (Ford et al., 1963) pour caractériser la microdispersion du noir de carbone (réseau de particules de noir de carbone qui correspond à une mauvaise dispersion) dans le caoutchouc. Bien que le MET permette la meilleure résolution parmi toutes les méthodes microscopiques, c'est la méthode la plus longue et la plus chère.

La radiographie par rayon X (Hess, 1991) est une autre technique permettant de caractériser la dispersion, mais elle reste peu utilisée actuellement. Pour cette technique,

des sections microtomées de polymère chargé (50-100 μm d'épaisseur) sont exposées à des rayons X de faible intensité (3.5 kV et 2.5 mA). Cette méthode est utilisée pour déterminer la dispersion de charges inorganiques en grande concentration comme le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) ou l'oxyde de fer (Fe_2O_3). Les coefficients d'absorption de la charge étant très supérieurs à ceux du polymère, les régions occupées par le polymère transmettront les rayons sur un papier photosensible et seront noircies, tandis que les particules de charge absorbant les rayons laisseront des tâches blanches sur le fond noir. Sur les positifs, la situation est inversée, le fond est blanc tacheté de points noirs. Ces photographies fournissent immédiatement une idée sur la qualité de la dispersion. Couplées avec des analyseurs d'images, elles permettent de quantifier la dispersion. L'inconvénient de cette technique est qu'elle est très longue à mettre en œuvre (temps pour préparer les échantillons microtomés et pour obtenir les microradiographies) et que son coût demeure élevé.

Actuellement, cette technique est plutôt utilisée pour identifier des gros problèmes d'agglomération ou bien la présence de polluants dans de gros échantillons (Hess, 1991). Les appareils modernes à grande intensité (5 kV et 3 mA) sont capables d'irradier des surfaces d'échantillon relativement grandes (jusqu'à 20 cm avec quelques centimètres d'épaisseur) avec une résolution d'environ 25 μm . La résolution diminue avec l'épaisseur de l'échantillon.

2.4.1 Évaluation des indices de dispersion (qualité de la dispersion)

À partir des informations quantitatives obtenues par analyse d'images sur le nombre d'agglomérats et leur dimension, il est possible de calculer une distribution en taille et d'évaluer divers indices de dispersion. Ces derniers sont reliés aux propriétés mécaniques. La littérature fait état de plusieurs indices de dispersion.

Sumita et al. (1996) ont utilisé le MEB et l'indice de Morishita pour caractériser le niveau de dispersion de noir de carbone dans les polymères. Pour l'évaluation de cet indice, la surface totale des photographies est divisée en très petites sections de surfaces égales. Le nombre de points (agrégats) trouvé dans chaque section est alors recensé.

L'indice de Morishita est défini par les équations suivantes (Morishita, 1959):

$$I_{\delta} = q\delta \quad [13]$$

Avec :

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^q n_i(n_i - 1)}{N(N - 1)} \quad [14]$$

Où q est le nombre de sections, n_i le nombre de particules dans chaque section et N le nombre total de particules.

$$N = \sum_{i=1}^q n_i \quad [15]$$

I_{δ} est plus petit que 1 quand les particules sont complètement discrètes et régulièrement distribuées (distribution régulière). I_{δ} est égal à 1 quand les particules sont discrètes et distribuées aléatoirement (distribution de Poisson). I_{δ} devrait être plus grand que 1 si les particules sont agrégées ou agglomérées.

Dans la méthode utilisée par Sumita (1996), les particules doivent être comptées pour obtenir les indices. Ces méthodes sont utilisables quand la taille des agglomérats est comparable à la taille des particules individuelles ou bien quand la distribution de la taille des particules est étroite. Quand les agglomérats sont beaucoup plus grands que les particules individuelles, ou quand la distribution de la taille des particules est large avec

un faible nombre de gros agglomérats, une évaluation quantitative extensive peut être requise pour obtenir un degré d'exactitude acceptable.

Suetsugu (1990) a développé un indice pour évaluer la dispersion des polymères chargés. La fraction surfacique d'agglomérats est obtenue par observation, à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), d'une surface d'un échantillon microtomé. L'indice est donné par:

$$\text{Indice Suetsugu} = 1 - \phi_a \quad [16]$$

Avec :

$$\phi_a = \frac{\pi}{4A\phi_v} \sum_{i=1}^N d_i^2 n_i \quad [17]$$

Où ϕ_a est la fraction surfacique des agglomérats, A est la surface observée sous le microscope, ϕ_v est la fraction volumique de la charge et d_i et n_i sont respectivement le diamètre et le nombre d'agglomérats. La meilleure dispersion est obtenue quand l'indice prend la valeur 1 et une dispersion médiocre quand l'indice prend la valeur 0. Cet indice a montré une bonne corrélation avec les propriétés à l'impact. Wang et Huang (1996), Gendron et Binet (1997) et Bories (1998) ont également utilisé cet indice pour évaluer la dispersion.

Bories (1998) a développé l'expression d'un indice de dispersion, pour représenter la fraction relative d'agglomérats présents dans des films préparés par le procédé d'extrusion-soufflage. À partir du diamètre des agglomérats, l'indice de dispersion (f) est défini par l'équation:

$$f = \frac{\rho_f \sum n_i d_i^3}{6AW_f \phi_v} \quad [18]$$

Où n_i représente le nombre de particules de diamètre d_i (cm), A la surface totale observée, W_f la masse par unité de surface de film (g/cm^2), ρ_f masse volumique du film (g/cm^3) et ϕ_v la fraction volumique de charge dans le film. Plus la valeur de cet indice est élevée, plus le nombre et la taille des agglomérats présents dans l'échantillon sont grands, ce qui est synonyme d'une mauvaise dispersion. Les problèmes associés à cet indice résident principalement dans les erreurs des mesures expérimentales de W_f et ρ_f dus à l'épaisseur très hétérogène des films.

Ess et Hornsby (1989) ont utilisé le diamètre moyen en volume pour caractériser le mélange dispersif. La correction de Saltykov a été appliquée. Cette correction tient compte de la polydispersité de la taille des particules et du fait que les particules sont rarement coupées dans leurs centres lors de la préparation des échantillons. Cependant, les auteurs ont négligé l'irrégularité des particules : sur les images analysées, on constate en effet que les particules ne sont pas complètement sphériques. Or, la correction de Saltykov est seulement applicable aux particules sphériques. Un inconvénient lors de l'utilisation des diamètres moyens en volume, est que ceux-ci sont trop affectés par un faible nombre de gros agglomérats.

2.5 Particularités de l'extrusion bivis

Les extrudeuses bivis sont couramment utilisées dans l'industrie des plastiques. Elles présentent plusieurs avantages par rapport aux extrudeuses monovis: meilleure introduction des composants, transport positif plus important, un contrôle du temps de résidence, meilleur mélange dispersif, capacité supérieure de transfert thermique, grands débits de production (Shi et Utracki, 1992, Tzoganakis, 1989). De plus les vis des extrudeuses bivis sont plus faciles à nettoyer que les vis utilisées en extrusion monovis.

La différence principale entre les extrudeuses monovis et bivis est le mécanisme de transport. Dans les extrudeuses monovis, le transport dépend des forces de friction dans

la zone de transport solide et des forces visqueuses dans la zone de pompage. Dans les extrudeuses bavis, le transport dépend principalement de la géométrie des vis et est dû au déplacement positif des vis.

2.5.1 Types d'extrudeuses bavis

Les extrudeuses bavis peuvent être interpénétrées ou non- interpénétrées et corotatives ou contra-rotatives (Tzoganakis, 1989; Hornsby, 1995) (voir figure 2.2). D'autres différences peuvent être retrouvées dans la forme du filet de la vis. Les designs de vis corotatives peuvent avoir des filets ronds (normalement nommés vis auto-nettoyantes), avec de grands entrefers le long de la zone d'interpénétration, ou bien des canaux de forme trapézoïdale et des filets plus restrictifs (figure 2.2). Les vis de forme trapézoïdale sont normalement plus efficaces pour le transport positif et le mélange (Hornsby; 1995).

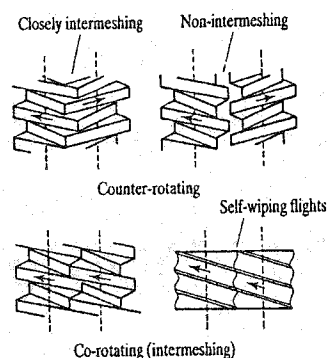


Figure 2.2 Configurations de vis utilisées dans les extrudeuses bavis (Hornsby, 1995).

En d'autres termes, l'effet de cisaillement et de plastification est radial dans le cas des extrudeuses corotatives et axial dans le cas des extrudeuses contra-rotatives (Tzoganakis; 1989).

Dans les extrudeuses bavis corotatives, la matière est transférée d'une vis à l'autre, favorisant ainsi le mélange dispersif. La matière est soumise à de fortes contraintes

générées dans l'entrefer dues aux fortes vitesses de rotation des vis. Le transport est similaire à celui d'une monovis à travers un canal ouvert.

La grande vitesse de rotation rencontrée lors de l'utilisation de vis corotatives a pour effet de créer un débit plus important comparativement aux extrudeuses possédant des vis contra-rotatives.

Les vis d'une extrudeuse contra-rotative tournent en directions opposées et la matière est transportée vers l'avant axialement. Pour atteindre un bon degré de mélange le long de la machine, le système est divisé en plusieurs zones, les unes possédant un entrefer important et les autres intégrant des éléments spéciaux de cisaillement. Une caractéristique des extrudeuses corotatives est la grande variété d'arrangement des éléments. Il est en effet possible d'ajuster, la profondeur des filets, le nombre d'éléments et l'entrefer. Les extrudeuses contra-rotatives fournissent un volume disponible plus important en moyenne. Elles facilitent de plus l'introduction et dévolatilisation des matières plastiques. Les extrudeuses contra-rotatives non-interpénétrées ont une action de déplacement positif limitée.

En général les extrudeuses corotatives à vis interpénétrées sont les plus répandues dans les procédés d'extrusion. Dans le cas de géométries fermées (espace minimum entre les vis), on observe des écoulements en "chambres en C" (Agassant et al., 1996). Ici, le matériau occupe un volume en forme de C autour des vis et circule autour de ce volume en ayant peu d'échange avec les chambres voisines. Dans ce type d'extrudeuse, la partie supérieure du filet de la première vis vient frotter légèrement sur la partie inférieure du filet de la seconde vis. Ceci a pour effet de maintenir les vis propres et d'éliminer les zones mortes. Par rapport aux extrudeuses contra-rotatives, il n'y a pas de génération de forces radiales, ce qui conduit à une usure plus importante de l'ensemble baril-vis.

L'écoulement dans une extrudeuse bavis est complexe. De plus la géométrie des vis et les conditions opératoires affectent la performance des produits finis. En raison des difficultés à établir une configuration pour une application donnée, les extrudeuses bavis corotatives sont construites de façon à pouvoir modifier la géométrie. Les extrudeuses bavis à conception modulaire sont constituées principalement d'éléments de vis à pas direct ou inverse et d'éléments malaxeurs. On peut agencer ces éléments le long d'un arbre cannelé selon l'application désirée. La nature de l'écoulement de la matière est évidemment fonction du type d'élément. L'optimisation de la configuration de vis pour chaque application requiert des études expérimentales intensives.

Une extrudeuse est constituée de trois zones (Shi et Utracki, 1992, Agassant et al., 1996). De la trémie jusqu'à l'entrée de la filière, on trouve les différentes zones fonctionnelles suivantes (figure 2.3) :

- une zone de transport solide le long de laquelle la matière est convoyée puis compactée (zone composée d'éléments de vis à pas direct) ;
- une zone de fusion provoquée par la présence d'un élément de vis restrictif (zone très courte dans laquelle on observe la présence de granulés fondus et solides);
- une zone d'écoulement à l'état fondu où l'on note la présence de zones totalement remplies (c'est-à-dire sous pression) et de zones partiellement remplies (c'est-à-dire à pression nulle, soit à la pression atmosphérique).

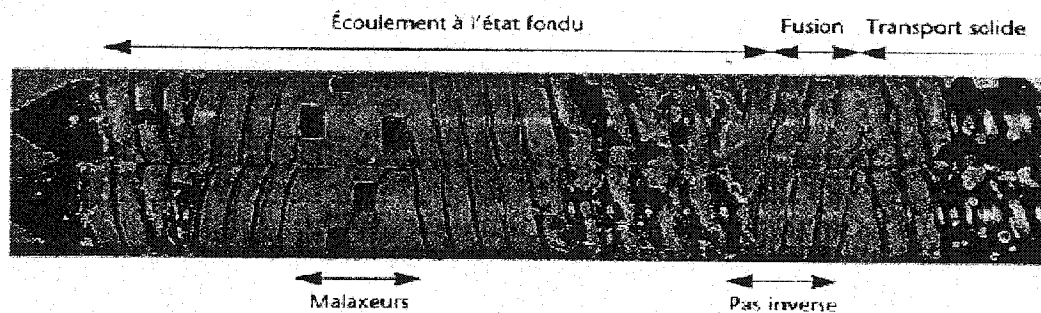


Figure 2.3. Les différentes zones fonctionnelles au sein d'une extrudeuse baxis corotative (Agassant et al., 1996)

En raison de la présence d'éléments restrictifs, on observe une alternance de zones sous pression et sans pression. En effet, les extrudeuses baxis fonctionnent généralement en mode de remplissage partiel.

2.5.1.1 Éléments de mélange

L'action de mélange est classée dans deux catégories indépendantes : "distribution" (ou mélange distributif) et "dispersion" (ou mélange dispersif). Le mélange dispersif est une opération dans laquelle les agglomérats sont brisés en fragments plus petits. Le mélange distributif est une opération où les particules sont homogénéisées dans la matrice.

Deux types d'éléments de mélange sont disponibles : "mixing gears" et éléments malaxeurs.

Les "mixing gears" sont supérieurs aux éléments malaxeurs pour la distribution uniforme de particules très fines, pour atteindre des conditions isothermes dans une section du baril ou pour l'homogénéisation (Mack, 1997).

Les éléments malaxeurs sont des éléments dominants dans l'efficacité du mélange dispersif. Ces éléments sont l'option choisie pour la dispersion primaire des additifs incompatibles avec les polymères partiellement fondus (Mack, 1997). Les éléments malaxeurs sont dépourvus d'hélicité mais présentent une section identique à celle des éléments de vis. Ils ont une certaine épaisseur et sont montés en étant décalés d'un certain angle les uns par rapport aux autres. Le décalage peut être droit (direct) ou gauche (inverse). Dans le cas direct, les sommets des éléments malaxeurs forment alors un pseudo-chenal analogue à celui d'un élément de vis à pas direct. Dans le cas indirect, ils s'opposent à l'écoulement naturel de la matière vers l'aval de la machine et constituent, comme les éléments de vis à pas inverse, des éléments dits restrictifs.

2.5.1.2 Efficacité du mélange dans les blocs malaxeurs

Szydlowsky et al (1987) ont simulé le mélange dans une chambre en C d'un bloc malaxeur. Les simulations ont montré que:

- Le mélange augmente avec l'épaisseur du disque;
- Le mélange augmente avec la vitesse de rotation des vis;
- Une augmentation du débit volumétrique Q diminue de façon dramatique le mélange,
- Le mélange augmente avec l'angle de décalage des disques et présente un maximum pour un décalage compris entre 60° et 75° .

Les mélanges distributif et dispersif dépendent de l'épaisseur et de l'angle de décalage des disques malaxeurs (Andersen, 1994):

- Pour un angle de décalage fixe, le mélange dispersif augmente avec l'épaisseur des disques (figure 2.4) tandis que le mélange distributif diminue;

- Pour une épaisseur de disque fixée, l'augmentation de l'angle de décalage (droit, neutre, gauche) favorise le passage de matière entre les disques. Ainsi, le mélange distributif augmente, alors que le mélange dispersif diminue.

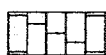
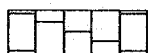
ELEMENT	DISPERSIVE MIXING
	
	
	

Figure 2.4. Influence de l'épaisseur des éléments malaxeurs sur la dispersion (Andersen, 1994)

2.6. Dispersion de charges cohésives dans les extrudeuses

L'extrusion bavis est une technique très avantageuse pour le compoundage des charges et du polymère, particulièrement dans le cas où des concentrations de charges importantes sont utilisées. Des forces de cisaillement plus importantes sont généralement développées dans des extrudeuses bavis. Ainsi les agglomérats seront brisés plus complètement, rendant la dispersion meilleure.

L'extrusion bavis a été très largement utilisée tout le long de cette thèse pour la préparation de mélanges polymère-charge minérale. Premièrement, il nous a fallu comprendre les mécanismes qui surviennent lors du compoundage dans les extrudeuses bavis. Dans ce qui suit, nous présentons principalement les travaux publiés dans la littérature sur la préparation de polymères chargés au moyen de l'extrusion bavis.

Mack (1990) a étudié la mise en forme de polymères chargés avec du talc, du mica et du kaolin en utilisant un alimentateur de charge horizontal placé après la zone de fusion.

Celui-ci permet de diminuer la fluidisation de la charge par élimination de l'air piégé par une ouverture aménagée près de la position d'alimentation. Il observe également que le débit de production de l'extrudeuse d'un mélange PP/talc augmente lorsque la taille des particules augmente. L'étape de mélange consomme une faible quantité d'énergie en comparaison à celle nécessaire pour la fusion et la mise en pression du polymère fondu.

Mack (1990) et Andersen (1994) rapportent quelques inconvénients de l'incorporation de la charge en tête d'extrudeuse:

- Intense abrasion des vis dans la zone de fusion et un endommagement subséquent des vis;
- Inhibition de la friction dans la première zone de l'extrudeuse (les particules de charge isolent de la paroi chaude du fourreau les granules de polymère).
- Diminution du débit d'alimentation pouvant être considérable en raison des limitations volumétriques liées à la faible densité bulk de la charge.
- Pour une fraction volumique élevée de solide, la charge peut se séparer du polymère pour former des poches qui peuvent être comprimées dans des zones de haute pression (zone de plastification du polymère, éléments malaxeurs) conduisant à la formation d'agglomérats très compacts. Par la suite, ces agglomérats devront être brisés afin d'obtenir la distribution de taille désirée.

Pour l'introduction de la charge dans le polymère fondu, ce dernier doit présenter une viscosité adéquate pour assurer un transfert des contraintes à travers le matériau suffisant pour briser les agglomérats. Si le polymère est trop "mou", le solide peut être encapsulé par le fondu, rendant les agglomérats ainsi formés plus difficiles à briser dans la matrice. Cependant l'introduction de la charge en tête d'extrudeuse est intéressante car elle permet de mettre à profit l'intensité du mélange liée à la plastification du polymère.

Ess et Hornsby (1989) ont étudié la dispersion du carbonate de calcium dans un polypropylène en utilisant une extrudeuse baxis. Pour quelques expériences, la charge a été introduite dans le centre de l'extrudeuse. Les auteurs ont observé que l'augmentation de la vitesse de rotation conduit à une diminution du diamètre moyen en volume, la température du fourreau a un effet négligeable et l'alimentation de la charge après la zone de fusion entraîne une forte augmentation de l'indice de dispersion (diamètre moyen en volume). De plus, les auteurs ont observé qu'une importante réduction de taille des agglomérats avait lieu dans la zone de fusion du polymère.

Mack (1990) montre que l'utilisation d'un alimentateur de charge horizontal placé après la zone de fusion permet d'augmenter la limite de production de la machine et de diminuer la fluidisation de la charge par élimination de l'air piégé par une ouverture aménagée près de la position d'alimentation. Il observe également que le débit de production de l'extrudeuse augmente de façon drastique lorsque la taille des particules augmente. L'énergie spécifique augmente avec des résines de haute viscosité et est moins importante pour des charges tridimensionnelles que pour des solides mono ou bidimensionnelles. L'étape de mélange consomme une faible quantité d'énergie par rapport à la quantité nécessaire pour la fusion et la mise en pression du polymère fondu. Enfin, l'auteur observe que le compoundage de charges très fines est réalisé par mélange distributif plutôt que par mélange dispersif. Par conséquent, la géométrie de la vis devrait être sélectionnée suivant le rapport de forme, la dimension de la charge et le grade de la résine.

Wang et Huang (1996) ont préparé des mélanges PP/CaCO₃ dans une extrudeuse monovis. Deux types de carbonate de calcium ont été employés (traité et non traité). Ils ont adapté deux éléments de mélange (Zorro et Maddock) à l'extrudeuse utilisée. Ils ont alimenté la charge juste après la tête de l'extrudeuse. La concentration de la charge était de 5, 12 et 20 % en volume. Pour les concentrations de 5 et 12%, l'élément Maddock est plus efficace. À une concentration de 20 % volumique de charge, même les composites

avec du carbonate de calcium traité n'ont pas montré une bonne dispersion. Ces auteurs croient que le mélange du composite à 20% en volume de carbonate de calcium (environ de 43 % en poids) est inadéquat en raison de la petite taille de l'extrudeuse ($L/D = 26$, $D = 35$ mm). En effet, les variables opératoires comme le débit et la vitesse de rotation de la vis sont trop limitées pour incorporer efficacement la charge en quantités importantes.

Gendron et Binet (1997) ont préparé des mélanges de PP/CaCO₃ dans une extrudeuse baxis corotative. Ils ont utilisé du carbonate de calcium traité et non traité. Le polymère et la charge ont été introduits dans la tête de l'extrudeuse. L'indice de Suetsugu a été utilisé pour comparer le niveau de dispersion. Les variables qui ont été utilisées pour ce travail sont le type de carbonate de calcium (traité et non traité), la vitesse de rotation des vis, le débit d'alimentation, la concentration de la charge (0, 10, 15 et 20 % en poids) et le profil de température du fourreau. Ces auteurs, à l'aide d'un plan expérimental statistique, ont trouvé qu'après la variable "débit d'alimentation", l'effet du traitement de surface était le deuxième facteur le plus important dans la dispersion de la charge. La concentration de la charge ne semble pas jouer un rôle significatif dans le degré de dispersion. Andersen (1997) a observé qu'une augmentation du débit diminue fortement la qualité de la dispersion tandis que l'augmentation de la vitesse de rotation améliore la dispersion et conduit à de meilleures propriétés mécaniques.

Gonzalez et al. (1998) ont préparé des mélanges PP/HDPE/EPR/CaCO₃ dans une extrudeuse baxis corotative. Ces auteurs critiquent vivement les travaux antérieurs effectués sur les mélanges PP/CaCO₃. Selon eux, les appareils n'ont pas été utilisés adéquatement pour la préparation de ces composites, puisque l'ajout de la charge doit se faire une fois que les polymères sont fondus. Cependant, dans leur travail, Gonzalez et al. (1998) ne détaillent pas la configuration de vis utilisée. Ils montrent que l'ajout de 30% en poids de CaCO₃ au mélange PP/HDPE/EPR augmente le module en traction et l'allongement à la rupture de ce mélange.

Bories (1998) a fait une étude très complète de la dispersion du CaCO_3 dans le propylène en utilisant une extrudeuse baxis corotative. Il a étudié les effets du débit, de la vitesse de rotation des vis, de la position d'alimentation de la charge et du niveau de sévérité des zones de fusion et de mélange sur la dispersion. Dans ce travail, les variables débit et vitesse de rotation des vis avaient une grande influence sur la dispersion. Il a aussi trouvé que pour une section de fusion sévère, une introduction de la charge en tête d'extrudeuse est préférable. Par contre, pour une vis possédant une section de fusion modérée, une alimentation au centre est recommandée. De plus, il a observé une augmentation systématique de l'indice de dispersion avec la sévérité de la section de mélange.

2.7 Structure cristalline du PP

Le PP isotactique est actuellement un des polymères de commodité les plus utilisés dans les applications techniques. Grâce à ses bonnes propriétés mécaniques, sa facilité de mise en forme, sa capacité à accepter de nombreux types de charges, et son prix relativement bas, le PP a trouvé une large plage d'applications dans l'emballage et dans l'industrie automobile. Malgré sa structure moléculaire simple, ses propriétés mécaniques dépendent de l'arrangement structurel à l'état cristallin.

Le PP isotactique possède différentes formes cristallines. Dans des conditions normales de mise en forme, la phase α à basse biréfringence est la forme cristalline la plus communément observée.

La phase β à haute-biréfringence avec un réseau hexagonal est observée occasionnellement pendant la cristallisation et est obtenue en faibles pourcentages (Jingjiang; 1990). La formation préférentielle de la forme β -cristalline est reliée à un taux de cisaillement relativement grand (Dragaun et al., 1977).

Il a été montré que la phase β peut être aussi formée avec la présence d'un agent nucléant spécial (Leugering, 1967; Jacoby et al. 1986; Shi et al., 1993a, 1993b) et avec un gradient de température (Crissman, 1969).

La forme γ a seulement été produite à des pressions élevées (Turner-Jones et al., 1964, et Kardos et al., 1966) et sa formation s'est trouvée augmentée dans les copolymères (Turner-Jones et al., 1964). Sa structure cristalline a été généralement considérée comme triclinique (Turner-Jones et al., 1964; Morrow et Newman, 1968), mais ne diffère que légèrement de la forme monoclinique. Des études plus précises sur les molécules de faible masse moléculaire ont conduit à considérer sa structure cristalline comme orthorhombique (Bruckner et Meille, 1989; Meille et al., 1990). Cette structure correspond davantage aux maximums de diffraction que la forme triclinique.

On mentionne l'existence d'une autre structure cristalline du PP, référée δ , trouvée dans un PP avec un haut pourcentage de partie amorphe (Addinck et Beintema; 1961).

Ces différentes formes cristallines sont généralement organisées en structures semi-cristallines plus grandes connues sur le nom de sphérolites. Quatre types de sphérolites ont été identifiés par Padden et Keith (1959).

2.7.1 Types de sphérolites

Padden et Keith (1959), en utilisant des films minces cristallisés dans la gamme de température de 110°C-148°C, ont observé une diversité de structures sphérolitiques. Celles-ci ont été classifiées en 4 types (I à IV). Ces types de sphérolites sont formés à certaines températures de cristallisation dans des conditions isothermes. Les types I sont formés au dessous de 134°C, les types II à des températures supérieures à 138°C, les types III à des températures inférieures à 128°C et les types IV dans l'intervalle de température de 128°C à 132°C. La biréfringence des sphérolites de type I est positive, tandis que la biréfringence des sphérolites type II est négative. Les types de sphérolites

III et IV sont caractérisés par une biréfringence négative plus importante que ceux du type II. Les types III et IV sont facilement différenciés par rapport aux types I et II. Les types III et IV apparaissent avec une luminosité plus importante lors des observations par microscopie optique en lumière polarisée. Des études postérieures (Keith et al., 1959; Padden et Keith, 1959; Binsbergen et DeLange, 1968) ont montré que les types I et II cristallisent avec une structure monoclinique (structure α ou sphérolites α) tandis les types III et IV cristallisent avec une structure hexagonale (structure β ou sphérolites β) (Keith et al., 1959; Turner-Jones et al., 1964; Turner-Jones et Cobbold, 1968; Samuels et Yee, 1972). Une autre considération distinguant les deux formes cristallines est reliée à la cinétique de cristallisation. Il a été montré que les taux respectifs de nucléation et de croissance varient considérablement pour les deux phases cristallines. Ainsi, la nucléation des types III et IV a lieu avec un taux beaucoup plus faible que pour les types I et II. Cependant leur croissance est entre 20 et 70% plus rapide (Lovinger et al., 1977). Ces deux comportements opposés ont pour conséquence que les types III et IV apparaissent avec une fréquence remarquable seulement au-dessous de certaines températures de cristallisation (Padden et Keith, 1959).

Certaines sphérolites formées entre 134 à 138 °C ne peuvent pas être classées parmi les types décrits précédemment (types du I au IV). Ces sphérolites sont nommés sphérolites combinées (Norton et Keller, 1985; Padden et Keith 1959). Les sphérolites combinées montrent des distributions aléatoires de régions de biréfringence positive et négative où la biréfringence n'est pas mesurable a une valeur faible. Concernant la cellule unitaire (unit cell) des sphérolites combinées, celle-ci entre dans la variété de la structure monoclinique α .

Des exemples de tous ces types de sphérolites pour des films minces, sont illustrés à la Figure 2.5 (Norton et Keller, 1985).

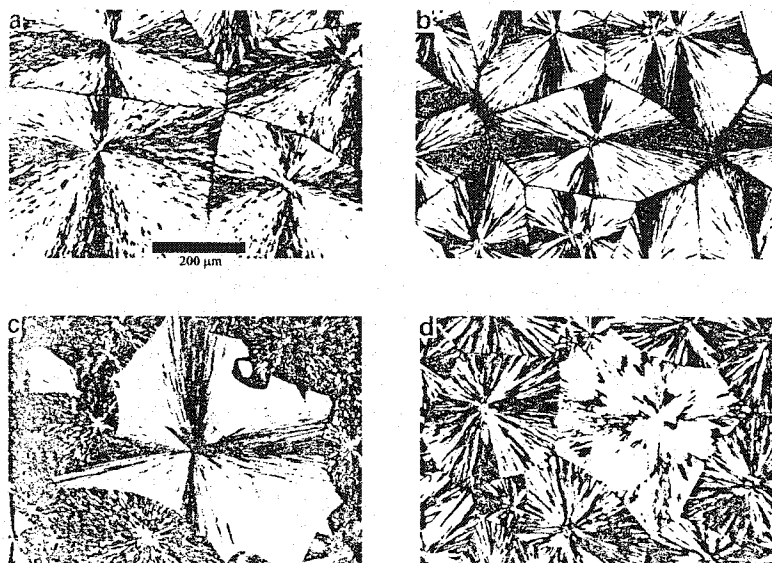


Figure 2.5. Différents types de sphérolites, I-IV observées sous lumière polarisée; a) Type I ($T_c=128^\circ\text{C}$), b) Type II ($T_c=138^\circ\text{C}$), c) Type III ($T_c=125^\circ\text{C}$), d) Type IV ($T_c=130^\circ\text{C}$). On remarque la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ dans les sphérolites combinées (Figure 2.5c).

2.7.2 Effet de la dispersion des charges sur la morphologie de la matrice

L'incorporation de charges dans les thermoplastiques est une pratique commune dans l'industrie des plastiques pour réduire le coût des produits finis. Parmi les charges les plus utilisées dans PP, on trouve le talc, le carbonate de calcium, le mica et la wollastonite. La microstructure cristalline du PP est réputée extrêmement complexe. L'ajout de charges au PP peut augmenter la plage de structures observées. L'effet de la nucléation des charges sur les propriétés à l'impact du composite est d'un intérêt particulier.

Des charges telles que le talc augmentent le taux de cristallisation et entraînent une diminution de la taille des cristaux par rapport à l'homopolymère (Stanford et Bentley, 1989). Avec le talc, des faibles concentrations sont requises pour obtenir un effet de

nucléation significatif. Des niveaux aussi faibles que 0.5% en poids peuvent donner un effet de nucléation significatif (Fujiyama 1992; Trotignon, 1992).

Des charges comme le CaCO_3 augmentent aussi le taux de cristallisation ou la température de cristallisation par rapport à l'homopolymère (polypropylène), cependant les propriétés à l'impact se voient réduites avec l'augmentation de la vitesse de cristallisation et la température de cristallisation (Hutley et Darlington 1984; McGenity et al., 1992). Des composites avec une vitesse de cristallisation plus grande suggèrent des grosses dispersions. McGenity et al. (1992) proposent que la taille des sphérolites devrait être plus faible lorsque la température de cristallisation est diminuée. Les sphérolites de la phase β du PP sont plus petites que celles de la phase α . McGeity et al. (1992) observent des niveaux de phase β dans leurs échantillons lorsque du CaCO_3 traité est utilisé. Les composites avec un plus grand contenu de la phase β donnent des propriétés plus fortes à l'impact. L'apparition de la phase β du PP est probablement causée pour le fait que la charge traitée possède une distribution et taille moyenne plus faible que la charge non-traitée. Il est aussi possible que l'acide stéarique agisse comme un agent de nucléation de la phase β du PP.

Il existe une confusion dans la littérature concernant l'effet de la β phase. Murphy et al., (1988) ont étudié la corrélation des mécaniques et la microstructure en différentes positions du produit moulé. Ils ont observé que la présence de la phase β diminue la résistance à l'impact du PP homopolymère. Cependant, McGenity (1992), Tjong et al. (1996a, 1996b, 1997) ont suggéré que la présence de cristaux de la phase β augmente la résistance à l'impact.

CHAPITRE 3

PRÉSENTATION DES ARTICLES

Dans cette thèse sont présentées 4 publications. Tout au long du projet nous avons dû quantifier l'état de dispersion. Tout d'abord, notre travail a consisté à valider une technique pour caractériser l'état de dispersion. La validation de plusieurs techniques rapportées dans la littérature pour caractériser l'état de dispersion est présentée dans l'annexe I. La méthode optimale pour quantifier la dispersion est l'observation d'échantillons polis de mélanges PP/CaCO₃ par microscopie optique en mode réflexion ou par MEB. Dans la première publication (Effect of Filler Dispersion on Polypropylene Morphology), une étude générale sur l'effet des conditions opératoires et de la géométrie des extrudeuses baxis sur l'état de dispersion de CaCO₃ est présentée. De plus, l'influence des têtes de mélange d'extrusion monovis sur la dispersion de CaCO₃ est analysée. Des études de dispersion menées sur l'extrusion baxis montrent que pour une introduction de la charge en tête d'extrudeuse, on observe normalement une ré-agglomération de la charge. Dans les premiers éléments de l'extrudeuse baxis, les particules ne sont pas complètement mouillées par le polymère, ce qui conduit à une agglomération résultant des interactions particule-particule dans la poudre. Si des éléments de malaxage (kneading blocks) sont proches de la tête de l'extrudeuse, l'agglomération devient plus importante, la poudre est compactée en raison des forces présentes entre le baril de l'extrudeuse et les éléments de malaxage. L'introduction de la charge est recommandée au centre de l'extrudeuse, mais la viscosité du polymère doit être importante au centre de la machine afin d'éviter la floculation de la charge. La viscosité au centre de l'extrudeuse peut être contrôlée avec le profil de températures à la paroi du fourreau ou bien avec l'intensité de la zone de fusion de l'extrudeuse. L'agglomération devient moins évidente lorsque la charge est complètement incorporée dans le polymère. Cependant des très fortes pressions générées dans le bout de la machine peuvent conduire à une compaction de la poudre à cet endroit.

Concernant les études de dispersion en extrusion monovis, une importante concentration de sphérolites β de PP a été observée dans le produit extrudé. Les éléments "Maddock reverse" conduisent à une plus grande concentration de cette phase. Des forts taux de cisaillement et une faible dimension des agglomérats sont des paramètres clés dans la formation des sphérolites de la phase β de PP. La présence de cette dernière a été corroborée par DSC et WADX.

Dans la deuxième publication ("Particle Size Distribution : Chemical-Kinetics and Particle Formulation of Kinetic Equations"), nous exposons la théorie sur la nouvelle formulation. Notre contribution à la dynamique des processus d'agglomération, rupture et érosion est donnée en 2 aspects différents. Les équations cinétiques sont formulées sous deux nouvelles formes : (1) sous une forme qui manifestement révèle une relation entre la cinétique chimique et la thermodynamique et (2) sous la forme d'une équation de continuité de l'évolution dans le temps du volume v des particules. La première formulation montre immédiatement certaines propriétés importantes des solutions de l'équation cinétique (en accord avec les résultats de certaines observations expérimentales) et permet une interprétation thermodynamique des paramètres constituant l'équation. Elle offre également une route conduisant à des équations cinétiques simplifiées et plus réalistes. La deuxième formulation offre une nouvelle vision de la physique impliquée et constitue en particulier une nouvelle méthode très efficace pour résoudre numériquement les équations cinétiques.

Dans la troisième publication ("A Chemical Model for the Dispersion of Fillers in a Polymeric Matrix"), les paramètres de rupture et d'agglomération sont évalués dans une géométrie bien définie. Ils sont évalués à partir de différentes distributions de taille d'agglomérats de CaCO_3 obtenus par l'extrusion de mélanges PP/ CaCO_3 en filière capillaire. La distribution de taille avant et après la filière a été analysée. De cette façon, les changements dans la distribution de taille sont seulement fonction de la déformation générée dans la filière. La rupture d'agglomérats a été observée à des taux de cisaillement

supérieurs à 160 s^{-1} . Les paramètres du sous-modèle de rupture sont p , q , k_1 , k_2 , k_3 , m . La fréquence de rupture (k_1) augmente de façon linéaire avec le taux de cisaillement dans la paroi des capillaires. Le paramètre d'érosion est obtenu à partir des différentes distributions de tailles obtenues dans un mélangeur interne. Plusieurs vitesses de rotation et plusieurs temps de mélange ont été utilisés dans le mélangeur interne. Le paramètre d'érosion est également une fonction linéaire du taux de cisaillement. Le cisaillement moyen dans le mélangeur a été calculé avec la méthodologie développée par Marquez et al. (1996). Cette méthode a été validée en comparant les viscosités de l'homopolymère obtenues avec un système extrudeuse-monovis/filière fente (cisaillement constant) avec celles-obtenues dans le mélangeur (approche de Marquez et al. (1996)). Les viscosités obtenues avec les différents appareils montrent un bon accord. Un programme réalisé avec MatLab pour la nouvelle formulation est présenté dans l'annexe II.

Dans la dernière publication ("Modeling fillers dispersion along a Twin-Screw Extruder"), la nouvelle formulation est appliquée dans une extrudeuse baxis. Dans ce cas, les paramètres rapportés dans la publication III sont utilisés. Les paramètres principaux de l'écoulement le long de l'extrudeuse baxis (temps de résidence, cisaillement moyen, température, pression, etc.), ont été évaluées avec le logiciel LUDOVIC®. Des généralités sur LUDOVIC® sont présentées dans l'annexe III de cette thèse. Les paramètres évalués avec des expériences effectuées en filière capillaire et dans le mélangeur interne permettent de prédire raisonnablement la dispersion au long de l'extrudeuse baxis. Les mécanismes de rupture et d'érosion sont supposés avoir la même importance tout au long de l'extrudeuse baxis. Des poids de 50% pour chacun de ces mécanismes ont montré le meilleur fitting des données expérimentales. Ces poids ont été déterminés en se basant sur l'intensité du taux de cisaillement.

En résumé, cette thèse consiste à développer une technique pour caractériser l'état de dispersion, à identifier les mécanismes de dispersion le long de l'extrudeuse baxis, et à développer un nouveau modèle pour représenter ces mécanismes dans l'extrudeuse baxis.

CHAPITRE 4

EFFECT OF FILLER DISPERSION ON POLYPROPYLENE MORPHOLOGY

Tomas Lozano, Pierre G. Lafleur , Miroslav Grmela and Claude Thibodeau*

*CRASP, École Polytechnique de Montréal, Chemical Engineering Department, PO Box 6079,
Stn Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada.*

4.1 Abstract

The evaluation of dispersion of fillers in compounding machines is an important part of their design. Calcium carbonate filled polypropylene (PP) was used as a model compound to study filler dispersion. The evolution of dispersion has been followed in a twin-screw extruder where several different mixing sections were evaluated. Reverse kneading blocks were found to be very efficient for breakup of agglomerates. Depending on extrusion conditions, agglomeration was observed even after the matrix was melted. To study dispersion in a single screw extruder, Maddock and reverse Maddock mixing elements were tried. A quantitative evaluation of the dispersion state allowed a better understanding of nucleation in the PP/CaCO₃ matrix. A significant content of the β -phase of polypropylene was observed when the agglomerate size was relatively small. The level of shear stress was also important for the formation of the β -phase of PP. The quantification of dispersion was mainly evaluated from micrographs of samples obtained by reflected light microscopy in conjunction with image analysis. The characterization of β -spherulites was carried out using polarized light microscopy and Scanning Electron Microscopy.

* Author to whom correspondence should be addressed
Paper submitted to the Journal of Polymer Engineering and Science

4.2 Introduction

Particulate fillers are used in polymers for a variety of reasons such as: cost reduction, improved processing, density control, electrical properties, as flame retardants and for the improvement of mechanical properties. Each filler type has different properties influenced by its size, shape, and surface chemistry. Calcium carbonate is one of the most commonly used fillers in thermoplastics. It is, also, the best filler to use to increase the flexural modulus of polypropylene with limited effects on its impact properties. Unfortunately the filler particles tend to stick to each other during processing, resulting in aggregates and agglomerates. The objective of dispersion is to reduce these aggregates and agglomerates to an acceptable size at a reasonable cost. Therefore, filler dispersion is an important parameter in order to obtain a homogeneous finished compound and maintain the improved performance.

Understanding the mechanism of agglomerate dispersion is essential for the design of mixing equipment and their optimization. Screw extruders are the major processing machines used for mixing fillers with polymers. In intermeshing corotating twin screw extruders (TSE) mixing takes place, mostly, in the kneading section due to shear and elongation. The corotating TSE is a versatile device, which can provide mixing ranging from intensive dispersive to laminar distributive depending on the screw configuration. The nature of the flow in single screw extruders limits their capacity for dispersive mixing. However, coupled with a mixing unit section they can be used with a certain degree of success for compounding.

This study distinguishes itself from others in that the dispersion state is highly quantified. We have developed a comprehensive methodology to characterize the dispersion of CaCO_3 in polypropylene. We have evaluated many techniques of preparation of samples such as cryogenic microtoming, polishing of surfaces, oxygen plasma etching, as well as, using thin films obtained either by film blowing or by compression molding.

Evaluating the dispersion from microtomed samples is time consuming if one is to attain representative analysis. The area of inspection of a microtomed sample is relatively very small. The analysis of samples prepared by plasma etching is complicated; the etching time is a very important factor for revelation of the morphology. Very long times of etching can lead to disintegration of the agglomerates. The preparation of films by film blowing requires large quantities of material. During plastification of the polymer matrix the dispersion state could be modified. Compression molding of thin films can lead to the deformation of those agglomerates larger than the film thickness; however, it also enables a quick determination of the dispersion state.

We have found, as was reported by Ess (1989), that the inspection of polished samples by reflected light microscopy was the most convenient technique to quantify the dispersion state of PP/CaCO₃ composites.

Several configurations and operating conditions were employed to study the mechanism of dispersion in a twin screw extruder. In addition, Maddock and reverse Maddock mixing elements were evaluated in a single screw extruder. The agglomerate size distribution of samples processed with either single or twin screw extrusion was evaluated from micrographs of polished samples obtained by reflected light microscopy in conjunction with semi-automatic image analysis. The β -spherulites were observed in thin films with the aid of polarized light microscopy or SEM.

4.3 Experimental

4.3.1 Materials.

The polymer used in this study was a high viscosity polypropylene homopolymer resin supplied by Montell (SM 6100), having an average molecular weight of 264 000 g/mol. Treated and untreated CaCO₃ provided by Omya were used in this work. The surface

treatment of the filler consisted of 1% wt stearic acid. The relative density of the filler is 2.7 and the specific surface area evaluated by nitrogen adsorption was 12 m²/g.

4.3.2 Quantification of the dispersion state.

To quantify the dispersion state the samples of composites were carefully polished. The basic technique of preparation of the samples has been developed by Ess (1989). In conjunction with this technique, we used cold water and fine grades of silicon carbide paper (up to 2400) to attain better polishing of the samples. The available resolution enabled us to detect agglomerates 10µm in diameter or larger. Ten fields of view were analyzed for each sample. The main advantages of characterizing the dispersion on polished surfaces are their large area of analysis, their ease of preparation, and the neat visualization of the microstructure.

The agglomerate size distribution as well as the dispersion index developed by Suetsugu (1990) were used to evaluate the filler dispersion in this work. The dispersion index developed by Suetsugu is defined by:

$$\text{Dispersion index} = 1 - \frac{\pi}{4A\Phi} \sum d_i^2 n_i \quad (4.1)$$

where A is the area of observation, Φ the volume fraction of the filler, d_i and n_i are the diameter and the number of the agglomerates respectively. The dispersion index varies from 0 (all particulate filler remain in the form of agglomerates) to 1 (no agglomerate is detected). The proposed index of dispersion was found to show a good correlation with impact properties. This index has been, also, used by Wang and Huang (1996), Gendron and Binet (1997), and by Bories (1998) to evaluate filler dispersion. For the dispersion index calculations we used agglomerates which are 10µm in diameter or larger. The microdispersion, dispersion of aggregates less than 10µm in diameter, was evaluated with SEM.

4.3.3 Co-rotating twin screw extruder experiments.

The polymer and filler were compounded in a Leistritz corotative twin screw extruder (LSM 30-34). In all experiments the barrel temperature profile ranged from 190°C near the hopper to 210°C in the die. The flow rate was kept at 20 kg/h. Calcium Carbonate without surface treatment was employed to obtain the composite. Two different concentrations of 20 and 50% in weight were used. The filler was introduced together with the polymer at the throat of the extruder. Several configurations were employed in order to study the mechanism of dispersion along the extruder.

4.3.4 Single screw extruder experiments.

A 45 mm Killion single screw extruder was used to study the effect of Maddock mixing elements on the dispersion of CaCO_3 agglomerates. The screw's rotational speed was set at 25 rpm. The temperature profile used was: 185°C in the feed section, 190°C in the compression section, 195°C in the metering or mixing zone section and 200°C in the die. The feeding material consisted mainly of filled polymers prepared with the twin screw extruder containing 5 and 10% in weight of uncoated CaCO_3 . In all samples 0.2 wt% of antioxidant (Irganox B225 from Ciba-Geigy) was added to prevent thermal degradation of the polymer during compounding. To study the mechanism of nucleation of the β -phase of PP, additional samples with varied content of coated CaCO_3 were prepared employing the reverse Maddock mixing element.

4.3.5 Sampling.

In twin screw extrusion experiments, samples were taken at different positions during the compounding process after it has reached steady state. The material at the exit of the twin and single screw extruders was collected immediately after the extrusion die, without pelletization, to avoid an elongation of the filler particles.

4.3.6 Quantification of the crystalline β -structure.

The X-ray diffraction technique was used to quantify the relative level of the β -form of PP. The WAXS patterns were taken on a Philips X'pert diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation at room temperature. Radial scans of intensity vs. diffraction angle (2θ) were recorded ranging from 10 to 40° . For the analysis, samples obtained from the single screw extruder were compression molded with a hydraulic press at 200°C into disks of a 25mm diameter and 1.5 mm thickness.

4.3.7 DSC.

A Perkin-Elmer (Pyris 1) differential scanning calorimeter (DSC) was used to obtain the melting and crystallization behavior of the samples obtained with the single screw extruder. The samples were heated from 50 to 220°C and then cooled to the initial temperature. Both heating and cooling were conducted at a scanning rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The peaks of the endotherm and the exotherm were taken as the melting and crystallization temperature respectively.

4.3.8 Polarizing optical microscopy and SEM.

The inspection of compression molded thin films (around $50\mu\text{m}$), under polarized light proved to be a very simple method to characterize the β -spherulites of PP. For the detailed structure of the β -spherulites, the films were coated with a very thin Pt/Pd layer and examined by SEM.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Mechanisms of dispersion in the twin screw extruder

4.4.1.1. Macro-agglomeration of filler particles before a complete melting of the polymer matrix.

Mack (1990; 1997) and Andersen (1994) have observed compaction of the filler particles in the conveying solids zone of twin screw extruders when it was introduced simultaneously with the polymer in the hopper. At high filler concentrations and high flow rates, agglomerates are not incorporated well within the matrix and can be compacted in the section of kneading blocks, where high forces between the tip of the kneaders and the barrel wall of the extruder are experienced. The same mechanism of agglomeration was observed in our lab. Ess (1989) found that the melting step is effective for size reduction. However, the problem here is that normally there is an agglomeration before the plastification step (the unwetted filler particles agglomerate in the transport elements preceding the melting zone). Ess (1989) has observed an increase in the size of agglomerates along the solid conveying zone of the extruder.

4.4.1.2 Introduction of the filler midway of the extruder.

Andersen (1994) and Mack (1990, 1997) recommend the addition of filler to the molten polymer. This has many advantages such as reduced wear of the barrel and screw, low specific energy input, elimination of secondary agglomeration during solid conveying, and the ability to increase the feeding rate (Mack, 1990; Andersen 1994). However, a proper configuration of the screw must be used in the melting zone of the extruder. Ess (1989) found the dispersion to be much worse when the filler was introduced midway of the extruder than when it was added together with the polymer in the hopper. This might be attributed to the low viscosity of the matrix in the center of the machine and the consequent flocculation of the filler. Wu (1999) and Bories (1998) have studied the melting zones of twin-screw extruders. They found that when the filler is introduced at

the center of the extruder, the dispersion state was affected by the configuration of the melting zone. For melting zones made from many kneading blocks the dispersion was bad, probably due to a lower viscosity of the polymer matrix in the center of the extruder, decreasing the level of shear stress transferred to the filler particles. We have observed a very good dispersion of extruded samples when the filler was added to the already molten matrix in the midway of the extruder, using a moderate melting zone.

4.4.1.3 Macro-agglomeration of filler particles when the filler is incorporated in the molten polymer matrix.

Agglomeration becomes more difficult as the viscosity of the polymer becomes high. However, we observed agglomeration of the filler in the highly pressurized sections of a twin screw extruder. This was noted, for example, when a capillary die was placed at the end of the extruder. The small diameter and the important length of the capillary die led to a pressure build-up at the end of the extruder.

The configuration of the twin screw extruder used to compound the filled polymer is shown in Figure 4.1. The setup leads to an important break-up of agglomerates through the capillary die. The flow rate of the extruder was kept constant. A valve (bypass) located just before the capillary die allowed to control the input flow rate in the capillary die and to take samples for the morphological analysis. Different input flow rates through the capillary die were used generating different pressures at the end of the extruder.

The agglomerate size distribution of samples collected before the capillary die for two different pressures is shown in Figure 4.2. The results show that a very high pressure at the end of the extruder (1.38×10^7 Pa), led to compaction of the highly cohesive Calcium Carbonate. In both cases, the dispersion state was very similar in zone number 4 of the extruder (lower pressure), which means that the agglomeration was facilitated at highly

pressurized zones. Sometimes, special valves are used to increase the degree of fill of mixing zones. Attention must be paid to avoid compaction of the filler.

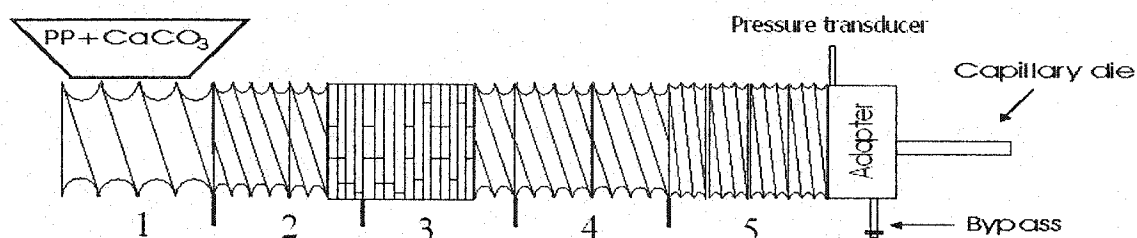
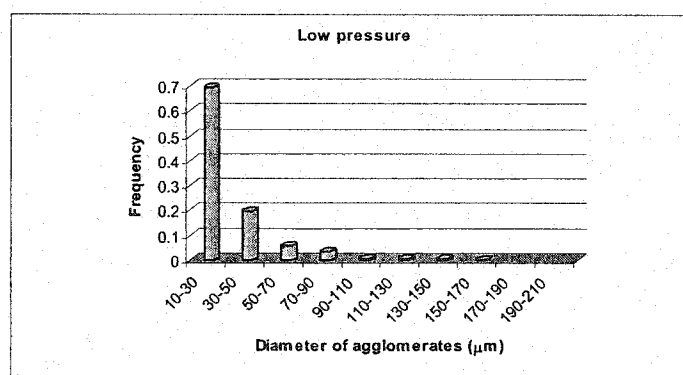


Figure 4.1. Configuration of the twin screw extruder used to extrude PP/CaCO₃ samples through the capillary die

a)



b)

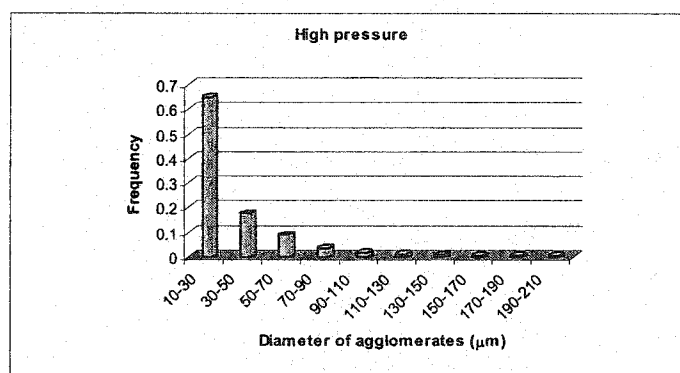


Figure 4.2. Agglomerate size distribution of the extruded samples, a) 2.21×10^6 Pa and b) 1.38×10^7 Pa generated at the end of the machine. In both cases the content of untreated CaCO₃ was 20% by weight.

The mechanism of filler dispersion is complex. Agglomeration can be determined from a balance between the relative magnitude of attractive and separating forces and other factors such as type and size of particles, surface tension, concentration, and shear forces (Pukanszky and Fekete, 1998; Potente and Flecke, 1997). We have used a filler without surface treatment and with high specific surface area which probably enhanced agglomeration.

4.4.1.4 Break-up of agglomerates in mixing sections.

Size reduction of agglomerates occurs when the developed shear stress in the polymer exceeds some critical value, this being the inter particle forces. The level and duration of the applied stress are very important to achieve a good rate of dispersion. Ess (1989) studied the effect of dispersive elements (segmented discs) in the mixing section of a TSE for the dispersion of CaCO_3 agglomerates within PP. However, they did not observe any significant reduction in the filler size. Probably, the segmented discs did not provide enough shear stresses to break the agglomerates. For this work, we have used kneading blocks to study their effect on the dispersion of CaCO_3 filler in the mixing zone of the extruder. In these experiments, the concentration of the filler was 50% in weight and the screw speed was 350 rpm. It is well known that kneading elements generate high shear stresses between their nip area and the barrel wall. The width and stagger angle are analyzed in this paper. The screw configurations used are shown in Figure 4.3. The only difference in these configurations is the mixing section. According to Andersen (1994), the mixing character of the kneading blocks changes with the width of the kneading disk and the stagger angle. These parameters have a very important influence on the dispersion of CaCO_3 (see Figure 4.4).

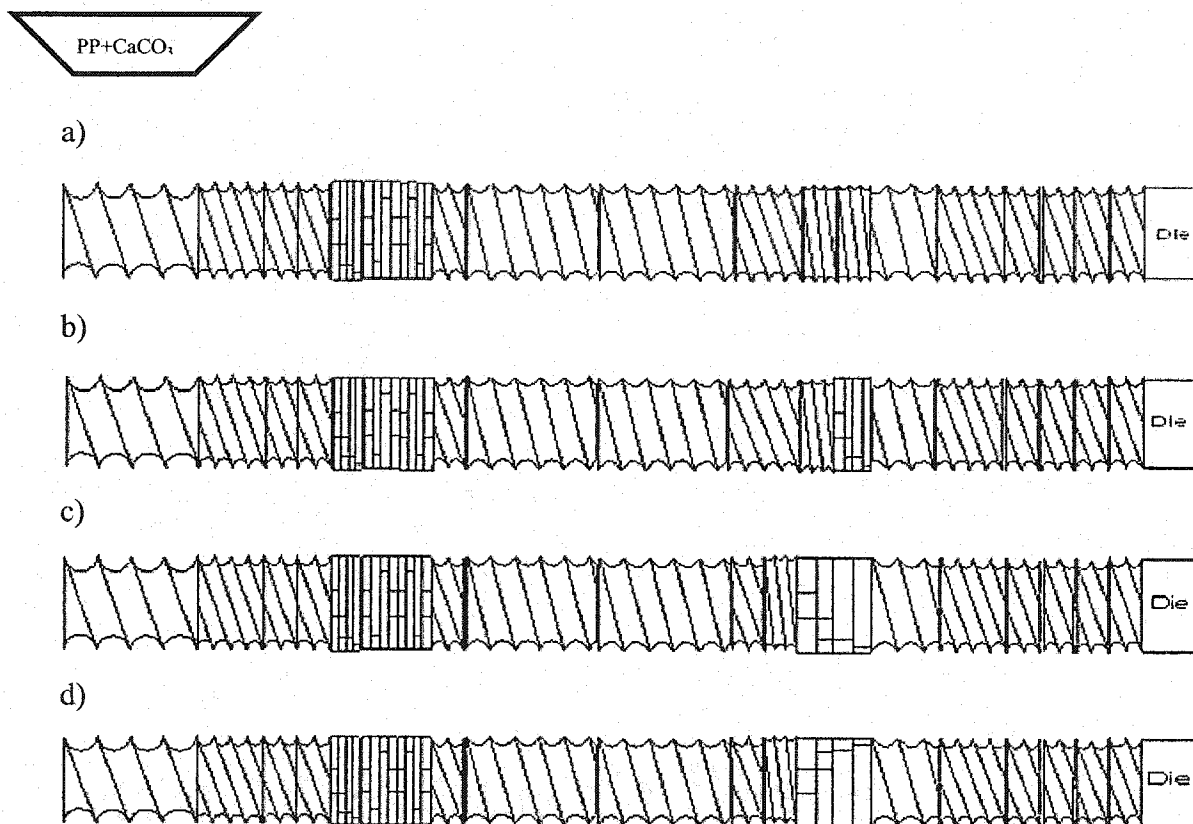


Figure 4.3. Configuration of the mixing zone of the TSE, a) non kneading blocks; b) four direct kneading blocks, total length=30 mm (30°); c) four direct kneading blocks, total length=60 mm (30°), d) four reverse kneading blocks, total length=60mm (-30°).

4.4.1.4.1 Effect of the width of kneading blocks on fillers dispersion.

Configurations 4.3b and 4.3c were used to study the effect of the disc width. The dispersion obtained with configuration 4.3c was better. However, configuration 4.3b with only 4 kneading elements (total length of 30mm) was not significantly different from the screw configuration without any mixing elements in the mixing zone (configuration 4.3a). The dispersion indexes obtained with configurations 4.3a and 4.3b are very similar in the exit of the extruder. The duration of shear stress in the mixing zone of configurations 4.3a and 4.3b is shorter compared to configuration 4.3c. Using

configuration 4.3c resulted in a small increase in the temperature of the melt and the amperage of the motor, compared to when configuration 4.3b was employed. We believe that viscous dissipation is responsible for the increase in melt temperature. According to Andersen (1994), if the probable temperature and shear rate effects on viscosity are ignored, increasing the disc width leads to an increase in dispersion per unit mixing length. The lengthening of the individual discs, for constant stagger angle, increases the effective surface available to support energy input through stress transfer in the high shear rate section. The residence time in the kneading section is longer when wider discs are used; and the break-up of agglomerates is facilitated. Franzheim and Stephan (1997) found that the dispersion of polyamide 6 in PP was improved with the lengthening of the discs in the mixing zone of a twin screw extruder.

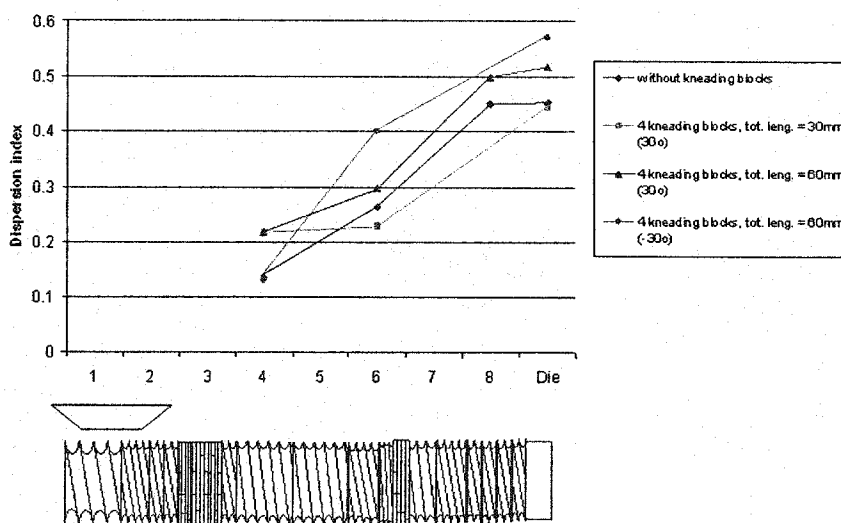


Figure 4.4. Evolution of the dispersion index for the different mixing sections of the TSE.

4.4.1.4.2 Effect of the stagger angle of kneading blocks on filler dispersion.

Configurations 4.3c and 4.3d were used to study the effect of stagger angle on filler dispersion. Configuration 4.3d, with reverse kneading blocks, gave much better dispersion than that with the direct ones (configuration 4.3c). The left handed disks are very restrictive; these elements push the material to the back increasing the residence time significantly. In general, reverse elements gave the best performance in terms of size reduction of agglomerates (see values of the dispersion index, Figure 4.4). This is likely due to the longest duration of high shear stress. However, a higher amperage and a higher barrel temperature in the mixing section were observed with this kind of arrangement. Here, only 4 reverse elements were employed to decrease the risk of matrix degradation. Franzheim and Stephan (1997) have evaluated less restrictive mixing elements. They have used a mixing zone of neutral kneading blocks. Neutral kneading blocks push an equal amount of material in both the positive and the negative directions. They observed better results for the dispersion of nylon6 within PP using neutral rather than direct kneading elements.

4.4.2 Evaluating dispersive mixing with a single screw extruder

Wang and Huang (1996) processed CaCO_3 with PP using a single screw extruder with interchangeable mixing zones. They found that adding the Maddock or the Zorro mixing elements improves the performance of the extruder. The improvement with Maddock elements is more than that with the Zorro ones. Herein, we studied the effect of Maddock and reverse Maddock elements on dispersive mixing. The latter provide very high shear stress. For several concentrations of the used filler, the reverse Maddock led to better dispersion of the filler than the Maddock element. Both Maddock and reverse Maddock elements improve the performance of a conventional single screw extruder.

The area fraction ($\sum \pi d_i^2 n_i / 4A$) occupied by the agglomerates on the analyzed surface was also used as a dispersion index. Large values of area fraction indicate bad dispersion. We found that the Suetsugu index is adequate to distinguish the state of dispersion in samples of high but equal filler content. We prepared filled polymers with large agglomerates to better understand the dispersion process. From calculations, we observed (see Table 4.1) that for different concentrations, the Suetsugu index shows an improvement in dispersion as the coated filler content increases. However, one can see that the area fraction occupied by agglomerates increases with filler concentration. This indicates, in our view, that the Suetsugu Index cannot be used to characterize the dispersion state in samples of different filler content. We believe that the Suetsugu index is suitable to compare the dispersion state for equal filler concentrations.

For a content of 20% of CaCO_3 in weight badly dispersed in PP matrix (data not reported here), it was found that Suetsugu dispersion index was very small and in some cases the dispersion indexes were negative. This is due to the large area fraction and the very low values of the volume fraction (Eq.4.1). For low concentrations (<20%), the filler must be well dispersed to avoid negative values.

The dispersion state data presented in this paper is only for the samples processed with either the single screw extruder together with the reverse Maddock mixing element or, with the internal mixer. See Table 4.1.

Table 4.1. Results for samples prepared with the reverse Maddock element or the internal mixer

Samples	Filler		Mixing device		Area frac. occup. by aggl.	Suetsugu Index	K values
	Non-treated	Treated	Maddock	Haake			
PP/CaCO ₃ 95/5	X			X	0.0031	0.82	0.06
PP/CaCO ₃ 95/5	X		X		0.0034	0.80	0.25
PP/CaCO ₃ 90/10	X		X		0.0316	0.12	0.05
PP/CaCO ₃ 90/10		X	X		0.0203	0.43	0.25
PP/CaCO ₃ 75/25		X	X		0.0227	0.80	0.25
PP/CaCO ₃ 50/50		X	X		0.0388	0.84	0.20

4.4.2.1 Mechanisms of nucleation of the β -phase of PP.

An interesting finding, from the experiments with the single screw extruder, was that when the filler was dispersed in the form of very small agglomerates a significant amount of the β -phase of PP was observed. The formation of the β -phase was more pronounced when the reverse Maddock element was used. Important levels of β -phase were presented even without any treatment of the surface of the filler. In most of the prepared samples the content of β -phase was greater than in the PP homopolymer, which indicate that the filler favors the formation of this structure.

Figure 4.5 shows typical WAXD patterns of a relatively well dispersed sample containing 5% wt of non-treated CaCO₃.

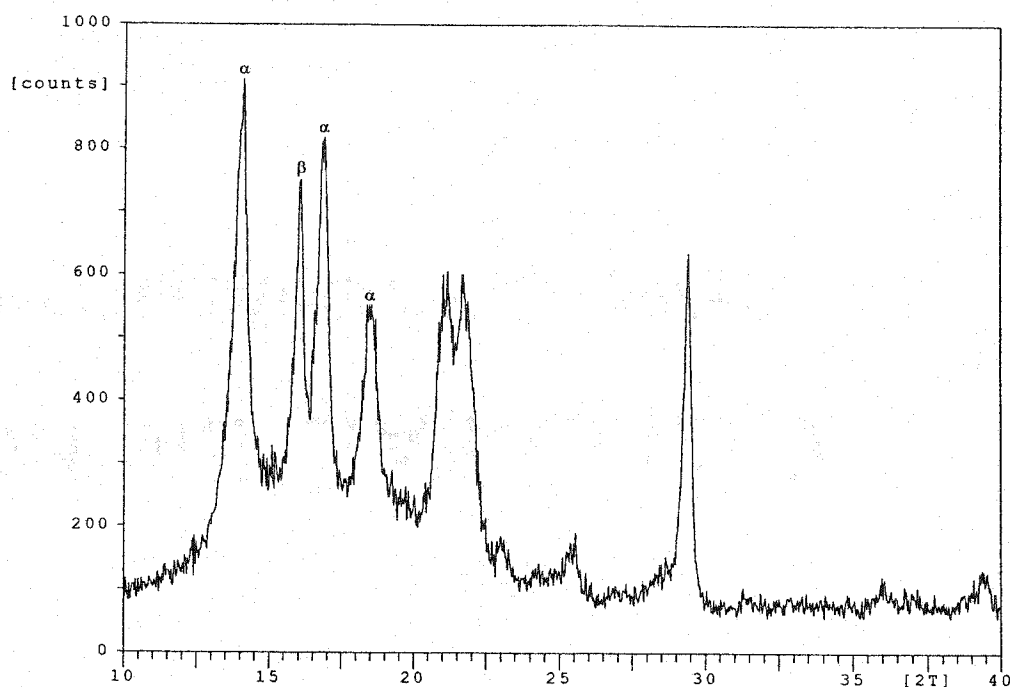


Figure 4.5. WAXD patterns of the filled polypropylene (5% wt of non-treated CaCO_3)

The β -crystalline form is known to exhibit (Turner Jones et al., 1964; Samuels and Yee, 1972) a strong diffraction maximum (300). The relative amount of the β -phase is usually described in terms of the K value, which is defined by the following relation (Turner Jones et al., 1964):

$$K = \frac{H_{\beta}}{[H_{\beta} + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})]} \quad (4.2)$$

where H_{β} is the height of the strong single β -form peak (300), and $H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$, and $H_{\alpha 3}$ are the heights of the three strong equatorial α -form peaks (110), (040) and (130), respectively.

The α -phase of PP is the main crystalline structure under normal processing conditions. Some properties are improved by the presence of β -phase in mineral-filled PP. McGenity et al. (1992) found that CaCO_3 filled PP with high levels of β -phase showed good impact strength. In unfilled polymers the trend is the same. Tjong et al. (1996a) found that PP with a very high content of β -phase, over 92%, exhibited a higher impact energy than the ordinary one (with α -phase).

From Table 4.1, one can observe that for samples containing 5% of untreated CaCO_3 , the dispersion state was similar. The K value, however, obtained with the internal mixer (Haake) was lower than that obtained when the single screw extruder with the Maddock elements was used. This might be due to the high shear generated in the mixing section of the extruder. Dragaun et al. (1977) found that a critical shear rate of 300 s^{-1} must be exceeded to induce β -form crystallization of isotactic PP. In fact, we employed the approach developed by Marquez et al. (1996), to evaluate the average shear rate in the complex field flow of the internal mixer and it was found to be relatively low. The average shear rate for the maximal speed of the mixer of 200 rpm was 92 s^{-1} .

The formation of the β -phase with untreated fillers at concentrations of more than 5% was impeded due to the difficulty of dispersing them thoroughly. At 10%wt of untreated CaCO_3 the content of β -phase was very low. For treated CaCO_3 , however, even filler content of 50% in weight resulted in significant formation of spherulites of PP β -phase. Table 4.1 shows that samples with a low area fraction (area occupied by agglomerates) have equivalent amounts of β -phase crystallites. In general, for samples with good dispersion of the filler, with or without surface treatment, the content of this phase was very similar. No special nucleating agents were used in this work. Nevertheless, relatively high amounts of β -phase crystallites have formed. Jingjiang et al. (1990) have found values of K ranging from 0.14 to 0.37 in concentrations of wollastonite of 3.2%vol to 17.7%vol, dispersed within a copolymer of ethylene and polypropylene. McGenity et al. (1992) reported K values ranging from 0.06 to 0.12 in PP filled with coated CaCO_3 .

Tjong et al. (1997) added CaCO_3 to a PP with very high content of β -phase (K value=0.92). The content of β -phase in the prepared composite samples ranged from 0.93 to 0.85 and it decreased with filler content. These authors (Tjong et al., 1997) made no attempt at quantifying the dispersion state. In our opinion, when compounding filled polymers, one has to pay close attention to the dispersion state and not only to the β -phase content. Even at high content of the β -phase, big agglomerates could lead to detrimental mechanical properties.

In non-mineral filled PP, the formation of β structure crystallites can be increased with the addition of special nucleators at very low concentrations. Jacoby et al. (1986), using very low levels (10^{-2} to 10^{-6} wt%) of quinacridone dye, found that the K value for the β -form of unfilled PP was in the range from 0.05 to 0.73. Shi and Zhang (1992) reported that the relative β -phase content of PP can reach as high as 94% by incorporating only 0.1 wt% of a bicomponent nucleator consisting of equal parts of pimelic acid and calcium stearate.

4.4.2.2 DSC results

A differential scanning calorimeter (DSC) was used to further explain the mechanism of β -phase formation. Figure 4.6 shows thermograms of an unfilled PP and two samples with different states of dispersion prepared with the reverse Maddock at 10% of CaCO_3 (Suetsugu indexes of 0.12 and 0.43 respectively).

In these thermograms (Figure 4.6), the transition around 148°C corresponds to the melting of the β -phase crystallites of PP (Jingjiang et al., 1990; Jacoby et al., 1986; Tjong et al., 1996b). The α -phase melts at 160°C . The area under the melting peaks in these thermograms is used as an indicator of the ratio of each phase. The exothermic transition corresponds to the crystallization temperature. The crystallization temperature

decreased for the better dispersed sample. Even small differences in the crystallization temperature, resulted in significant effect on morphology. Pukanszky and Fekete (1998) studied PP/CaCO₃ composites and confirmed that a very high state of aggregation resulted in polymer crystallization at higher temperatures. Hutley and Darlington (1984) studied the crystallization of CaCO₃ filled PP. They observed a good correlation between the temperature of the onset of crystallization in the composite and impact strength.

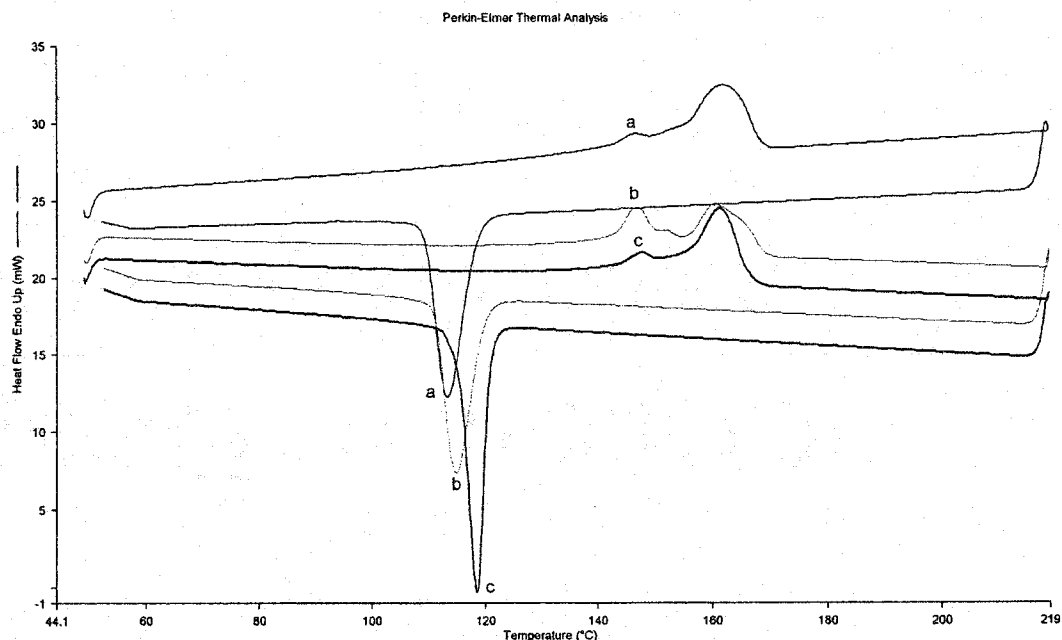


Figure 4.6.- DSC thermograms (second run) of, a) PP homopolymer, b) PP/CaCO₃ 90/10 (treated CaCO₃) and c) PP/CaCO₃ 90/10 (untreated CaCO₃).

For the PP homopolymer, a small level of β -phase was detected. This is, probably, due to the high shear rate provided by the Maddock elements. In filled polymers with a very good dispersion of the filler, almost the same crystallization temperature as that of the homopolymer was observed. The area under the peak of the β -phase, however, was quite large (curve b in Figure 4.6). In composites with larger agglomerates (less dispersed), i.e. at 10% wt of uncoated CaCO₃ the peak of the β -phase was less pronounced (curve c).

Large agglomerates rather lead to nucleation of the α crystalline phase of PP and the crystallization takes place at higher temperatures.

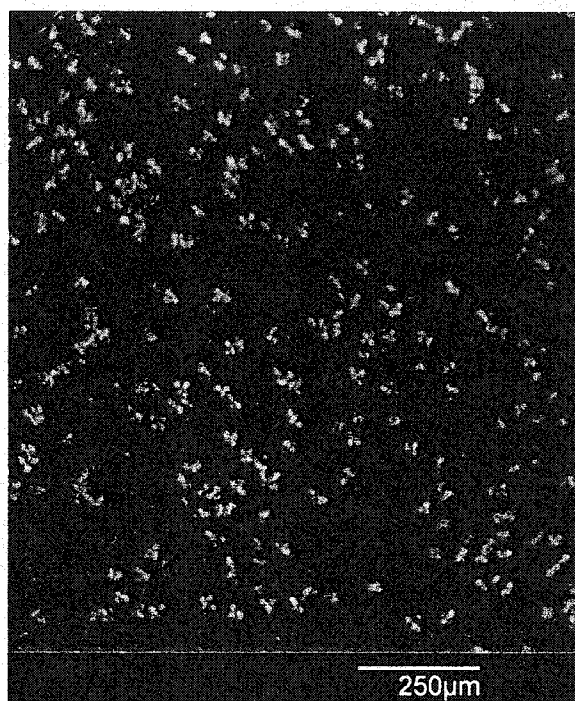
McGenity et al. (1992) qualitatively evaluated the dispersion state by examining fractured surfaces. They assumed that PP composites with coated and uncoated CaCO_3 were well dispersed since no big agglomerates were detected by them. They had no explanation to why filled polymers with lower onset crystallization temperature showed better impact properties. Based on the different levels of β -phase obtained, they deduced changes in nucleation. Composites with coated CaCO_3 presented higher levels of β -phase and impact properties. We can conclude that in a filled polymer with higher content of β -phase, such as the one obtained by McGenity et al. (1992), the concentration of big aggregates or agglomerates was less important. The best way to quantify the morphology is to reveal the internal structure either by smooth cryogenic microtoming of the sample (Suetsugu 1990) or by having it finely polished (Ess 1989). Quantifying dispersion on fractured surfaces is not adequate. Normally during the fracture, some agglomerates are detached from the surface which adds a significant uncertainty to the measurement. Furthermore, the microstructure cannot be visualized clearly enough.

4.4.2.3 Structure of β -phase spherulites.

The observation of the β -spherulites was readily carried out with a cross-polarized optical microscope. Characterization at higher magnifications was carried out by SEM. The observed spherulites were very similar to those characterized by Jacoby et al. (1986). Figure 4.7 shows micrographs obtained by optical microscopy and SEM of a filled polymer with untreated CaCO_3 (5% in weight) processed with a reverse Maddock element. Tjong et al. (1997), added CaCO_3 to PP with a high concentration of β -phase and observed that CaCO_3 particles penetrate the spherulites of the β -phase of PP. In our case, the fine particles act as nucleating agents. In the micrographs obtained by SEM, it is observed that the β -spherulites are very small, which could explain why other authors

observed an increase in impact strength with high levels of the β -form of PP. The β -spherulites are smaller in size than the α -spherulites (Tjong et al., 1996b). The spherulitic growth of the β -spherulites appears similar to dendritic growth in metals.

a)



b)

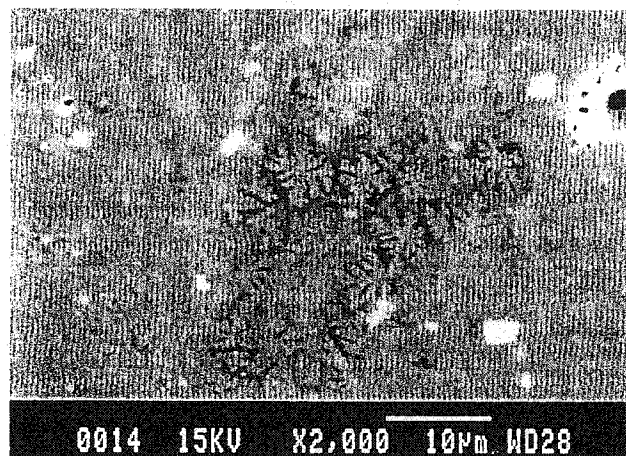


Figure 4.7 (a) an optical micrograph of 5% filled PP (untreated CaCO_3), b) same sample as (a) but observed by SEM under high magnification

4.5 Conclusions

In twin screw extrusion, it is preferable to add the filler to the molten matrix, but the viscosity of the polymer must be kept high enough to induce good dispersion. Very high pressures of extrusion can lead to compaction of the filler. Reverse kneading blocks are very effective for the dispersion of fillers. However, attention must be paid to the thermal degradation of the polymer. We noted an important increase of the temperature in the mixing zone using this kind of arrangement.

The high shear reverse Maddock element was found to produce good filler dispersion, and to, consequently, lead to the formation of high levels of β -spherulites. β -spherulites formation is induced by small size of agglomerates and high shear forces. Important levels of β -phase were observed in samples at low content of untreated filler. Samples with treated filler presented important β -phase formation at high contents of CaCO_3 .

Surface treatment of the filler reduces attraction and agglomeration of particles which induces better dispersion of the filler. However, stearic acid of treated CaCO_3 used in this work probably has led to some β phase formation.

In a consequent paper, we will present results for composites with very good dispersion utilizing the Maddock elements and special nucleating agents. The measured mechanical properties will, also, be presented.

CHAPITRE 5

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION: CHEMICAL-KINETICS AND PARTICLE FORMULATION OF KINETIC EQUATIONS

*Mirosalv Grmela * , Pierre Lafleur and Tomas Lozano
CRASP, École Polytechnique de Montréal, Chemical Engineering Department, PO Box 6079,
Stn Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada.*

5.1 Abstract

Aggregation, break up and erosion is seen as an infinite series of chemical reactions and, alternatively, as an evolution of the size of one particle subjected to mean-field type interactions with others. The former viewpoint provides a chemical-kinetics framework for the kinetic equations, the latter offers a new, molecular-dynamics like, method of their numerical solutions.

* Author to whom correspondence should be addressed.
Paper submitted to the Journal of Chemical Physics

5.2 Introduction

The system under consideration consists of a fluid and suspending in it particles. The suspension is kept at constant temperature. The particles are assumed to be solid, they cannot be deformed but can aggregate, break up or erode. We assume that all particles in the suspension are aggregates of primary (also called elementary) particles that are all identical, cannot break up or erode and are the smallest particles in the suspension. The primary particles as well as the aggregates are structure-less. In particular, their shape is spherical. The material density of the particles is a constant so that the volume v of an aggregate is proportional to the number of the primary particles composing it. Let v_0 be the volume of the elementary particle. The volumes of the aggregates are: $2v_0, 3v_0, \dots, Nv_0 = v_{\max}$, where N is the number of the primary particles in the suspension. Since N is a very large number, we consider hereafter the volume v to be a real number, $v_0 \leq v \leq v_{\max}$. This extended formulation allows us to use calculus in the analysis. The state of the suspension is characterized by the distribution function $n(v, t)$. We assume that the suspension under investigation is homogeneous so that we do not consider the dependence of the distribution on the position coordinate. Since all particles are composed of the elementary particles and since the number N of the elementary particles remains constant, the distribution function $n(v, t)$ is constrained by

$$\int_{v_0}^{v_{\max}} v n(v, t) dv = \text{const.} \quad (5.1)$$

In addition to the distribution function $n(v, t)$, we shall also use $f(v, t) := v n(v, t)$ as an alternative state variable. The constraint (5.1) implies

$$\int_{v_0}^{v_{\max}} dv f(v, t) = \text{const.} \quad (5.2)$$

The quantity $\frac{f(v,t)}{\int_0^{\infty} dv f(v,t)}$ has the physical interpretation of the volume fraction of particles of the size v . The fluid in which the particles are suspended enters our analysis only indirectly in parameters that arise in the governing equations.

Kinetic equations governing the time evolution of the one particle distribution function are well known. They have been introduced, among others, in the Boltzmann kinetic theory (Boltzmann, 1968), neutron transport theory (Weinberg and Wigner, 1958), aerosol dynamics (Friedlander, 1977; Seinfeld and Pandis, 1998), modeling of liquid-liquid dispersions (Ramkrishna, 1974; Narsimhan et al., 1979; Narsimhan et al., 1980), and modeling of the flocculation (Pandya and Spielman, 1982). Common features of the kinetic equations are studied in the field known as population balance modeling (Ramkrishna, 2000; Ramkrishna and Mahoney, 2002). In this paper we relate this field to two other fields: chemical kinetics and molecular simulations. As a result, many of the methods and results developed in one of these three fields become available to the other two. In particular, we use some methods and result of chemical kinetics (reviewed in Section 5.3): (i) to formulate (in Section 5.4.1) a general framework for the kinetic equations arising in the modeling of the agglomeration, break-up and erosion, (ii) to derive certain properties of their solutions (in Section 5.3.2), and (iii) to formulate simplified but still realistic kinetic equations.

The viewpoint of the Boltzmann kinetic equation taken in molecular simulations is used to suggest (Section 5.5) a new method of solving numerically the population balance kinetic equations.

5.3 Chemical Kinetics

In this section we recall the aspects of chemical kinetics that we are extending later, in Section 5.4, to the population balance modeling. For a comprehensive review of chemical kinetics see for example (Yablonskii et al., 1991; Gorban, 1984). We begin with an illustrative example.

5.3.1 Illustrative example

Let us consider three components, denoted by the symbols I, II, III, and two chemical reactions



taking place among them. By n_i , $i = 1, 2, 3$ we denote the number of moles of the components I, II, III, $v_i^{(k)}$ is the stoichiometric coefficient of i -th component in k -th reaction, $i = 1, 2, 3$, $k = 1, 2$.

The well known time evolution equations of chemical kinetics that correspond to (5.3) are:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= v_1^{(1)} J^{(1)} + v_1^{(2)} J^{(2)} \\ \frac{dn_2}{dt} &= v_2^{(1)} J^{(1)} + v_2^{(2)} J^{(2)} \\ \frac{dn_3}{dt} &= -v_3^{(1)} J^{(1)} - v_3^{(2)} J^{(2)} \end{aligned} \quad (5.4)$$

where

$$J^{(i)} = k_{\leftarrow}^{(i)} n_3^{v_3^{(i)}} - k_{\rightarrow}^{(i)} n_1^{v_1^{(i)}} n_2^{v_2^{(i)}}, i=1, 2 \quad (5.5)$$

$k_{\rightarrow}^{(i)}$ resp. $k_{\leftarrow}^{(i)}$, $i = 1, 2$, denote rate coefficient of the forward and the backward reaction.

5.3.2 Properties of Solutions

We shall now compare experimental observations with predictions based on Eqs. (5.3)-(5.5).

5.3.2.1 Mass conservation

First, we turn to the observed conservation of mass in chemical reactions. In the context of the example above, the total mass $\sum_{l=1}^3 n_l M_l$, where M_l is the molar mass of l -th component, is conserved if the stoichiometric coefficients satisfy the relation

$$-v_1^{(i)} M_1 - v_2^{(i)} M_2 + v_3^{(i)} M_3 = 0, \quad i=1,2 \quad (5.6)$$

5.3.2.2 Approach of externally unforced systems to the chemical equilibrium

Another important observation with which we test Eqs.(5.3)-(5.5) is the following: in the absence of external influences, any system undergoing chemical reactions is observed to reach the chemical equilibrium determined by thermodynamics. How shall we prove that solutions to (5.3)-(5.5) agree with this observation? We shall follow (Grmela, 1993). It will become clear in Sections 5.3.3 and 5.3.4 that the proof is inspired by the well known Boltzmann H-theorem (Boltzmann, 1968) and the Ginzburg-Landau-Cahn-Hilliard (Landau, 1965; Cahn, 1961) formulation of the evolution equations.

We begin with the following observation: Equations (5.3)-(5.5) can be cast into the form

$$\frac{dg(t)}{dt} = -\frac{\partial \Psi}{\partial g^*(t)} \quad (5.7)$$

where $g(t) := \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}$; $g^* := (n_1^*, n_2^*, n_3^*)$; $n_i^* := \frac{\partial \Phi}{\partial n_i}$; $i = 1, 2, 3$; Φ and Ψ are two potentials:

$$\Phi(n_1, n_2, n_3) = \sum_{m=1}^3 (n_m \ln n_m + C_m n_m) \quad (5.8)$$

$$\Psi(a^{(1)}, a^{(2)}) = \sum_{l=1}^2 [K^{(l)}(n_1, n_2, n_3) (e^{\frac{1}{2}a^{(l)}} + e^{-\frac{1}{2}a^{(l)}} - 2)], \quad (5.9)$$

$$2a^{(i)} = -v_1^{(i)} n_1^* - v_2^{(i)} n_2^* + v_3^{(i)} n_3^*, i=1,2, \quad (5.10)$$

The function $K^{(1)} > 0$, $K^{(2)} > 0$ and C_1, C_2, C_3 introduced in (5.8) and (5.9) are related to the rate coefficients $k_{\rightarrow}^{(i)}$ and $k_{\leftarrow}^{(i)}$, $i = 1,2$ introduced in (5.5) by

$$\begin{aligned} k_{\leftarrow}^{(i)} &= K^{(i)} n_1^{-v_1^{(i)}/2} n_2^{-v_2^{(i)}/2} n_3^{-v_3^{(i)}/2} \exp[-v_1^{(i)} \frac{1+C_1}{2} - v_2^{(i)} \frac{1+C_2}{2} + v_3^{(i)} \frac{1+C_3}{2}] ; i = 1,2 \\ k_{\rightarrow}^{(i)} &= K^{(i)} n_1^{-v_1^{(i)}/2} n_2^{-v_2^{(i)}/2} n_3^{-v_3^{(i)}/2} \exp[+v_1^{(i)} \frac{1+C_1}{2} + v_2^{(i)} \frac{1+C_2}{2} - v_3^{(i)} \frac{1+C_3}{2}] ; i = 1,2 \end{aligned} \quad (5.11)$$

It is easy to verify that Eq.(5.7) is indeed the same as Eqs.(5.3)-(5.5).

The physics that lies behind the reformulation (5.7) is explained in Section 5.3.3. Here we use it to prove that solutions to (5.3)-(5.5) agree with the observed approach to the chemical equilibrium.

It follows directly from (5.7) that

$$\frac{d\Phi}{dt} = \int_{v_0}^{\max} g^*(v, t) \frac{\partial \Psi}{\partial g^*(v, t)} \leq 0 \quad (5.12)$$

The last inequality follows from the fact that the potential Ψ , called a dissipation potential, is a real valued function of $(a^{(1)}(n_1^*, n_2^*, n_3^*), a^{(2)}(n_1^*, n_2^*, n_3^*))$ satisfying the following three properties:

- (i) $\Psi(0,0) = 0$;
 - (ii) Ψ reaches its minimum at $(0,0)$;
 - (iii) Ψ is a convex function in a neighborhood of $(0,0)$.
- (5.13)

The properties (5.13) also imply that the equality sign in (5.12) holds only for

$$a^{(i)}(n_1^*, n_2^*, n_3^*) = 0; i=1,2 \quad (5.14)$$

We thus see that the potential Φ plays the role of the Lyapunov function and that solutions to (5.3)-(5.5) approach , as $t \rightarrow \infty$, to solutions of (5.14). If the potential Φ has the physical interpretation of the thermodynamic potential, the functions $(a^{(1)}(n_1^*, n_2^*, n_3^*), a^{(2)}(n_1^*, n_2^*, n_3^*))$ are chemical affinities and (5.14) is indeed the thermodynamic condition of chemical equilibrium. We have thus proven that solutions of (5.3)-(5.5) agree with the observed approach to chemical equilibrium.

5.3.2.3 Properties of solutions far from equilibrium

Externally driven and far from equilibrium systems are often of principal interest. If this is the case, a more detailed information about solutions to the kinetic equations is needed. One method leading to such information is discussed in Section 5.5. The two properties derived in Sections 5.3.2.1 and 5.3.2.2 remain however still important for the following reasons: (i) Even if we are not directly interested in the approach to equilibrium and in the mass conservation, the fact that the kinetic equations agree with these experimental observations represent an important verification of their intrinsic consistency. Moreover, the mathematical structure that guarantees the agreement provides a general framework (see Section 5.4.1) that is very useful in the construction of the kinetic equations.(ii) While the potentials Φ and Ψ are not of direct interest in the study of driven systems, their “renormalized” versions discussed in (Grmela, 2001; Grmela, 1993) are. The renormalization is done, first, by formulating the physics under consideration on two levels of description (the levels differ by the amount of details taken into account on them), and second, by comparing solutions of the kinetic equations arising on the two levels. In this paper we do not follow this route.

5.3.3 Boltzmann's Kinetic Equation

Boltzmann's kinetic equation is historically one of the first, if not the first, example of the population balance equation. It is therefore natural to attempt to carry some of the experience collected in its analysis to the population balance modeling. The proof of the approach to equilibrium in chemical kinetics presented in Section 5.3.2.2 is in fact an extended version of Boltzmann's H-theorem (Boltzmann, 1968) (see Grmela, 1993). In order to see it, we shall briefly recall the setting of the Boltzmann kinetic theory.

Let the system under consideration be a gas composed of particles moving with velocities $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$. States of the gas are chosen to be characterized by the distribution function $n(\mathbf{v})$. Let the binary collisions among the particles be the physical process responsible for the time evolution of the gas. In order to write the evolution equation, we shall regard the collisions as chemical reactions and apply the methods of chemical kinetics. To begin with, we regard the particles with the velocity $\mathbf{v}$ as belonging to the species denoted by the symbol $\mathbf{V}$. A collision is seen as a chemical reaction



The components entering the reaction are required to satisfy: $\mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1$ and $v^2 + v_1^2 = (v')^2 + (v'_1)^2$.

First, we note that the relation that corresponds to (5.6) holds for the reaction (5.15). The mass is thus conserved in collisions. In addition, the relations restricting the species involved in the chemical reaction (5.15) guarantee also the conservation of the momentum and the kinetic energy.

Next, we turn to the approach to equilibrium. As in Section 5.3.2.2, we prove it by casting the time evolution equation into the form (5.7). A direct verification shows that the Boltzmann kinetic equation takes the form (5.7) (with $g := n(\mathbf{v})$, the ordinary derivative on the left hand side of (5.7) replaced by the partial derivative, and the partial derivative on the right hand

side of (5.7) replaced by the functional Volterra derivative $\delta/\delta n^*(\mathbf{v})$ provided the potentials Φ and Ψ are chosen as follows:

$$\Phi = \int d\mathbf{v} n(\mathbf{v}) \ln n(\mathbf{v}) \quad (5.16)$$

$$Y = \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}' \int d\mathbf{v}'_1 \tilde{K}(n; \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) (e^{\frac{1}{2}a(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)} + e^{\frac{1}{2}a(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)} - 2) \quad (5.17)$$

$$a(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) = n^*(\mathbf{v}) + n^*(\mathbf{v}_1) - n^*(\mathbf{v}') - n^*(\mathbf{v}'_1) \quad (5.18)$$

The quantity $\tilde{K}$ introduced in (5.17) is assumed to be positive and symmetric with respect the interchange of $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$ and $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \leftrightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$. Straightforward calculations show that Eq.(5.7) becomes indeed the Boltzmann kinetic equation (Boltzmann, 1968).

$$\frac{\partial n(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}' \int d\mathbf{v}'_1 K(n; \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) [n(\mathbf{v}')n(\mathbf{v}'_1) - n(\mathbf{v})n(\mathbf{v}_1)] \quad (5.19)$$

governing the time evolution of spatially homogeneous gases. The quantity $\tilde{K}$ introduced in the dissipation potential (5.17) and the quantity K entering the Boltzmann equation (5.19) are related by: $2\tilde{K} = K[n(\mathbf{v})n(\mathbf{v}_1)n(\mathbf{v}')n(\mathbf{v}'_1)]^{1/2}$. The inequality (5.12) is the celebrated Boltzmann H-theorem proving that solutions to (5.19) approach thermodynamic equilibrium states.

5.3.4 Ginzburg-Landau-Cahn-Hilliard Equation.

If the chemical affinities $a^{(1)}$ and $a^{(2)}$ are small (i.e. if the states under consideration are close to equilibrium) then the dissipation potential (5.9) can be approximated by the quadratic potential

$$\Psi(a^{(1)}, a^{(2)}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 K^{(i)}(n_1, n_2, n_3) (a^{(i)})^2 \quad (5.20)$$

that, as we easily verify, also satisfies the properties (5.13). With the dissipation potential (5.20), Eq.(5.7) becomes the Ginzburg-Landau-Cahn-Hilliard (Landau, 1965; Cahn, 1961) evolution equation. In the case of species parametrized by a continuum parameter (as it is in the case of the agglomeration, break up and erosion - see Section 5.2- and Boltzmann's kinetic theory – see Section 5.3.3), the potentials Φ and Ψ can be let to depend also on the gradients of the distribution function. In such a case, the derivative involved in the definition of $n^*(v)$ as well as the derivative appearing on the right hand side of (5.7) have to be replaced by the variational Volterra functional derivatives. For example, let $n(v)$ be the state variable and let Ψ depend on $n^*(v)$ as well as on $\frac{\partial}{\partial v} n^*(v)$. Equation (5.7) takes then the form

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = -\frac{\delta \Psi}{\delta n^*(v)} + \frac{\partial}{\partial v} \frac{\delta \Psi}{\delta \left(\frac{\partial n^*(v)}{\partial v} \right)} \quad (5.21)$$

5.4 Population balance modeling. Size distribution of suspended particles

The microscopic physics involved in chemical reactions and in the processes discussed in the population balance modeling (for example in the process of the agglomeration and break up) are, in general, different. If our main interest lies in the study of the microscopic processes, the setting of chemical kinetics may be thus less useful. If however our interest is focused on the overall balance (as it is for example in Pandya and Spielman, 1982; Lozano et al. 2002c) the setting of chemical kinetics provides a general framework for the evolution equations. In Section 5.4.1 we present the framework. Illustrative examples are discussed in Section 5.4.2.

5.4.1 General Framework for Population Balance Equations

We regard the suspension under investigation as a mixture of infinite number of components undergoing an infinite number of chemical reactions. The components are parametrized by the volume v (i.e. agglomerates of the volume v form a component denoted by the symbol V) and the chemical reactions

$$\int_{v_0}^{v^{(\xi)}} v(v, \xi) V dv \leftrightarrow \int_{v^{(\xi)}}^{v_{\max}} v(v, \xi) V dv \quad (5.22)$$

by $\xi \in \mathbf{R}^k$, $k < \infty$. Equation (5.22) replaces now Eq.(5.3) . The integral in (5.22) is only a formal replacement of the summation by integration. By $v(v, \xi)$ we denote a stoichiometric coefficient of the component V in the reaction ξ . The components $V_0 \leq V \leq V^{(\xi)}$ are the reactants and the components $V^{(\xi)} < V \leq V^{(\max)}$ are the products in the reaction ξ .

It is now a straightforward exercise to write down the continuous version of the equations introduced in Section 5.3.1. We shall be brief. The conservation of mass, that is now represented by Eq.(5.1), requires that

$$\int_{v_0}^{v^{(\xi)}} v(v, \xi) v dv = \int_{v^{(\xi)}}^{v_{\max}} v(v, \xi) v dv \quad , \text{ for all } \xi \quad (5.23)$$

This equations replaces Eq. (5.6). The affinity $a(\xi)$, replacing the affinities introduced in (5.10), is defined by

$$2a(\xi) = - \int_{v_0}^{v^{(\xi)}} v(v, \xi) n^*(v) dv + \int_{v^{(\xi)}}^{v_{\max}} v(v, \xi) n^*(v) dv \quad (5.24)$$

The kinetic equation, that plays now the role of Eq.(5.4), is the following:

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \int_{\text{reactants}} v(v, \xi) J(\xi) d\xi - \int_{\text{products}} v(v, \xi) J(\xi) d\xi \quad (5.25)$$

where

$$J(\xi) = \frac{\delta \Psi}{\delta a(\xi)} \quad (5.26)$$

The integration in the first term on the right hand side of (5.25) is taken over all ξ for which $v^{(\xi)} \geq v$ and in the second term over all ξ for which $v^{(\xi)} < v$.

If we choose the dissipation potential Ψ and the free energy Φ to be the continuous versions of (5.8) and (5.9) respectively then

$$J(\xi) = k_{\leftarrow}(\xi) \exp\left[\int_{v^{(\xi)}}^{v_{\max}} v(v, \xi) \ln n(v, t) dv\right] - k_{\rightarrow}(\xi) \exp\left[\int_{v_0}^{v^{(\xi)}} v(v, \xi) \ln n(v, t) dv\right] \quad (5.27)$$

where the rate coefficients $k_{\leftarrow}(\xi)$ and $k_{\rightarrow}(\xi)$ are related to $K(n(v, t); \xi)$, introduced in the dissipation potential and to $C(v)$ introduced in the thermodynamic potential by the continuous version of the relations (5.11).

The kinetic equation (5.22)-(5.27) represents a general framework that guarantees agreement of theoretical predictions with the experimentally observed conservation of the total mass and the approach to equilibrium in the absence of external influences. If we want to apply this general framework to a specific system we need to find its concrete realization (or, using the terminology employed in hydrodynamics, we need to identify constitutive relations) expressing the specific nature of the system under investigation. The constitutive relations consist of the specification of the chemical reactions (5.22) and of all the coefficients entering the potentials Φ and Ψ . Below, we shall discuss a few examples.

5.4.2 Examples of particular realizations of (5.22)-(5.27).

In Section 5.4.2.1 we identify the constitutive relations transforming (5.22)-(5.27) into the evolution equations introduced in (Pandya and Spielman, 1982). Their simplified versions are derived in Section 5.4.2.2. The constitutive relations expressing the processes of nucleation and erosion are discussed in Section 5.4.2.3.

5.4.2.1 The kinetic equations introduced in (Pandya and Spielman, 1982)

We make a specific choice of reactions (5.22):

$$v(v, w)V \leftrightarrow v(w, v)W \quad (5.28)$$

This means that ξ that parametrizes the chemical reactions is now $\xi = (v, w)$, w is another volume (the volume of the partner in the reaction). The mass conservation (5.1) requires that the relation

$$vv(v, w) = ww(v, v) \quad (5.29)$$

holds for all (v, w) . Equation (5.29) is now the particular realization of Eq.(5.23). Following (5.24), the affinity is defined as follows:

$$a(v, w) = -v(v, w)n^*(v) + v(w, v)n^*(w) \quad (5.30)$$

The kinetic equation (5.7) becomes thus

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = - \int_{v_0}^{v_{\max}} dx \int_{v_0}^{v_{\max}} dy \frac{\delta \Psi}{\delta a(x, y)} \frac{\delta a(x, y)}{\delta n^*(v)} = \int_{v_0}^{v_{\max}} dx v(v, x) \frac{1}{2} \left[\frac{\delta \Psi}{\delta a(v, x)} - \frac{\delta \Psi}{\delta a(x, v)} \right] \quad (5.31)$$

Instead of (the continuous version of) the dissipation potential (5.9), we shall take

$$\Psi(a) = \int_{v_0}^{v_{\max}} dv \int_{v_0}^{v_{\max}} dw \frac{1}{2} K(n; v, w) a^2(v, w) \quad (5.32)$$

that is the continuous version of the potential (5.20). We recall that $K(n; v, w)$ is required to be positive definite. With Ψ given in (5.32), the kinetic equation (5.31) becomes

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \int_{v_0}^{v_{\max}} dw \frac{1}{2} [K(n; v, w) v(v, w) v(w, v) n^*(w) - K(n; v, w) v(v, w) v(v, w) n^*(v)] \quad (5.33)$$

With the new notation

$$\frac{1}{2} K(n; v, w) v(v, w) v(v, w) := Q(n; v, w) \quad (5.34)$$

and with (5.29), Eq.(5.33) takes the form

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \int_{v_0}^{v_{\max}} dw [Q(n; w, v) \frac{w}{v} n^*(w) - Q(n; v, w) n^*(v)] \quad (5.35)$$

This is the kinetic equation introduced in (Pandya and Spielman, 1982) provided

$$\phi(w) Q(n; w, v) \frac{w}{v} = v(w) g(w) p_s(v, w) \quad (5.36)$$

and

$$n^*(v) = \phi(v) n(v), \quad n^*(w) = \phi(w) n(w) \quad (5.37)$$

In (5.36), we use the notation used by Pandya and Spielman (1982): $v(w)$ is the average number of product agglomerates formed upon splitting the agglomerate of the volume w , $g(w) n(w, t) dw$ is the number rate of disappearance of agglomerates of sizes $(w, w + dw)$ per unit volume of suspension, $p_s(v, w) dv$ is the probability of producing a product fragment of

the size interval $(v, v + dv)$ upon splitting a reactant agglomerate of size w . Empirical expressions for $v(v)$, $g(v)$, and $p_s(v, w)$ are provided in (Pandya and Spielman, 1982).

What we have gained by recasting the governing equations of (Pandya and Spielman, 1982) into the framework (5.22)-(5.27)?

First, we immediately see (as a consequence of the requirement that $K(n; v, w)$ introduced in the dissipative potential (5.32) is symmetric and positive definite) that if

$$v(w)g(w)p_s(v, w) \text{ is symmetric and positive definite} \quad (5.38)$$

then solutions to the kinetic equation introduced in (Pandya and Spielman, 1982) i.e. to Eq.(5.35) with Q given in (5.36) agree with the experimentally observed approach to equilibrium in the absence of external forces. The requirement (5.38) is a new condition restricting the choice of the phenomenological expressions for $v(w)$, $g(w)$, $p_s(v, w)$. If (5.38) is satisfied then we know one property of its solution that physically signifies the compatibility with thermodynamics in the absence of external forces.

Second, the free energy is not explicitly involved in the analysis of (Pandya and Spielman, 1982). We see from (5.37) that, implicitly, the free energy $\Phi(n)$ used in (Pandya and Spielman, 1982) is proportional to $\int_{v_0}^{v_{\max}} dv \phi(v) n^2(v)$. We can now introduce a whole family of modifications of the kinetic equation of (Pandya and Spielman, 1982) by modifying the choice of the free energy Φ and the dissipative potential Ψ . Below, we shall briefly mention one such modification.

5.4.2.2 Diffusion in the space of volumes of the agglomerates

As in (Pandya and Spielman, 1982), we assume that $Q(v, w)$ is different from zero only if v is close to w . From the physical point of view this means that the agglomeration and the splitting is done in such a way that the sizes of the products and the reactants do not change much. Below, we show that with this additional assumption the kinetic equation (5.35) can be considerably simplified.

We introduce

$$P(n; v, w) := K(n; v, w)v(v, w)v(w, v)vw = P(n; w, v) \quad (5.39)$$

The last equality follows from (5.29). The kinetic equation (5.35) becomes

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \int_{v_0}^{v_{\max}} dw P(n; v, w) \frac{1}{v} \left(\frac{n^*(w)}{w} - \frac{n^*(v)}{v} \right) \quad (5.40)$$

which, for the state variable $f(v, t) = vn(v, t)$ (see Eq.(2)), takes the form

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = \int_{v_0}^{v_{\max}} dw \tilde{P}(f; v, w) (f^*(w) - f^*(v)) \quad (5.41)$$

where $\tilde{P}(f; v, w) := P\left(\frac{f}{v}; v, w\right)$. If $\tilde{P} \approx e^{-\beta(v-w)^2}$ and β is sufficiently large, we can approximate (5.41) by the equation

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} \left[b(f; v) \frac{\partial}{\partial v} f^*(v) \right] \quad (5.42)$$

where $b(f; v) := \int_{v_0}^{v_{\max}} dw \frac{1}{2} (v - w)^2 \tilde{P}(f; v, w)$.

The kinetic equation (5.42) can be interpreted physically as a diffusion equation in the volume v of the agglomerates; $b(f;v)$ plays the role of the diffusion coefficient. We also note that Eq.(5.42) is a particular realization of Eq.(5.7) with $g = f(v,t)$ and

$$\Psi = \int_{v_0}^{v_{\max}} dv \frac{1}{2} b(f;v) \left(\frac{df^*}{dv} \right)^2.$$

5.4.2.3 Nucleation and erosion

Another mechanism, in addition to agglomeration and break up, that is responsible for changes in the size of the particles is nucleation and erosion. In these two processes the size of the particle is changed only by adding or discarding a primary particle. This process is expressed by the chemical reaction



that is a special form of the general reaction (5.22). The role of the parameter ξ is played by v . The affinity that corresponds to the reaction (5.43) is clearly

$$a(v) = n_0^* - \frac{\partial n^*(v)}{\partial v} \quad (5.44)$$

The kinetic equation (5.7) becomes thus

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v,t)}{\partial t} &= - \int_{v_0}^{v_{\max}} dx \frac{\delta \Psi}{\delta a(x)} \frac{\delta a(x)}{\delta n^*(v)} = - \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{2} \frac{\delta \Psi}{\delta a(v)} \right) \text{ for } v_0 < v \leq v_{\max} \\ \frac{\partial n_0(t)}{\partial t} &= - \int_{v_0}^{v_{\max}} dx \frac{\delta \Psi}{\delta a(x)} \frac{\delta a(x)}{\delta n_0^*} = - \int_{v_0}^{v_{\max}} dv \frac{1}{2} \frac{\delta \Psi}{\delta a(v)} \end{aligned} \quad (5.45)$$

We can directly verify that the constraint (5.1) is satisfied.

If we choose the dissipation potential Ψ as in (5.32) (except that the integration over w is missing since the affinity is only a function of v), assume that $K \approx n$, and the thermodynamic potential Φ is proportional to the total mass (see (5.1)), i.e. $\frac{\partial n^*(v)}{\partial v} \approx \text{const.}$, then the first equation in (5.45) becomes

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}[G(v)n(v)] \quad \text{for } v_0 < v \leq v_{\max} \quad (5.46)$$

In this equation, that is used in the literature (see e.g. Friedlander, 1977; Seinfeld and Pandis, 1998; Pandya and Spielman, 1982) to model the nucleation and erosion, the function $G(v)$ expresses the microscopic nature of the complex processes involved. Examples of $G(v)$ can be found in (Friedlander, 1977; Seinfeld and Pandis, 1998; Pandya and Spielman, 1982).

5.5 Particle formulation

The kinetic equation (5.46) can be seen as the continuity equation of the ordinary differential equation

$$\frac{dv}{dt} = G(v) \quad (5.47)$$

This observation offers a new view of the physics described by (5.46) (Eq.(5.47) addresses the time evolution of a single particle) and also it makes it possible to solve the kinetic equation (5.46) (i.e. a partial differential equation) by solving a much simpler equation, namely the ordinary differential equation (5.47). The question arises as to whether this particle viewpoint of kinetic equations and the associated with it strategy to solve them numerically can be extended to all the kinetic equations that have arisen in this paper.

We formulate the problem as follows: Let

$$\frac{dv}{dt} = U(f; v) \quad (5.48)$$

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v} [fU(f; v)] \quad (5.49)$$

be a pair of equations, the first, i.e. Eq.(5.48), is an ordinary differential equation and the second, i.e. Eq.(5.49), is its continuity equation. We say that (5.48),(5.49) is a particle formulation of the kinetic equation (5.49). We make two obvious observations: (i) both equations are coupled (since (5.48) involves $f(v, t)$), and (ii) the first equation, i.e. Eq.(5.48), is superfluous (while Eq.(5.49) is self-contained, Eq.(5.48) needs Eq.(5.49) to complete the formulation). Nevertheless, we shall argue that the particle formulation (5.48),(5.49) is meaningful and useful both from the physical and the practical points of view. When we shall be convinced in the usefulness of the particle formulation, we shall formulate (in Section 5.5.1) the kinetic equations that have arisen in Section 5.4 in the form (5.48),(5.49).

First, we shall argue that the particle formulation offers an interesting view of the physics involved. We begin with Eq.(5.46). The physics expressed in this equation is alternatively expressed in Eq.(5.47) as dynamics of a single particle of the size v . All particles involved in the time evolution described in (5.46) evolve independently of each other. Let us now introduce an interaction among the particles. Such interaction can be approximately expressed by letting G to depend also on the distribution function (the so called mean field interaction). The classical example is the Vlasov kinetic equation where the long range interaction expressed through the mean field is the Coulomb interaction. Another well known example is the so called entropic force that makes the continuity equation to become the Fokker-Planck kinetic equation. The particle formulation of the Boltzmann kinetic equation has been worked out in (Grmela, 1984). As we see from these examples, Eq.(5.48) offers indeed an alternative view (a particle view) of the physics expressed in kinetic equations.

Now, we proceed to the practical advantage of the particle formulation. The numerical method with which we can solve (5.46) by solving (5.47) can be extended to Eqs.(5.48),(5.49).

Below, we describe the iterative algorithm.

- (1) Let $f(v,t)$ be known.
- (2) We calculate $U(f(v,t);v)$
- (3) We choose points $v_0 < v_1 < v_2 < v_3 < \dots < v_{\max}$ and solve (5.48) in the time interval Δt for the initial conditions $v_1, v_2, v_3, \dots, .$ As a result, we obtain $v_1(t+\Delta t), v_2(t+\Delta t), v_3(t+\Delta t), \dots, .$

- (4) We update the distribution function by: $f(v, t + \Delta t) = f(\bar{v}^{(\Delta t)}, t) \frac{U(f(v, t); \bar{v}^{(\Delta t)})}{U(f(v, t); v)}$

where $\bar{v}^{(\Delta t)}$ is the inverse image of v under the mapping obtained in the step (3). This means that $\bar{v}^{(\Delta t)}$ is the initial value of the volume that after the time Δt moves to v .

- (5) We now return to the step (1) with $f(v,t)$ replaced by $f(v,t+\Delta t)$. Passing through the steps (2)-(4) we arrive at $f(v,t+2\Delta t)$. The subsequent iteration leads to $f(v,t+3\Delta t)$ etc.

5.5.1 Particle formulation of the kinetic equations (5.31),(5.32) and (5.35)

In this section we write some of the kinetic equations derived in this paper in Section 5.4 in the form (5.46). We shall always use $f(v,t)$ (we recall that $f(v,t) := vn(v,t)$) as the state variable.

We begin with Eq.(5.42). For this kinetic equation we have clearly

$$[U(f;v)]_{\text{Eq.(5.42)}} = -b(f;v) \frac{\partial f^*(v)}{\partial v} \quad (5.50)$$

Next, we turn to Eq.(5.45). If we multiply the first equation in (5.45) by v we obtain (we use the notation: $\frac{\delta\Psi}{\delta a(v)} = G(f; v)n(v)$ employed already in (5.46))

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = -v \frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{G(f; v)}{v} f(v) \right] = -\frac{\partial}{\partial v} \left[(G(f; v) + \hat{G}(f; v)) f(v) \right] \quad (5.51)$$

where $\hat{G}(f; v) = -\frac{1}{f(v)} \int_{v_0}^v dw f(w) \frac{G(f; w)}{w}$. We thus have

$$[U(f, v)]_{\text{Eq. (5.45)}} = G(f; v) + \hat{G}(f; v) \quad (5.52)$$

Finally, we turn our attention to the kinetic equation (5.41). First, we recall the Irving-Kirkwood lemma (Irving and Kirkwood, 1950) :

$$\int dy [\phi(x, y) - \phi(y, x)] = -\frac{d}{dx} K(x) \quad (5.53)$$

where

$$K(x) = \int dy \int_0^1 d\eta y \phi[x(\eta), y(\eta)], \quad x(\eta) = x - \eta y, \quad y(\eta) = x + (1 - \eta)y \quad (5.54)$$

$\phi(x, y)$ is a real valued function, the integration in (5.46) and (5.47) is taken over the whole real line.

We now apply (5.53), (5.54) to the kinetic equation (5.41). We take $\phi(v, w) = \tilde{P}(f; v, w) f^*(v)$. Since $\tilde{P}(f; v, w)$ is strongly peaked about $v = w$ and different from zero only in a small neighborhood of $v = w$, we can replace the integration in (5.41) by the integration over the whole real line. The Irving-Kirkwood lemma becomes thus indeed applicable. By applying it, we obtain:

$$[U(f; v)]_{\text{Eq.(5.41)}} = \frac{1}{f(v)} \int dw \int_0^1 d\eta w \tilde{P}(f; v(\eta), w(\eta)) f^*(v(\eta)) \quad (5.55)$$

where $v(\eta) = v - \eta w$ and $w(\eta) = v + (1 - \eta)w$.

5.6 Concluding remarks

The main results of the paper are the following:

1. Realization that chemical kinetics provides a unifying framework for the construction of dissipative terms in kinetic equations arising in population dynamics. We illustrate it on several well known kinetic equations and use it to introduce their new variations (in Section 5.4.2.2)
2. Identification of the family of kinetic equations whose solutions agree with the observed approach to equilibrium in the absence of external forces. Even if this property of solutions of kinetic equations is not often in the center of interest in many applications, it nevertheless provides an important test of the physical correctness of the kinetic equations. Moreover, we propose to use the framework characterizing the family as a pivotal point about which the dissipative terms in the kinetic equations are constructed. In the illustration, we show that the kinetic equation introduced in (Pandya and Spielman, 1982) possesses the solution guaranteeing its physical correctness only if the phenomenological quantities entering it verify certain condition (Eq. (5.38)).
3. Introduction of a new method of solving kinetic equations numerically. Illustrations of its applications are presented in (Lozano et al., 2000b). The method is inspired by the particle viewpoint of kinetic equations in which the kinetic equation is seen as a continuity equation of a single particle subjected to a mean- field type forces.

CHAPITRE 6

A CHEMICAL MODEL FOR THE DISPERSION OF FILLERS IN A POLYMERIC MATRIX

Tomas Lozano, Pierre G. Lafleur and Miroslav Grmela*
CRASP, École Polytechnique de Montréal, Chemical Engineering Department, PO
Box 6079,
Stn Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada.

6.1 Abstract

Particle size distribution affects strongly physical and mechanical properties of filled polymers. The proposed model uses agglomerate size population balance in its new mathematical formulation expressing agglomeration, break-up and erosion as an evolution of one particle subjected to mean-field type interaction with others. The erosion parameters have been calculated with experiments in an internal mixer. Controlled breakup of agglomerates was carried out through capillary dies to evaluate breakup parameters. Calcium carbonate filled polypropylene system was used to validate the formulation.

Keywords: breakup, erosion, shear rate, agglomerates, size distribution.

* Author to whom correspondence should be addressed.

Paper submitted to the Canadian Journal of Chemical Engineering

6.2 Introduction

In the polymer industry, particulate fillers are often used to improve material properties and to reduce cost. The interest in developing such composites is therefore to widen the range of applications of the polymer. The quality of filler dispersion affects the properties of the finished product. Large agglomerates tend to form a flaw which causes failure. The size reduction of particles depends upon the nature of the fillers (i.e size, shape, structure, cohesivity, etc.) as the intensity and duration of the applied hydrodynamic stress. Understanding the mechanism of agglomerate dispersion can be useful to improve mixing equipment.

There are mainly two mechanisms by which the agglomerate size reduction occurs. Parker et al., (1972) proposed the occurrence of two distinct breakage mechanisms in turbulent conditions (agitation): large scale splitting into a few fragments (breakup process) and fine particle detachment on the periphery of the agglomerates (erosion process).

Kao and Mason (1975), Powell and Mason (1982) by systematic visualization in a well-defined flow field generated by a four roll apparatus, observed only the erosion mechanism of flocs model (cohesionless clusters of spherical particles). In that work, the erosion rate did not depend on the magnitude of the applied shear rate, the size reduction rather depended upon total deformation. Quigley (1977), using also a four roller apparatus observed that internal structure of cohesive agglomerates (ferric hydroxide) suspended in water-sucrose affected the rupture mechanism. Agglomerates with greater initial sphericity were observed to undergo only micro particle erosion at its extremities, without splitting. Agglomerates less irregulars underwent gross splitting and the resultant fragments were continuously losing fine particle through erosion.

Rwei et al. (1990), (1992) by shearing carbon black agglomerates in simple shear flow (cone and plate rheometer) within low viscosity polymers (PDMS) and high viscosity polymeric melts (PS and PE) confirmed the same mechanisms of rupture and erosion. These authors pointed out that rupture characteristically starts at shear stress higher than that for erosion. Either in erosion or rupture process, shear stresses developed in the polymer must exceed some critical value higher than the inter particle agglomerates forces.

The work differs from others (e.g. Pandya, 1982; 1981) regarding the agglomeration, break-up and erosion as an infinite series of chemical reactions or alternatively as an evolution of the size of one particle subjected to mean-field type interactions with others. The latter framework provides a new method of solving numerically the balance equation.

Most dispersion models of cohesive agglomerates found in literature focus on the prediction of size of a single agglomerate by erosion mechanism process or the prediction of a homogeneous size of a population of agglomerates undergoing breakup process. In fact, size distribution affects strongly physical and mechanical properties of filled polymers, and we focus on the prediction of this size distribution considering breakup and erosion process at the same time.

6.3 Description of the Breakup and Erosion Process

We regard the suspension under investigation as a mixture of infinite number of components undergoing an infinite number of chemical reactions representing the breakup and agglomeration. The components are parametrized by the volume v (i.e.

agglomerates of the volume v form a component denoted by the symbol V) and the chemical reactions

$$\int_{v_0}^{v(\xi)} v(v, \xi) V dv \leftrightarrow \int_{v(\xi)}^{v_{\max}} v(v, \xi) V dv \quad (6.1)$$

where v_0 is the volume of the primary particle and $v_{\max}$ is the volume of the particle composed of all primary particles in the suspension, v is the stoichiometric coefficient of the component V in the reaction ξ , ξ parametrizes the chemical reactions.

Following chemical kinetics we can now formulate the equation (kinetic equation) governing the time evolution of $n(v)$.

In order to model the agglomeration and breakup process we choose first the simple chemical reactions

$$v(v, w) V \leftrightarrow v(w, v) W \quad (6.2)$$

where w is another volume different from v , W denotes the species composed of the agglomerates of the volume w .

The erosion is represented by the chemical reaction

$$V + dV \leftrightarrow V + V_0 \quad (6.3)$$

where V_0 is the specie composed of the primary particles.

We show in Grmela et al. (2002) that with particular choice of the free energy and rate coefficients the reactions (6.2), (6.3) together with the standard equation of chemical

kinetics lead to the kinetic equation introduced in (Pandya and Spielman, 1982). The chemical-kinetics point of view of the kinetic equations provides a setting for introducing more realistic and/or simplified kinetic equations. Moreover, the requirement that solutions to the kinetic equation agree with the approach to equilibrium (observed in the suspensions that are free from the influence of external forces) implies conditions restricting to the choice of the phenomenological parameters involved in the kinetic equations.

To solve the kinetic equations numerically, we regard them as continuity equations.

$$\frac{\partial f(v,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v}(f(v)V(v,f)) + \frac{\partial}{\partial v}(f(v)W(v,f)) \quad (6.4)$$

of the ordinary differential equation

$$\frac{dv}{dt} = V(v,f) + W(v,f) \quad (6.5)$$

where we use: $f(v) = vn(v)$. It can be shown (see Grmela et al., 2002) that the term $V(v,f)$ that represents erosion, is given by:

$$V(v,f) = v(v) + \frac{1}{f(v)} \int_{v_0}^{v_{\max}} f(w) \frac{v(w)}{w} dw \quad (6.6)$$

and the term $W(v,f)$ representing the breakup and agglomeration is given by:

$$W(v,f) = -\frac{1}{f(v)} \zeta(v) \quad (6.7)$$

where:

$$\zeta(v) = \int_{v_0}^{v_{\max}} dw \int_0^1 d\zeta w \phi(v^{(\zeta)}, w^{(\zeta)}) \quad (6.8)$$

$$v^{(\zeta)} = v - \zeta w \quad (6.9)$$

$$w^{(\zeta)} = v + (1 - \zeta)w \quad (6.10)$$

$$\phi(v, w) = (\hat{v}/w) g(w) p_s(v, w) f(w) \quad (6.11)$$

$\hat{v}$ is the arithmetic mean volume due to breakup, $g(w)$ is the breakup frequency and p_s is the fragment size distribution due to breakup.

The reason why we prefer the formulation (6.4) is that we can solve eq.(6.4) by solving eq.(6.5) which is an ordinary differential equation. We proceed as follow: at time $t=0$ we assume that $f(v)$ is known. We shall denote it $f(v, 0)$. Next, we insert $f(v, 0)$ into eq. (6.5) and solve eq.(6.5) in the time interval Δt for the initial values taken to be a discrete set of volumes in the interval (v_0, v_{max}) . We use then the solution to obtain a new distribution $f(v, \Delta t)$ and we repeat the whole process (for more details see Grmela et al., 2002).

6.4 Experimental

6.4.1 Materials

The polymer used in this study is a high viscosity polypropylene homopolymer resin supplied by Montell (SM 6100). It has an average molecular weight of 264 000 g/mol. The filler, Calcium Carbonate (CaCO_3), was provided in the form of a fine powder having a mean diameter of 1.4 μm and a top cut of 7 μm .

6.4.2 Experiments in Internal Mixer

A Haake measuring head Rheocord 90 (Rheomix 600) internal mixer was first used to validate the proposed formulation. The net volume of the mixer chamber with roller

rotors is 69 mL, and a fill factor of 0.7 was used. The feed material in the mixer was prepared in the Leistritz twin screw extruder, and it consisted of a fraction of CaCO_3 agglomerates uniformly distributed in PP matrix. The concentration of filler was 50% in weight in the blend. The temperature of operation of the chamber was set at 200 °C. The size distribution of agglomerates after polymer melting was measured at different mixing times (2, 4.5, 7, 12 and 17.5 min. respectively) for different rotational speeds of the blades (50, 125, 150 and 200 rpm respectively). For each experiment, the mixer was stopped and the material was removed quickly for microscopic analysis. The initial size distribution (initial conditions) was taken after polymer melting (time 0). The complete melting of the polymer occurred 3 min. after introduction of the material in the chamber.

6.4.3 Controlled Breakup of Agglomerates

In order to induce a breakup of agglomerates, blends of PP/ CaCO_3 were extruded with different capillary dies. Analysis of size distribution of samples before and after passing the die is evaluated and the changes were correlated to the generated deformation for the die alone. Here we only concentrated on dispersion mechanism in the capillary dies. Breakup of cohesive agglomerates in polymer melts occurs to relatively high shear rates, extrusion through capillary dies was used instead of available commercial rheometers. Plane-plane and cone and plate rheometers generate a relatively low shear rate for breakdown of CaCO_3 agglomerates. A Leistritz corotative twin screw extruder (LSM 30.34) was used to compound and push the blends through the different dies. The flow rate was kept at 20 kg/h and the screw speed was set at 350 rpm. In all experiments the barrel temperature profile was set from 30°C in the hopper to 210°C in the last zone of the extruder. The temperature in the die adapter and in the capillary dies was always 210°C. The concentration of CaCO_3 in the blend was 20% in weight and the filler and polymer were introduced at the hopper of the extruder. Figure 6.1 shows the setup used to carry out the experiments. The by-pass valve located at the exit of the extruder (after the die adapter), allowed to extract samples before the imposed shear stress on the

agglomerates (initial state) and to regulate the flow rate (shear rate) in the die. Using the by pass the extruder-operating conditions were unchanged and the agglomerate size distribution was controlled (unmodified) before passing through the different capillary dies used. The diameter (1.85mm) of the capillary dies was very small to facilitate the breakup of agglomerates. Two different lengths (48 and 87 mm respectively) of the die were used to modify the duration time of the stresses. Bagley's method and Rabinowitsch correction were used to obtain the true shear stress-shear rate relation.

The shear rate reported here is the one at the tube wall ($\dot{\gamma}_w$).

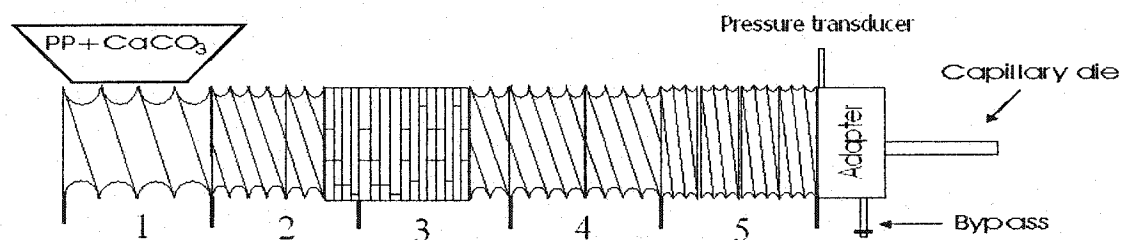


Figure 6.1. Configuration of twin screw extruder used to pump material through capillary dies.

6.4.4 Development of the Dispersion Along the Twin Screw Extruder

The configuration used to validate the dispersion model is shown in Fig. 6.2. The mixing section consisted of eight direct kneading blocks at 30°. Samples were taken at different positions during the compounding process at steady state. The sampling was taken in several ports of the extruder by means a special valve; these are represented by the points A, B, C, D and E respectively. The complete melting of the polymer occurred in

the end of the third zone of the extruder therefore the initial conditions were taken in the sampling port A (zone 4 of the extruder).

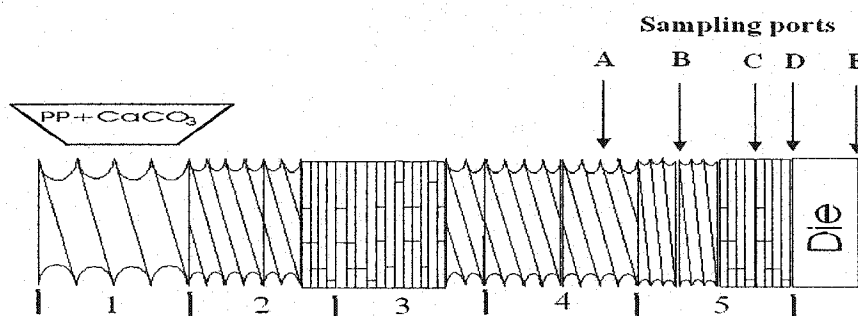


Figure 6.2. Configuration used to validate the dispersion model, the mixing section consists of eight direct kneading blocks (stagger angle=30°), total length=60mm.

6.4.5 Characterization of the State of Dispersion

The size distribution of CaCO_3 agglomerates was evaluated from micrographs of polished blends obtained either by reflected light optical microscopy or SEM in conjunction with semi-automatic image analysis. The basic technique of preparation of the samples has been developed by Ess (1989). In conjunction with this technique, we used cold water and ultrafine grades of silicon carbide paper (up to 2400) to attain better polishing of the samples. Low and high magnifications were used to consider from primary particles to the largest agglomerates. For purposes of comparison of dispersion state, the same area was analyzed for all the samples. The analysis of size distributions in low magnifications (80X) by the different microscopes led to the same results. In many cases light microscopy was preferred for a faster analysis. The main advantages of characterizing the agglomerate size distribution on polished surfaces are their large area

leading to a representative analysis of the dispersion and a clear visualization of the morphology. For each sample around of 1000 particles were measured to obtain the agglomerate size distribution.

6.5 Results and Discussion

6.5.1 Results from the Experiments Carried out in the Internal Mixer

In the molten state of the polymer matrix the main dispersion mechanisms that take place are erosion and breakup process. The agglomeration becomes important before the complete melting of the polymer, i.e the unwetted highly cohesive filler particles agglomerate or compact in the first min. of processing in an internal mixer or in the first elements of a twin-screw extruder (Lozano et al. (2002a)). The molten polymer can reduce the interactions between the filler particles. However at very high extrusion pressures a compaction of filler particles can take place (Lozano et al. (2002a)). The size reduction of CaCO_3 agglomerates was very small in the internal mixer. Even at very long mixing times, large agglomerates were observed in the samples. When breakup of agglomerates takes place an important decrease in size of particles occurs. It was assumed that the only mechanism that took place in this device was the erosion process. Shiga and Furuta (1985) obtained similar observations. They found that large carbon black agglomerates remained in the rubber compound even after long mixing time (10 min.). The experiments carried out here were used to evaluate the erosion parameters. It does not impede to use the new formulation even the breakup mechanism was not observed in the internal mixer.

Average shear rates of the complex flow of the internal mixer were calculated with the approach developed by Marquez et al. (1996). This approach was validated by comparing viscosities of the homopolymer obtained by the internal mixer to those obtained with a twin screw extruder coupled with capillary dies (shear rate constant). Figure 6.3 shows a good agreement for the measured viscosities by the two different

instruments. For the PP/CaCO₃ system, 50 and 200 rpm in the mixer correspond to an average shear rate of 23 s⁻¹, and 91.93 s⁻¹ respectively. In fact, even at the higher speed of the mixer the shear rate was relatively low for breakdown of agglomerates, it can explain why CaCO₃ agglomerates were only eroded. In internal mixer the breakup does not take place then the term $W(v,f)$ equal 0 in Eq.6.5. $\nu(v)$ in Equation (6.6) represents the volume rate of decrease of the agglomerates. A model developed by Bohin et al. (1996a,b) was used to express $\nu(v)$. In the case of densely packed agglomerates (case of CaCO₃ agglomerates), $\nu(v)$ is given by:

$$\nu(v) = -\frac{3^{4/3} k_{el} v^{4/3}}{(4\pi)^{1/3}} \quad (6.12)$$

where k_{el} include the model parameters and is given by:

$$k_{el} = K \left(\frac{5}{2} \pi \mu \gamma \beta - \kappa \right) \quad (6.13)$$

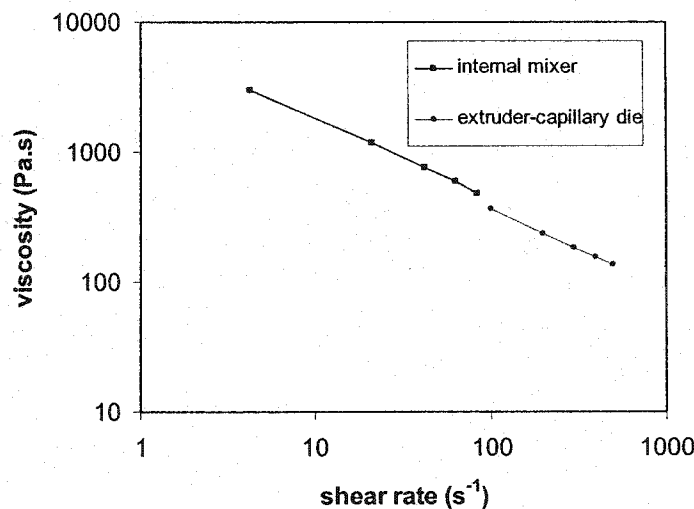


Figure 6.3. Viscosities of PP homopolymer obtained by the internal mixer and the on-line capillary rheometer at 200°C.

To evaluate the erosion parameter, first the data obtained by image analysis (diameter of agglomerates vs. number of agglomerates) are transformed to construct the distribution function $f(v)$.

$$f(v) = n(v)v \quad (6.14)$$

$$\text{where } n(v) = (2/\pi D^2) * \text{no. of agglomerates in the interval} \quad (6.15)$$

In Eqs. 6.14 and 6.15, D and v are the mean diameter and mean volume of the particles respectively in each class.

For example, Figure 6.4 shows $f(v)$ of the agglomerates for a discrete set of volumes for a sample at time 0 and for a sample sheared 7 min. at 150 rpm.

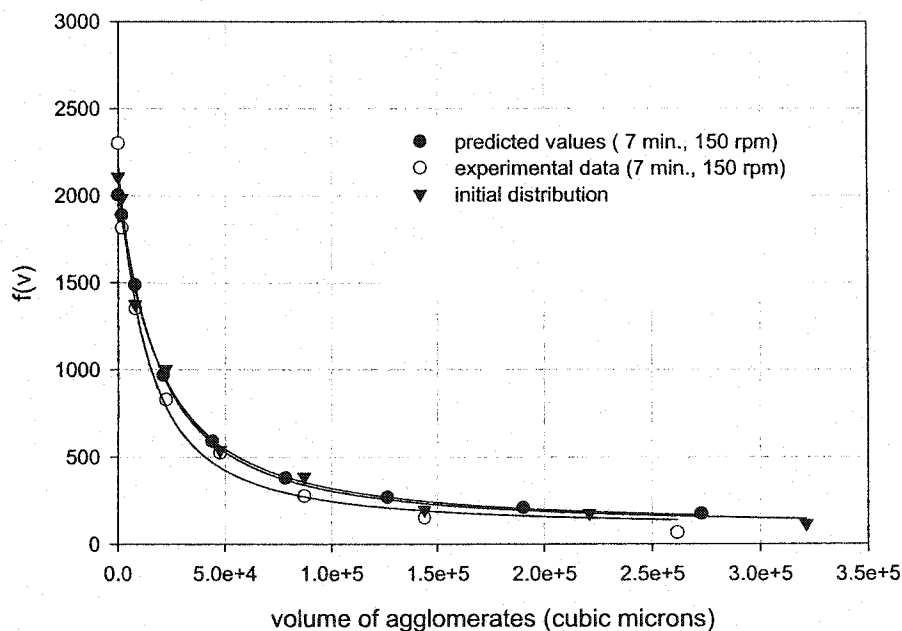


Figure 6.4. Initial distribution function and distributions functions for a mixing time of 7 min. at 150 rpm. $\dot{\gamma} = 69 \text{ s}^{-1}$ (150rpm), $k_{el} = 0.000097 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

For the parameters calculation, several values are given to k_{el} , then Equations (6.5) and (6.4) are solved simultaneously for each Δt and until arrive the final time. The process is repeated until the predicted and experimental distributions functions ($f(v)$'s) coincide. In Figure 6.4 the predicted and experimental distributions ($f(v)$'s) are compared for the sample mixed at 150 rpm during 7 min. It can be seen that the distribution of agglomerates can be predicted accurately with the new formulation proposed.

The erosion of CaCO_3 agglomerates is a function of the shear rate. The following Equation represents the dependence of the kinetic parameter k_{el} as a function of the shear rate.

$$k_{el} = -2.73 \times 10^{-5} + 1.83 \times 10^{-6} \gamma \quad (\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (6.16)$$

The increase of the erosion rate with the shear rate has been also observed by other authors (Rwei et al., 1990; Bohin et al., 1996b). Pandya (1981) supposed that the kinetic of erosion should depend on the system chemistry only. This author found that the erosion rate of kaolin- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ was independent of shear rate.

6.5.2 Controlled Breakup of Agglomerates

PP/ CaCO_3 blends were extruded through capillary dies at high shear rates to induce breakdown of agglomerates. A short twin screw extruder, a low speed of the extruder and high flow rate were used to obtain a large size of agglomerates. The distribution size ranged from 1 to 260 μm . It is well known that the breakup of agglomerates becomes more difficult as the size of agglomerates decreases (Ess 1989; Dizon, 1976).

The flow index (n) or parameter of pseudoplasticity calculated for the PP/CaCO₃ system was $n=0.361$. Shear rates at the tube wall ranging from 145 to 4330 s⁻¹ were imposed to the agglomerates for different time in the capillary dies. For reproducibility studies of results, the samples were extruded thrice for each shear rate. For the three extruded product, the agglomerate size distribution was obtained. In most of the cases not significant differences were observed for the samples extruded at the same shear rate. Breakdown of agglomerates occurred in shear rates higher than 160 s⁻¹. The agglomerate size reduction became narrow increasing the shear rate, except when it was very high (i.e = 4330 s⁻¹) due to the very low residence time of the material through the capillary die. During the dispersion process, in addition to high shear rates imposed, the time of stress duration must be important for the breakage of agglomerates. The initial distribution size (size distribution before passing the capillary dies) and agglomerate size distributions for two applied deformations to the samples are shown in Figure 6.5a, 6.5b and 6.5c respectively. Extrusion of the blends at shear rates of 845 and 1590 s⁻¹ show an increase in concentration of small agglomerates (from 10 to 80 μm) compared to the initial distribution size. It is a feature of the splitting process; the parent agglomerates break to give daughter agglomerates of similar size, which was not observed in internal mixer. In the latter rather was observed only an increase of primary particles.

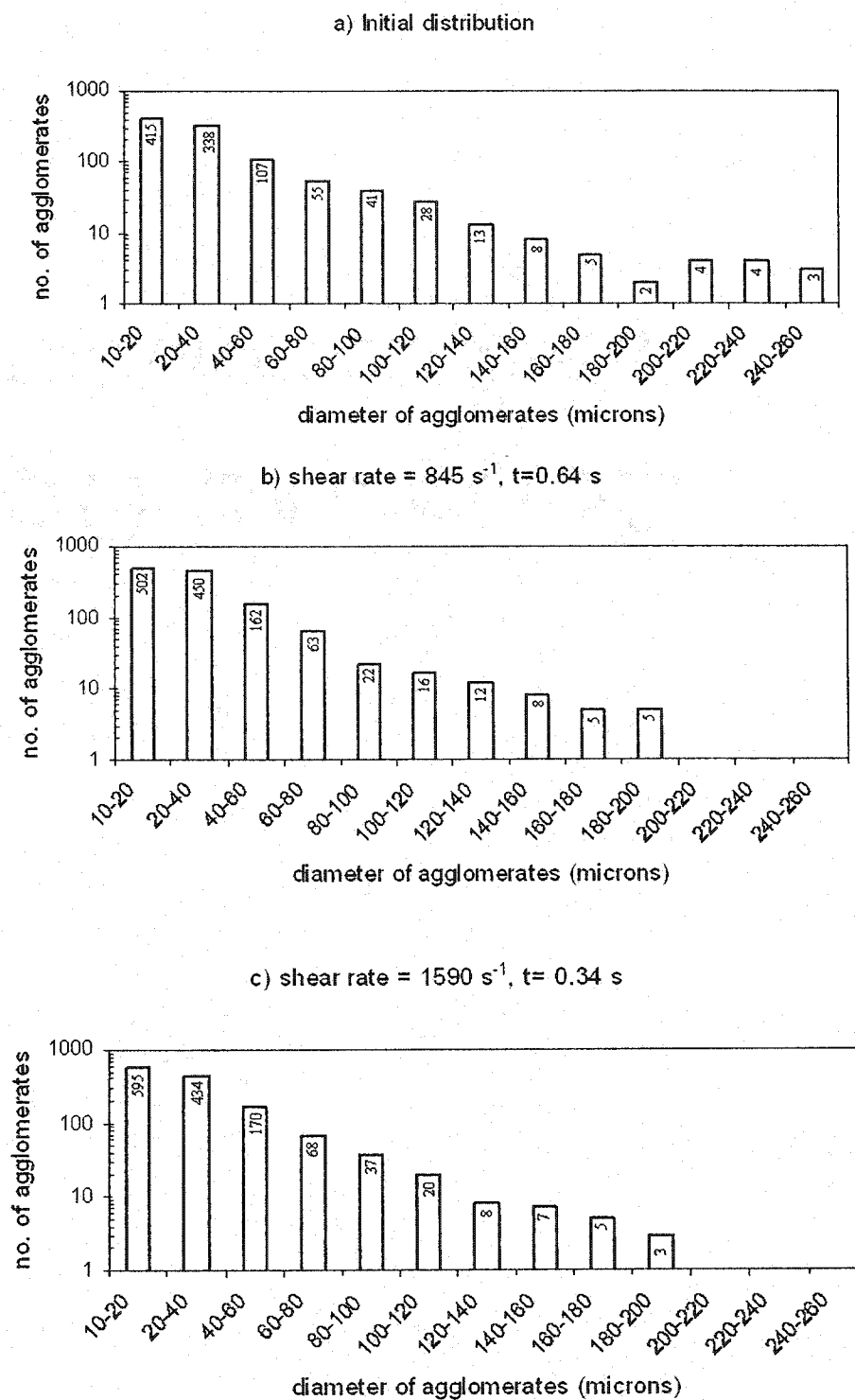
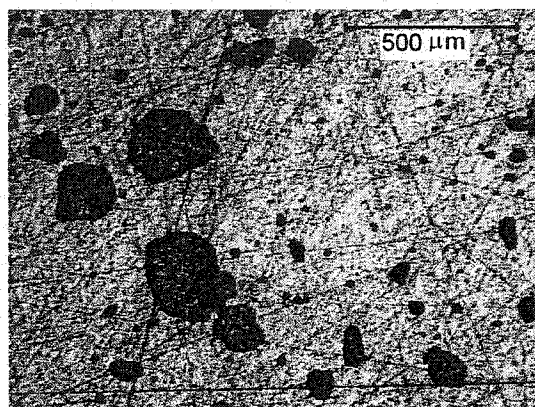


Figure 6.5. Size distribution of the experiments carried out on the capillary dies ($L/D_c = 47$, $D_c = 1.85 \text{ mm}$).

In Figure 6.6 an example of micrographs showing the breakup of agglomerates after capillary extrusion is shown ($\dot{\gamma}_w = 3180 \text{ s}^{-1}$).

a)



b)

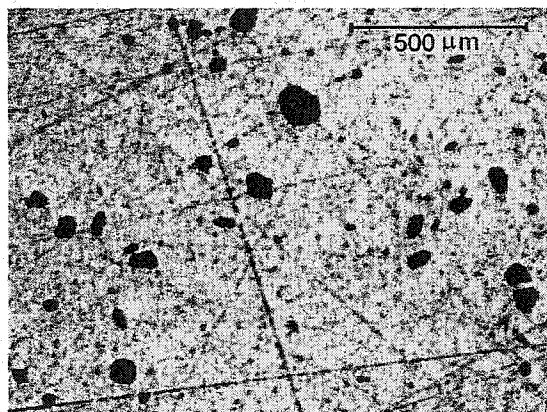


Figure 6.6 Optical micrographs of PP/CaCO₃ samples: a) before the die, b) exit of the die ($L/D_c = 47$, $D_c = 1.85 \text{ mm}$).

6.5.3 Calculation of Parameters of Splitting Process

The different size distributions obtained with extrusion experiments through capillary dies were used to evaluate the splitting parameters of the model. With coefficients specified and $f(v, 0)$, Eq. (6.5) can be solved for the splitting process, and then $f(v, t)$ (Eq. 6.4) can be obtained for $t > 0$. Empirical expressions given by Pandya and Spielman (1982) for $g(w)$ and $p_s(v, w)$ have been used:

$$g(w) = k_1 (w/v_0)^m \quad (6.17)$$

$$p_s(v, w) = \left(\frac{1}{(2\pi^{0.5})\sigma(w)} \right) \left(\exp\left(-\frac{(\hat{w} - v)^2}{2\sigma(w)^2} \right) \right) \quad (6.18)$$

where $\hat{w} = \frac{w}{2 + k_2(w/v_0)^p}$ and $\sigma(w) = k_3 \hat{w}(w/v_0)^q$. The parameters of the splitting term

$W(f, v)$ are then k_1, k_2, k_3, m, p, q . The term $W(f, v)$ represents mainly the breakup process. This great number of coefficients makes difficult a formal optimization. The coefficient of splitting frequency (k_1) was evaluated and other parameters were fixed. The erosion of CaCO_3 agglomerates can be ignored in the capillary dies due to the very low residence time through these. Based on the work carried out by Pandya and Spielman (1982), we also considered the values of p and $q = 0$. These authors evaluated splitting parameters for kaolin- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flocs in turbulent agitation. They observed that for p and $q = 0$, the fitting obtained with calculated values for the others parameters was not different than the one obtained by allowing small variations of p and q (p, q very close to 0). It was also established a value of $k_2 = 0$. It implies that the number of smaller agglomerates obtained after the splitting process is 2 (number of daughter fragments = $k_2(w/v_0)^p + 2$; see, Pandya and Spielman (1982)). For droplet breakage in turbulent systems Baldyga and Podgorska (1998) and Narsimhan et al. (1979) assumed a value of

2 for the number of drops obtained after the breakdown. Pandya and Spielman (1982) found that a value of 2.5 for the number of flocs formed after splitting led to a better fitting of the experimental data.

Values for $m=0.35$ and $k_3=0.4$ were used in this work. The range of values for m are between 0 and 1. Pandya and Spielman (1982) found that values of m were insensitive to different values used to initialize the optimization, they used a value of 0.33. The parameter k_1 was observed to increase linearly with the shear rate (see Figure 6.7).

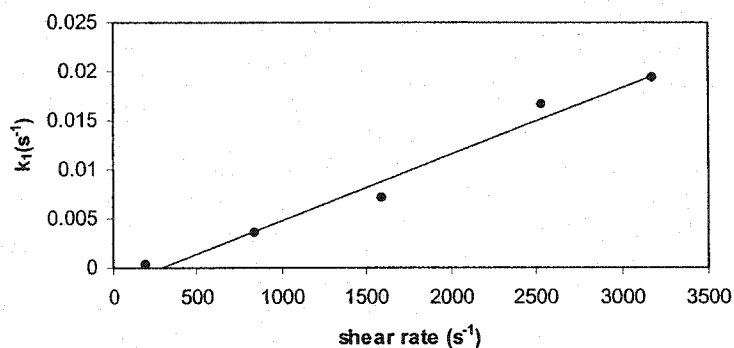


Figure 6.7. Plot of the splitting frequency parameter k_1 vs. shear rate through the capillary dies

No data are available in literature for the numerical values of the splitting rate for cohesive agglomerates. Once again we compared our data with the values obtained by Pandya and Spielman (1982) and found higher values. It can be due to the different chemical structure of the agglomerates or to the level and accuracy of the applied shear rate in capillary dies. Pandya and Spielman (1982) made some assumptions to evaluate the average shear rate in the complex turbulent system used in their experiments. The proposed formulation also represents adequately the breakup mechanism. Figure 6.8 shows predicted and experimental distribution functions for a blend extruded at $845 s^{-1}$

with a residence time=0.64 s in the capillary die. The erosion of CaCO_3 agglomerates can be ignored through the capillary dies due to the very low residence time. The differences of calculated breakup frequency coefficients (k_I values) were very small when erosion was considered in the capillary dies.

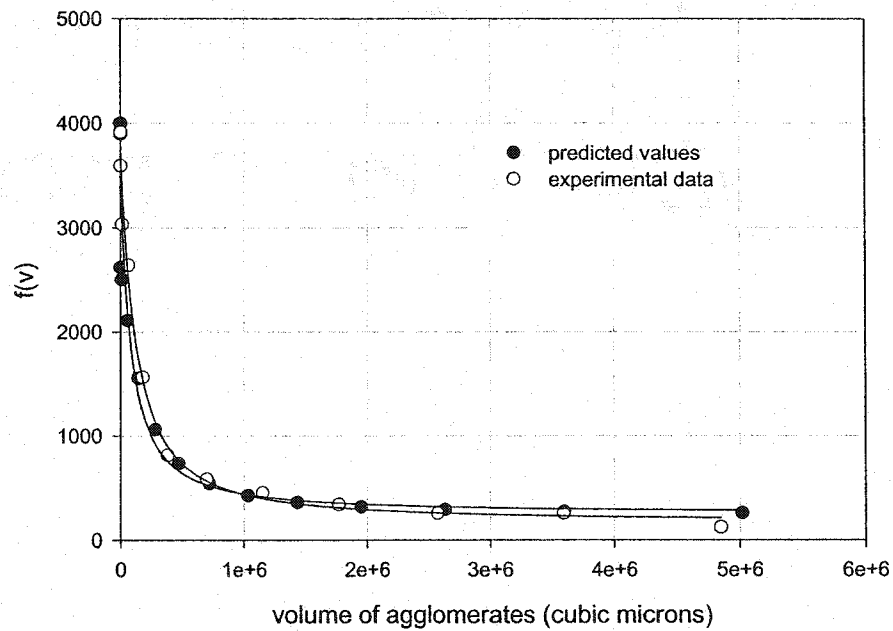


Figure 6.8. Plot of the experimental and predicted distribution functions for the blend extruded at 845 s^{-1} with a residence time=0.64 s. Values of used parameters: $p=q=0$, $k_I=0.0036 \text{ s}^{-1}$, $k_2=0$, $k_3=0.4$ and $m=0.35$.

A summary of the parameters of erosion and splitting are reported in table 6.1. All the parameters are dimensionless except k_{eI} and k_I .

Table 6.1. Erosion and breakup parameters used for the dispersion CaCO_3 agglomerates in PP matrix.

Erosion parameter
$k_{el} = -2.73 \times 10^{-5} + 1.83 \times 10^{-6} \gamma \text{ } (\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
Breakup parameters
$p=q=0$
$k_I = -2.21 \times 10^{-3} + 1.09 \times 10^{-5} \gamma_w \text{ } (\text{s}^{-1})$
$k_2=0$
$k_3=0.4$
$m=0.35$

6.5.4 Erosion and Breakup of Agglomerates Simultaneously

We began our analysis using an internal mixer and capillary dies in order to validate our model using relatively simple with calculated shear rate. Along the twin screw extruder the flow field is too complex to be used to evaluate the model parameters. Erosion and breakup were experimentally observed along the twin screw compounding extruder (Lozano et al. (2002b)). With splitting parameters evaluated in simple flows (through the capillary dies) and erosion parameters calculated from an internal mixer, we tried to predict the agglomerate size distribution along the twin screw extruder. In the calculations the intensities of each mechanism was considered to have the same significance (50% for each). The use of these weights factors has been discussed in (Lozano et al. (2002b)). In brief, the shear rate generated in the section of kneading blocks was only slightly higher than the one observed to initiate the breakup of CaCO_3 agglomerates. Therefore, the breakup process should have only a partial effect on the

global process of dispersion. The computation of the flow parameters (pressure, temperature, residence time, shear rate, filling ratio) was performed using the software LUDOVIC©, this software was developed at the CEMEF of Ecole des Mines de Paris and is presented in details elsewhere (Carneiro et al., 2000; Vergnes et al., 1998). The calculated parameters used for the application of the model are the residence time and mean shear rate along of the extruder. In the section of conveying elements of molten material the mean shear rate was 157.5 s^{-1} whereas in the kneading blocks of mixing section it was 306 s^{-1} . The shear rate in the extrusion die was 10.1 s^{-1} .

Figure 6.9 shows the predicted and experimental distribution functions at the exit of the twin screw extruder (configuration of Fig. 2). With the parameters used, the distribution of agglomerates can be predicted accurately with the proposed formulation.

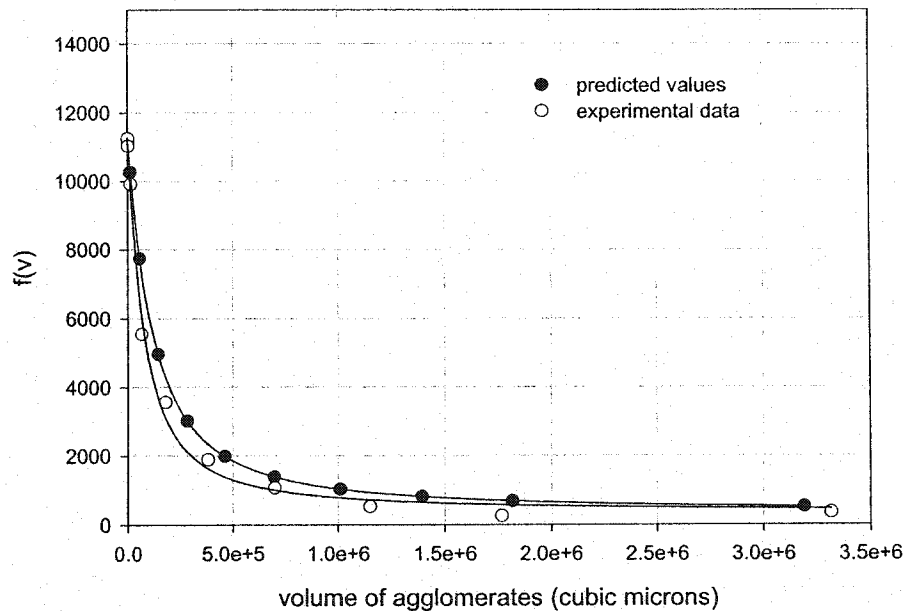


Figure 6.9. Predicted and experimental distributions functions respectively at the exit of the twin screw (Fig. 2), dispersion time from the point A to the exit of the TSE= 9.3 s. Used parameters: $k_{e1}(10.1 \text{ s}^{-1}) = 1.66 \times 10^{-7} \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{e1}(157.5 \text{ s}^{-1}) = 4.33 \times 10^{-6} \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{e1}(306 \text{ s}^{-1}) = 8.83 \times 10^{-6} (\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$, $p=q=k_2=0$, $k_3=0.4$, $m=0.35$, $k_1(157.5 \text{ s}^{-1}) = 2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_1(306 \text{ s}^{-1}) = 7.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

6.6 Conclusion

Dispersion mechanisms have been evaluated in internal mixer and in extrusion experiments on capillary dies. The breakup of CaCO_3 agglomerates occurred at shear rates higher than 160s^{-1} . The erosion mechanism takes place in internal mixer where low shear predominated. The new formulation is relatively simple to use where the evolution of distribution of a population of agglomerates is calculated by solving numerically ordinary differential equations. The formulation could be a good tool to design mixing equipment. The distribution function of agglomerates can be predicted accurately. The erosion parameters were evaluated in the internal mixer. Knowing the complexity of the flow in this device, values of calculated shear rates seem reasonable. Breakup parameters were evaluated in well defined flow fields. The coefficient of splitting frequency (k_l) increased linearly with the shear rate. With splitting parameters evaluated with dispersion experiments in the capillary dies and erosion parameters calculated from an internal mixer, the evolution of the dispersion along a twin screw extruder can be predicted with good degree of accuracy using the proposed formulation. The formulation was validated using agglomerates of CaCO_3 in PP, however dispersion mechanisms of agglomerates as such TiO_2 , carbon black within polymeric melts are the same as these of CaCO_3 in PP, so the model could be applied to other systems but with others parameters.

6.7 Nomenclature

D = agglomerate diameter (μm)

D_c = diameter of capillary die (mm)

$g(w)$ = breakup frequency (s^{-1})

K = proportionality factor used by Bohin et al. (1996a,b)

k_l = breakup frequency coefficient (s^{-1})

k_2 = empirical coefficient (dimensionless)

k_3 = empirical coefficient (dimensionless)

p = empirical exponent (dimensionless)

q = empirical exponent (dimensionless)

m = empirical breakup frequency exponent (dimensionless)

k_{el} = constant of erosion ($\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ or $\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

L = length of the capillary die (mm)

n = parameter of pseudoplasticity (dimensionless)

$p_s(v, w)$ = fragment size distribution due to breakup (μm^{-3})

t = time (s or min)

v = agglomerate volume (μm^3)

v_0 = volume of the primary particle (μm^3)

v_{max} = volume of the particle composed of all primary particles in the suspension (μm^3)

$V(v, f)$ = contribution of the erosion process to the decrease in agglomerate volume with time ($\mu\text{m}^3/\text{s}$ or $\mu\text{m}^3/\text{min}$)

$W(v, f)$ = contribution of the breakup process to the decrease in agglomerate volume with time ($\mu\text{m}^3/\text{s}$ or $\mu\text{m}^3/\text{min}$)

$\hat{w}$ = arithmetic mean volume due to breakup (μm^3)

Greek letters

β = proportionality factor used by Bohin et al. (1996a, b)

Δt = time interval

γ = average shear rate (s^{-1})

γ_w = shear rate at the capillary wall (s^{-1})

κ = scaling factor used by Bohin et al. (1996a, b)

μ = matrix viscosity

$\sigma(w)$ = standard deviation of agglomerate size distribution due to breakup (μm^3)

$\nu(v)$ = volume rate of decrease of the agglomerates ($\mu\text{m}^3/\text{s}$ or $\mu\text{m}^3/\text{min}$)

$\zeta(v)$ = double integral for calculation of variation of volume for the breakup process

CHAPITRE 7

MODELING FILLERS DISPERSION ALONG A TWIN-SCREW EXTRUDER

T. Lozano¹, P.G. Lafleur^{1*}, M. Grmela¹ and B. Vergnes²

1 CRASP, École Polytechnique de Montréal, Chemical Engineering Department, PO Box 6079, Stn Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada.

**2 CEMEF, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635
BP 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex, France**

7.1 Abstract

Particle size distribution affects strongly physical and mechanical properties of filled polymers. A model has been developed to predict agglomerate size distribution in a twin-screw extruder (TSE). The model considers the break-up and erosion process and it uses agglomerate size population balance in its mathematical formulation. The model parameters were evaluated in simple field flow. This paper shows the validation of the model along the extruder using different screw configurations of a short twin screw extruder. Flow parameters along of the TSE necessities to apply the new dispersion model have been calculated with LUDOVIC© software. Calcium carbonate filled polypropylene system was used as model compound. The agglomerate size distribution was evaluated from micrographs of polished samples at different locations along the extruder obtained by reflected light microscopy in conjunction with-semiautomatic image analysis.

* Author to whom correspondence should be addressed.
Paper submitted to the journal of International Polymer Processing

7.2 Introduction

Particulate fillers are used in polymers for a variety of reasons such as: cost reduction, improved processing, density control, electrical properties, as flame retardants and for the improvement of mechanical properties. Each filler type has different properties influenced by its size, shape, and surface chemistry. Calcium carbonate is one of the most commonly used fillers in thermoplastics. Unfortunately the filler particles tend to stick to each other during processing, resulting in aggregates and agglomerates. The objective of dispersion is to reduce these aggregates and agglomerates to an acceptable size at a reasonable cost. Therefore, filler dispersion is an important parameter in order to obtain a homogeneous finished compound and maintain the improved performance. It is well known that large agglomerates tend to form a flaw which causes failure.

Because of its mixing capability and design versatility, TSE are largely used for the preparation of filled polymer compounds. Understanding the mechanism of agglomerate dispersion is essential for the design of mixing equipment and their optimization.

There are mainly two mechanisms by which the agglomerate size reduction occurs. Parker et al., (1972) proposed the occurrence of two distinct breakage mechanisms in turbulent conditions (agitation): large scale splitting into a few fragments (breakup process) and fine particle detachment on the periphery of the agglomerates (erosion process).

Kao and Mason (1975) and Powell and Mason (1982) by systematic visualization in a well- defined flow field generated by a four roll apparatus, observed only the erosion mechanism of flocs model (cohesionless clusters of spherical particles). In that work, the erosion rate did not depend on the magnitude of the applied shear rate, the size reduction rather depended upon total deformation. Quigley (1977), using also a four roller

apparatus observed that internal structure of cohesive agglomerates (ferric hydroxide) suspended in water-sucrose affected the rupture mechanism. Agglomerates with greater initial sphericity were observed to undergo only micro particle erosion at its extremities, without splitting. Agglomerates less irregulars underwent gross splitting and the resultant fragments were continuously losing fine particle through erosion.

Rwei et al. (1990, 1992) by shearing carbon black agglomerates in simple shear flow (cone and plate rheometer) within low viscosity polymers (PDMS) and high viscosity polymeric melts (PS and PE) confirmed the same mechanisms of rupture and erosion. These authors pointed out that rupture characteristically starts at shear stress higher than that for erosion. Either in erosion or rupture process, shear stresses developed in the polymer must exceed some critical value higher than the inter particle agglomerate forces.

During the compounding of filled polymers in a TSE the same mechanisms of dispersion (break-up-erosion) can be presented. We have developed a dispersion model to represent the mechanisms of break-up and erosion of a population of agglomerates. Agglomerate size distribution affects strongly physical and mechanical properties of filled polymers, and we consider this parameter to evaluate the dispersion state.

This paper focus on the prediction of size distribution of a population of agglomerates undergoing breakup and erosion process simultaneously along an industrial continuous mixer; a co-rotating twin screw extruder. We recently presented a first theoretical approach of the simulation of filler dispersion in a TSE, but without physical validation (Berzin et al., 2002). The approach presented here is new and different. Model parameters have been evaluated in simple flows (Lozano et al. 2002c) and these will be used for the simulations. Several screw configurations were used for the model validation. The flow parameters have been obtained using, as previously, LUDOVIC © software (Vergnes et al., 1998).

7.3 Breakup and erosion model

Let $f(v,t) = vn(v)$, $n(v)$ being the number distribution function of the suspended particles, and v is the volume. The time evolution of $f(v)$ is governed by:

$$\frac{\partial f(v,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v}(f(v)V(v,f)) + \frac{\partial}{\partial v}(f(v)W(v,f)) \quad (7.1)$$

The term $V(v,f)$ represents the contribution of the erosion and $W(v,f)$ the contribution of the breakup process. We note that Eq. (7.1) is a continuity equation corresponding to:

$$\frac{dv}{dt} = \alpha_1 V(v,f) + \alpha_2 W(v,f) \quad (7.2)$$

where α_1 and α_2 are weight factors.

Randolph and Larson (1971) have also written a model of population balance in the form of a continuity equation. However, our approach differs completely from the Randolph and Larson approach to solve the distribution of particle sizes with time. Details of the derivation of eq. (7.1) will be published elsewhere (Grmela et al. 2002). However, it is important to explain why we formulate the time evolution equation in the form of eq. (7.1) and to present the expressions for $V(v,f)$ and $W(v,f)$.

Equation (7.1) implies that $\int_{v_0}^{v_{\max}} f(v)dv$, expressing the total volume of particles remains constant in time. The quantity $\frac{f(v,t)}{\int_{v_0}^{v_{\max}} dv f(v,t)}$ has the physical meaning of the volume

fraction of particles of size v . v_0 is the volume of the primary particle and v_{max} is the volume of the particle composed of all primary particles in the suspension.

The reason why we prefer the formulation (7.1) is that we can solve eq.(7.1) by solving eq.(7.2) which is an ordinary differential equation. In fact, in most of the publications dealing with population balance modeling, the equation representing the process normally results in a partial differential equation solved by finite difference techniques.

The algorithmic to solve the time evolution of $f(v)$ is as follow:

- (1) Let $f(v,t)$ be known.
- (2) We calculate dv/dt (evaluation of the function of the differential equation, Eq. 7.2)
- (3) We choose points $v_0 < v_1 < v_2 < v_3 < \dots < \dots v_{max}$ and solve Eq. 7.2 in the interval Δt for the initial conditions $v_1, v_2, v_3, \dots$. As a result, we obtain $v_1(t + \Delta t)$, $v_2(t + \Delta t)$, $v_3(t + \Delta t)$, ...

- (4) We update the distribution function by : $f(v^{\leftarrow(\Delta t)}, t) \frac{\frac{dv}{dt}(f(v, t); v^{\leftarrow(\Delta t)})}{\frac{dv}{dt}(f(v, t); v)}$

where $v^{\leftarrow(\Delta t)}$ is the inverse image of v under mapping obtained in the step (3). This means that $v^{\leftarrow(\Delta t)}$ is the initial value of the volume that after the time Δt moves to v .

- (5) We now return to the step (1) with $f(v,t)$ replaced by $f(v, t + \Delta t)$. Repeating steps (2)-(4) we arrive at $f(v, t + 2\Delta t)$. The subsequent iteration leads to $f(v, t + 3\Delta t)$ etc.

The erosion term $V(v, f)$ is given by :

$$V(v, f) = v(v) + \frac{1}{f(v)} \int_{v_0}^{v_{\max}} f(w) \frac{v(w)}{w} dw \quad (7.3)$$

where $v(v)$ is the expression proposed in (Bohin et al., 1996a; 1996b). For densely packed agglomerates:

$$v(v) = -\frac{3^{4/3} k_{e1} v^{4/3}}{(4\pi)^{1/3}} \quad (7.4)$$

whereas for very sparsely packed agglomerates :

$$v(v) = -\frac{3^{4/3} k_{e2} v^{4/3}}{(4\pi)^{1/3}} + \frac{3^{2/3} k_{e3} v^{2/3}}{(4\pi)^{-1/3}} \quad (7.5)$$

where k_{e1} , k_{e2} and k_{e3} include the model parameters and are given by:

$$k_{e1} = K \left(\frac{5}{2} \pi \mu \gamma \beta - \kappa \right) \quad (7.6)$$

$$k_{e2} = K \frac{5}{2} \pi \mu \gamma \beta \quad (7.7)$$

$$k_{e3} = \kappa K \quad (7.8)$$

The breakup term $W(v, f)$ is given by (Grmela et al., 2002):

$$W(v, f) = -\frac{1}{f(v)} \zeta(v) \quad (7.9)$$

where:

$$\zeta(v) = \int_{v_0}^{v_{\max}} dw \int_0^1 d\zeta w \phi(v^{(\zeta)}, w^{(\zeta)}) \quad (7.10)$$

$$v^{(\zeta)} = v - \zeta w \quad (7.11)$$

$$w^{(\zeta)} = v + (1 - \zeta) w \quad (7.12)$$

$$\phi(v, w) = (v/\hat{w})k_1(w/v_o)^m \left[\frac{1}{(2\pi^{0.5})\sigma(w)} \right] \left[\exp\left(\frac{-(v-\hat{w})^2}{2\sigma(w)^2}\right) \right] f(w) \quad (7.13)$$

$$\hat{w} = \frac{w}{2 + k_2(w/v_o)^p} \quad (7.14)$$

$$\sigma(w) = k_3 \hat{w}(w/v_o)^q \quad (7.15)$$

k_1, k_2, k_3, p, q, m are parameters introduced by Pandya and Spielman (1982).

7.4 Experimental

7.4.1 Materials

The polymer used in this study is a high viscosity polypropylene homopolymer resin supplied by Montell (SM 6100). It has an average molecular weight of 264 000 g/mol. The filler, Calcium Carbonate (CaCO_3) without any surface treatment was provided in the form of a fine powder having a mean diameter of 1.4 μm and a top cut of 7 μm .

7.4.2 Twin screw extrusion experiments

The polymer and filler were compounded in a Leistritz corotating twin screw extruder (LSM 30-34). In all experiments the barrel temperature profiles were set at 30°C from the hopper to 210 °C in the die. The flow rate Q was kept at 20 kg/h and the screw speed N was set at 350 rpm. The concentration of CaCO_3 was set to 50% in weight and the filler was introduced together with the polymer at the throat of the extruder. Several configurations with different mixing sections were employed in order to validate the dispersion model. They are depicted in Fig. 7.1.

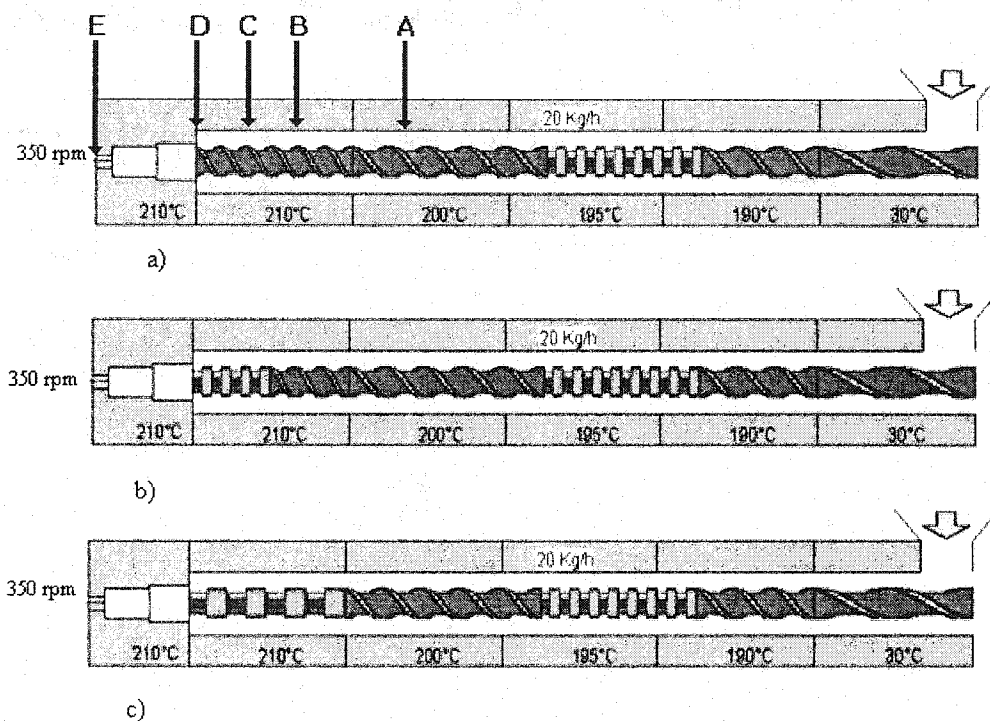


Figure 7.1. Configuration of the mixing zone of the TSE, a) no kneading block; b) eight direct kneading discs (stagger angle=30°), total length=60mm; c) eight reverse kneading discs (stagger angle=-30°), total length=120 mm.

7.4.3 Sampling

Samples were taken at different positions during the compounding process at steady state. The complete melting of the polymer occurred in the end of the zone 3 of the extruder. The sampling was taken in several ports of the extruder by means of a special valve; these are represented by the points A, B, C, D and E respectively.

7.4.4 Characterization of the state of dispersion

The size distribution of CaCO_3 agglomerates was evaluated from pictures of polished samples obtained either by reflected light optical microscopy or SEM in conjunction with semi-automatic image analysis. This technique of preparation of samples has been outlined by Ess (1989), however cold water and finer grades of silicon carbide paper (until 2400) were employed to improve samples polishing. Low and high magnifications were used to take into account primary particles and largest agglomerates. For purposes of comparison of the dispersion state, the same area was analyzed for all the samples. The analysis of size distributions in low magnifications (80X) by the different microscopes led to the same results. In many cases light microscopy was preferred for a faster analysis.

7.5 Results and discussion

7.5.1 Model parameters

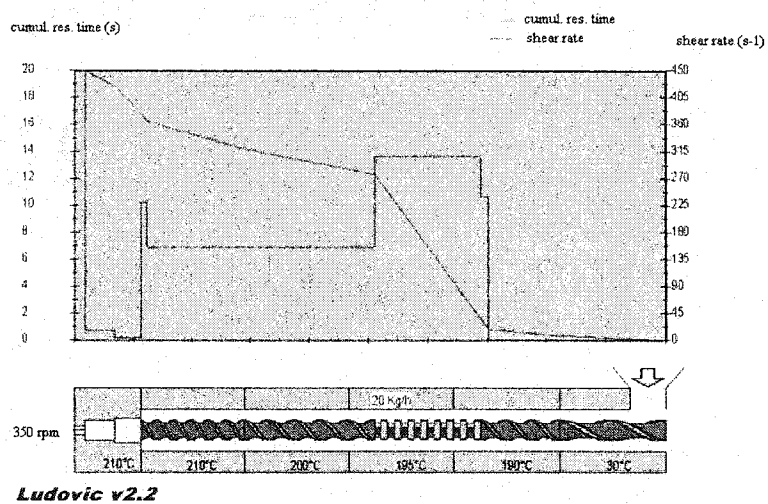
Parameters of the model of break-up were evaluated in well defined flow fields and have been reported elsewhere (Lozano et al., 2002c). In that work, agglomerates of CaCO_3 suspended in a polymer (PP/ CaCO_3 blends) were extruded at high shear rates through different capillary dies. Shear rates ranging from 100 to 3180 s^{-1} were imposed to the blends for different time in the capillary dies. Analysis of agglomerate size distribution of samples before and after passing the die was evaluated and the changes were correlated to the generated deformation for the die alone. The different size distributions obtained with extrusion experiments through capillary dies were used to evaluate the splitting parameters of the model (k_1 , k_2 , k_3 , m , p and q respectively). The break-up frequency coefficient increased linearly with the shear rate at the capillary wall. The erosion parameters of CaCO_3 agglomerates were calculated in (Lozano et al., 2002c) from different agglomerate size distributions obtained with a Haake internal mixer.

Several mixing times and rotor speed of the mixer were used to modify the size distributions. The erosion parameter (k_{el}) was also observed to increase linearly with the shear rate. For the material used we considered only a densely packed system.

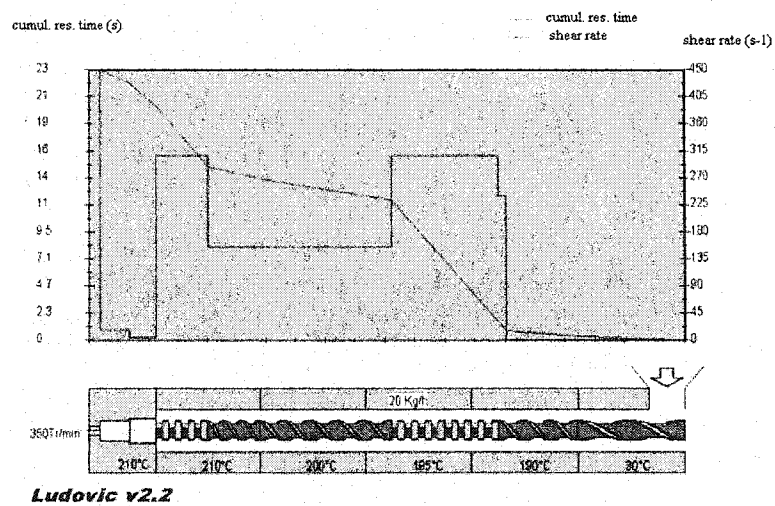
7.5.2 Simulation of the flow along the extruder

The computation of the flow parameters (pressure, temperature, residence time, shear rate, filling ratio) was performed using the software LUDOVIC©, this software was developed at the CEMEF of Ecole des Mines de Paris and is presented in details elsewhere (Vergnes et al., 1998; Carneiro et al., 2000). In the present application, as it was also the case in the preceding approach (Berzin et al., 2002), we consider that the rheological behavior is not affected by the state of dispersion, and we consequently describe this behavior using a classical power law, with following parameters: $K=15371$ Pa.s, $n=0.36$, $E/R=2447$ K. The calculated parameters used for the application of the model are the residence time and mean shear rate along of the extruder. In Fig. 7.2, we show the shear rate and cumulative mean residence time profiles along the extruder, for the processing conditions used: flow rate $Q = 20$ kg/h and screw speed $N = 350$ rpm. The residence time increases mainly in the filled zones and it can be seen that restrictive elements deliver longer residences times (20, 23 and 30 s, for configurations 7.1a, 7.1b and 7.1c, respectively). The shear rate is maximum in the section of kneading elements and very low through the extrusion die.

a)



b)



c)

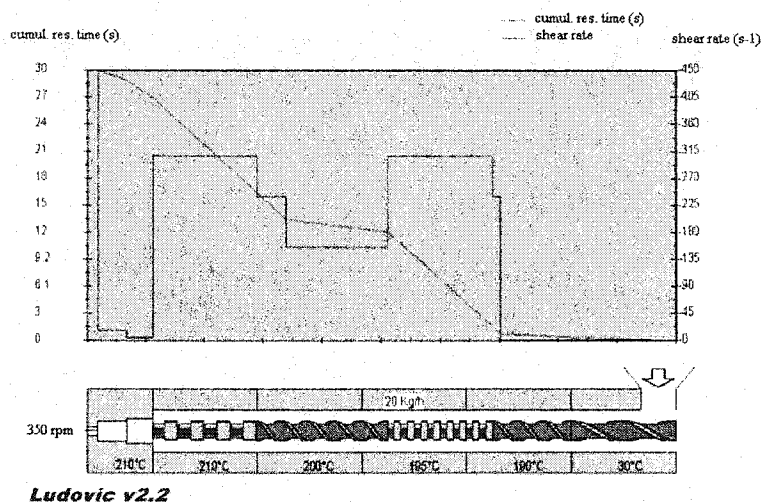


Figure 7.2. Cumulative residence time and mean shear rates profiles for the configurations 7.1a, 7.1b and 7.1c respectively.

7.5.3 Dispersions state

In Figure 7.3 are shown the results of agglomerate size distribution at the exit of the extruder for the different screw configurations used. Large agglomerates are not in big concentration in the samples, however these affect strongly the dispersion state. For a better understanding of the big changes in dispersion obtained, only agglomerates larger than 80 μ m shown in the histograms.

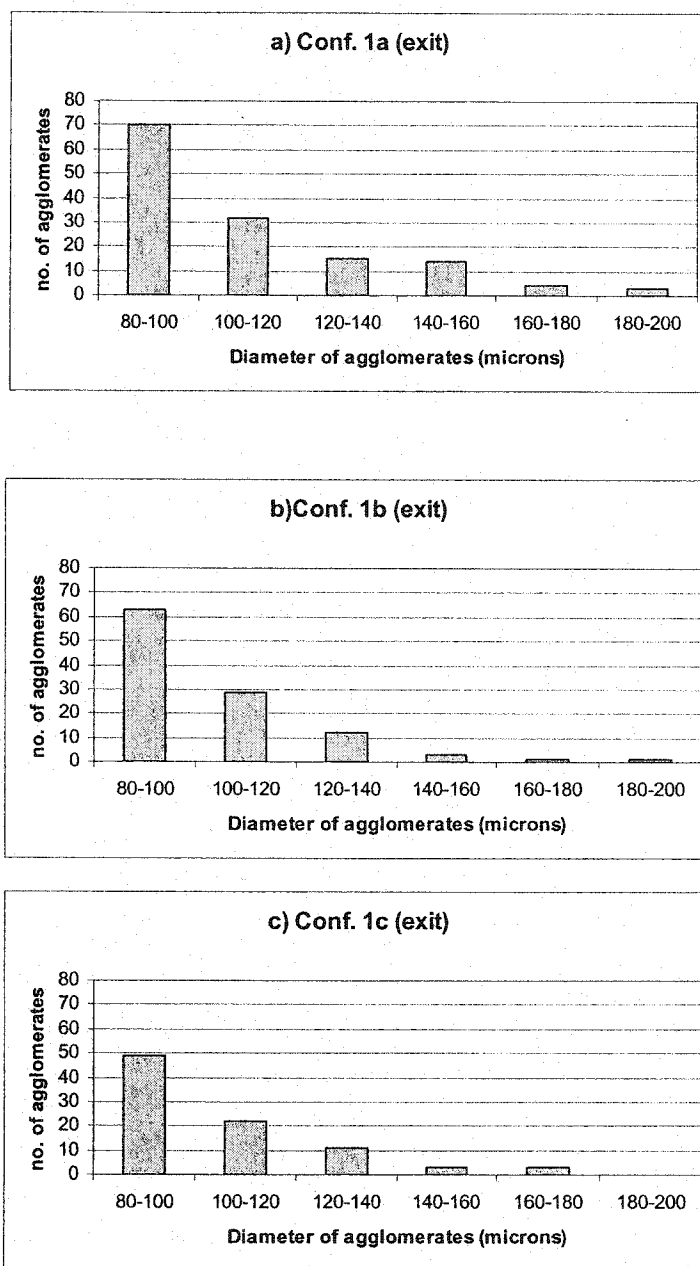


Figure 7.3. Agglomerate size distribution for the samples at the exit of extruder: a) configuration 7.1a, b) configuration 7.1b, c) configuration 7.1c.

The improved dispersion with the configuration 7.1c (disappearance of biggest agglomerates and lower number of large agglomerates), can be explained by the higher residence time of the agglomerates in the high shear rate zone of the extruder. In

addition to high shear rates imposed, the time of stress duration must be important for the breakage of agglomerates. The configuration 7.1a gave a lowest reduction in size due to an absence of kneading blocks in the mixing zone of the extruder.

7.5.4 Dispersion mechanisms of the agglomerates

Examples of the evolution of dispersion along the extruder using configuration 7.1c are shown in Figure 7.4. We can observe a size reduction from port A to B due to the high shear rate (306 s^{-1}) induced by the reverse kneading blocks. Micrographs in the sampling port B shows higher concentration of small agglomerates compared to sampling port A. It is a feature of the splitting process; the parent agglomerates break to give daughter agglomerates of similar size. In erosion mechanism there is mainly an increase of primary particles. The dispersion process continues gradually, but the reduction in size from the points B to C and from C to D is not as intense as from the point A to B. It is well known that the breakup of agglomerates becomes more difficult as the size of agglomerates decreases (Ess 1989; Dizon, 1976) and then erosion can predominate. The differences in dispersion in samples before and after the die are less important than in the section of kneading blocks due to the low level of shear.

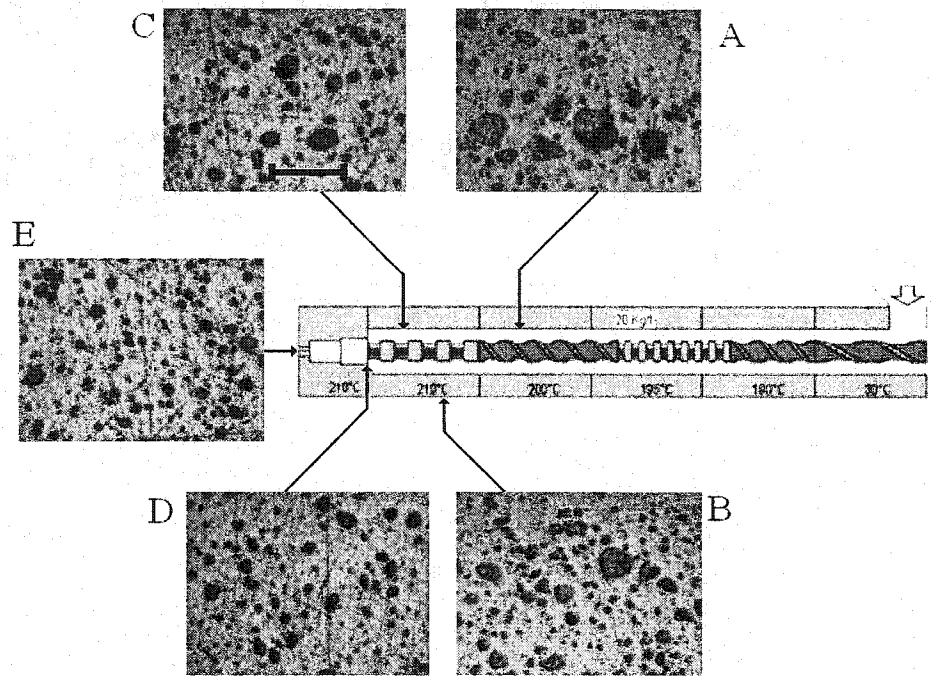


Figure 7.4. Optical micrographs showing the evolution of dispersion of CaCO_3 agglomerates in PP matrix using configuration 7.1c (scale bar = 500 μm).

7.5.6 Experiments vs. model

First, for the prediction of filler dispersion, data obtained from image analysis (diameter of agglomerate vs. number of agglomerates) are transformed to construct the distribution function $f(v)$

$$f(v) = n(v) * v \quad (7.16)$$

$$\text{where } n(v) = (2/\pi D^2) * \text{no. of agglomerates in the interval} \quad (7.17)$$

In Eqs. 7.16 and 7.17, D and v are the mean diameter and mean volume respectively of the particles in each class.

Figure 7.5 shows the distribution functions of agglomerates for a discrete set of volumes for samples in the ports A B and D respectively for configuration 7.1c. The dispersion evolves along the extruders when using reverse elements.

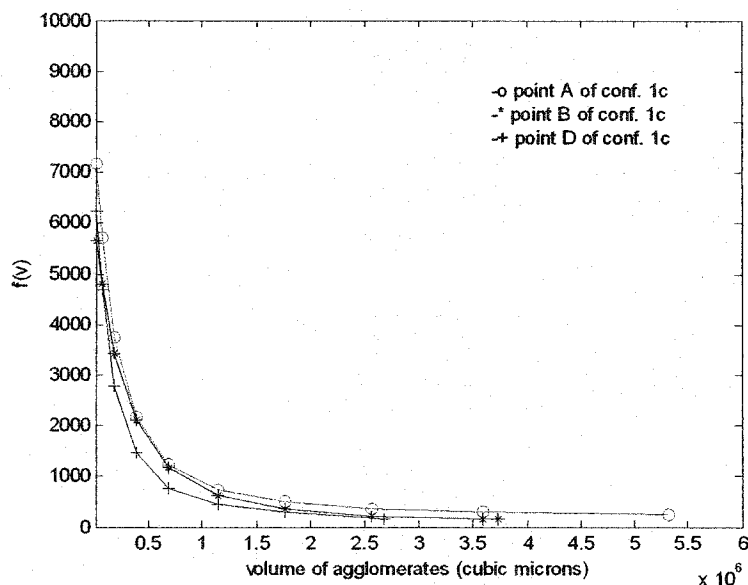


Figure 7.5. Plot of experimental distribution ($f(v)$) vs. agglomerate volume at different sampling ports along the extruder (configuration 7.1c).

Obviously, the model can be applied only when the polymer has been melted. Despite the recent development of melting models for TSE (Vergnes et al., 2001) the mechanisms of dispersion in such conditions are not known. In our experiments, the complete fusion of the polymer occurred at the end of zone 3 of the extruder. Therefore the initial conditions ($f(v,0)$) were taken at the sampling port A (zone 4 of the extruder). Thus, the application of the model starts in the zone 4. We have used 12 classes to represent a finite evolution of dispersion along the extruder. With coefficients previously evaluated (Lozano et al., 2002c) (Table 7.1) and $f(v,0)$, Eq. (7.2) can be solved, and then $f(v,t)$ (Eq.7.1) can be obtained for $t>0$. Figure 7.6 represents the volume evolution of agglomerates in the mixing zone of configuration 7.1c (solution of Eq.7.2). With the

volumes of agglomerates of each class at different Δt , the distribution function is obtained (Eq. 7.1).

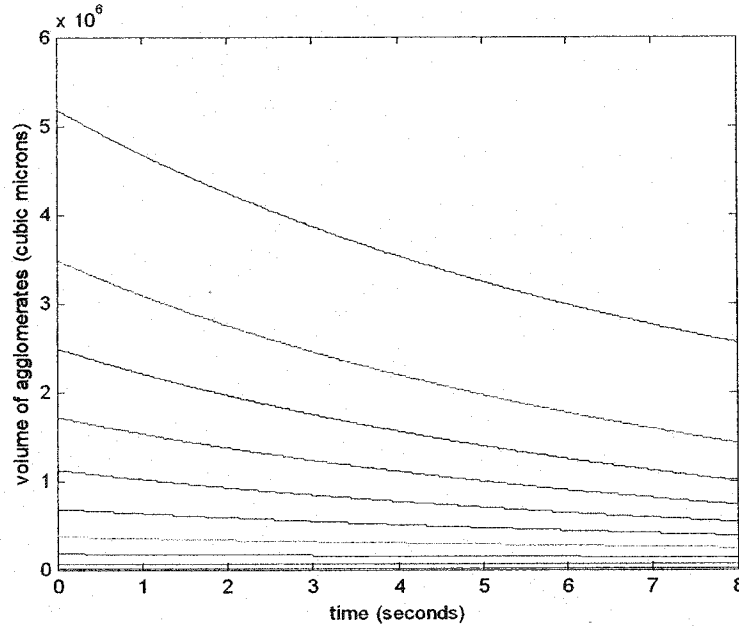


Figure 7.6. Volume evolution of different class of agglomerates in the mixing zone of configuration 7.1c, time of dispersion=8 seconds (taken from Figure 2). The shear rate in the mixing zone= 306s^{-1} (see Fig.2), $k_{el}(306\text{s}^{-1})=8.83 \times 10^{-6} \mu\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_l(306\text{s}^{-1})=0.00079\text{s}^{-1}$, $p=q=k_2=0$, $k_3=0.4$, $m=0.35$ (50% erosion, 50% break-up).

The different shear rates along the extruder are considered for the calculations (see Fig 7.2). In zone 4 of the extruder, in the section of kneading blocks (zone 5) and in extrusion die, the mean shear rates are different. In previous work (Lozano et al., 2002c) we found that at shear rates generated using a capillary die higher than 160s^{-1} break-up of CaCO_3 occurred. In the model, different parameters of break-up and erosion were considered for the different shear rates. In zone 4 of the extruder the mean shear rate was 157.5s^{-1} ($\cong 160\text{s}^{-1}$) and break-up was observed. In zones 4 and 5 of the extruder, break-up and erosion of agglomerates have place simultaneously. Weights factors of 50% and 50% were given to the erosion and break-up sub-models (Eq.2) respectively for the calculations of size distributions using the different screw configurations. These factors led to a better fitting of experimental data, as shown in Fig. 7.7 are shown several ratios

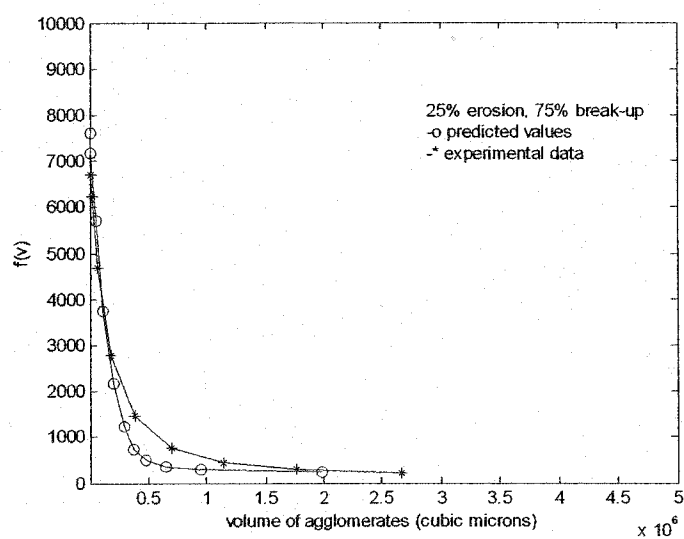
intensities (ratios) of each mechanism. In fact, the weights for each mechanism could be a function of the shear rate. Using factors of 0.75 for the break-up and 0.25 for erosion processes led to a poor fitting of experimental data, the simulation indicates a dispersion process very fast. In fact the shear rate generated in the kneading blocks (306s^{-1}) is only slightly higher than the one to initiate the break-up of CaCO_3 agglomerates. Of this way break-up mechanism could not take a big importance as high as 75% of the global dispersion process. The erosion process could have an important effect on the entire process; let's say 50% of the dispersion. Using a weight factor of 0.25 for the break-up process, the simulation shows a slow dispersion process compared to the experimental data. It suggests that the intensity of break-up process is more than 25%. In the extrusion die the shear rate was so low that break-up can be ignored. In studying dispersion mechanisms in an internal mixer, the weight was given only to erosion process (Lozano et al., 2002c). The shear rate generated was not enough for break-up of agglomerates.

Table 7.1

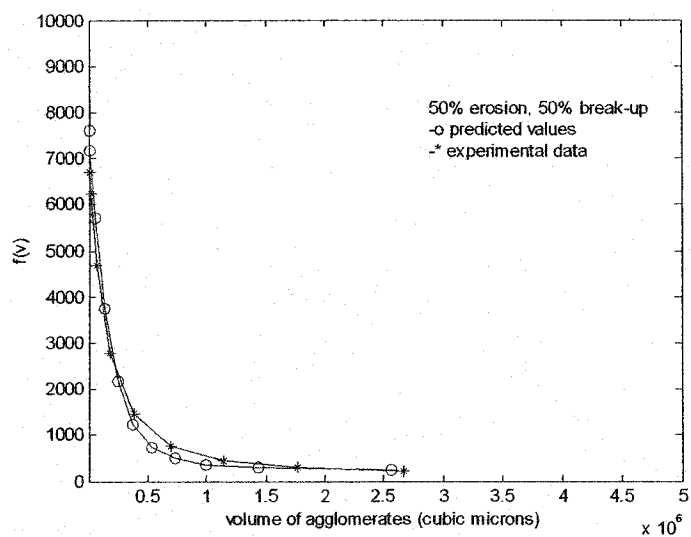
Parameters used in the dispersion model

$k_{el}(10.1\text{ s}^{-1})$	$1.66\ 10^{-7}\ \mu\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$k_{el}(157.7\text{ s}^{-1})$	$4.33\ 10^{-6}\ \mu\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$k_{el}(306\text{ s}^{-1})$	$8.83\ 10^{-6}\ \mu\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$
$k_l(157.7\text{ s}^{-1})$	$2.1\ 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$
$k_l(306\text{ s}^{-1})$	$7.9\ 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$
k_2	0
k_3	0.4
m	0.35
p	0
q	0

a)



b)



c)

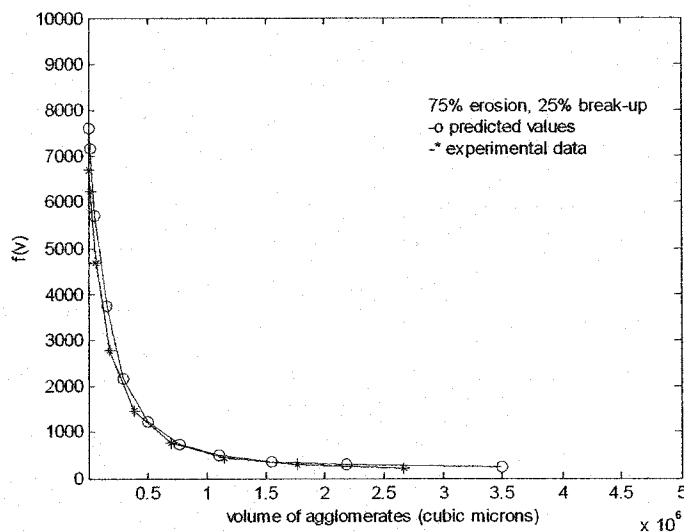


Figure 7.7. Experimental et predicted distributions functions in the point D of configuration 7.1c, mixing time =8.5 s.: a) 25% erosion, 75% break-up, b) 50% erosion, 50% break-up, c) 75% erosion, 25% break-up. Used parameters: $k_{eI}(157.5s^{-1}) = 4.33 \times 10^{-6} \mu m^{-1}s^{-1}$, $k_{eI}(306s^{-1}) = 8.83 \times 10^{-6} \mu m^{-1}s^{-1}$, $p=q, k_2=0, k_3=0.4$, $m=0.35$, $k_I(157.5s^{-1})=0.00021s^{-1}$, $k_I(306s^{-1})=0.00079s^{-1}$.

In Figure 7.8 are represented the predicted and experimental distribution functions for the sample at points B of configuration 7.1c. It can be seen that the results are in good agreement. The residences times or time of mixing are obtained from Fig. 7.2.

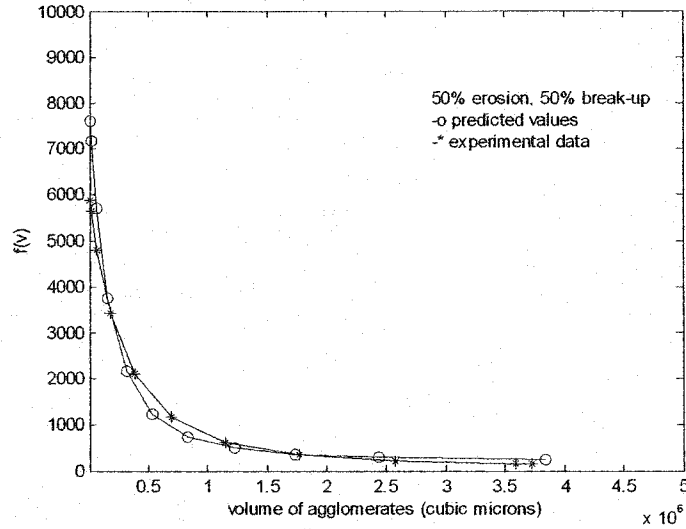
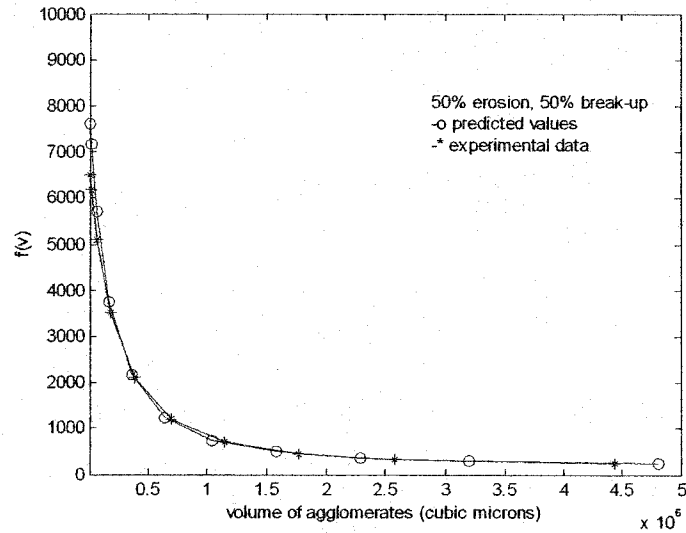


Figure 7.8. Experimental et predicted distributions functions at Point B of configuration 7.1c, dispersion time from point A to point B= 3.5s, factors for each mechanism 0.5 and 0.5 respectively. Used parameters:

$$k_{el}(157.5s^{-1}) = 4.33 \times 10^{-6} \mu m^{-1} s^{-1}, k_{el}(306s^{-1}) = 8.83 \times 10^{-6} \mu m^{-1} s^{-1}, p=q, k_2=0, k_3=0.4, m=0.35, k_f(157.5s^{-1})=0.00021s^{-1}, k_f(306s^{-1})=0.00079s^{-1}.$$

Figure 7.9 shows the predicted and experimental distribution functions at the exit of configurations 7.1a and 7.1b. It can also be seen that the distribution of agglomerates can be predicted accurately with the proposed formulation.

a)



b)

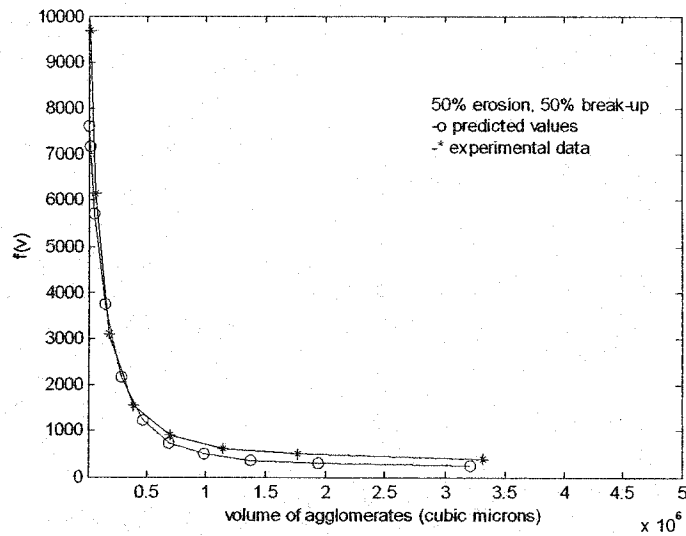


Figure 7.9. Predicted and experimental distributions functions, factors for each mechanism 0.5 and 0.5 respectively : a) exit of configuration 7.1a, dispersion time from point A to the exit of the TSE=6.3 s, b) exit of configuration 7.1b, time of dispersion from the point A to the exit of the TSE= 9.3 s. Used parameters: $k_{el}(10.13s^{-1}) = 1.66 \times 10^{-7} \mu m^{-1}s^{-1}$, $k_{el}(157.5s^{-1}) = 4.33 \times 10^{-6} \mu m^{-1}s^{-1}$, $k_{el}(306s^{-1}) = 8.83 \times 10^{-6} (\mu m^{-1}s^{-1})$, $p=q=k_2=0$, $k_3=0.4$, $m=0.35$, $k_l(157.5s^{-1})=0.00021s^{-1}$, $k_l(306s^{-1})=0.00079s^{-1}$.

7.6 Conclusion

Erosion and break-up take place simultaneously in a twin screw compounding extruder and both mechanisms were experimentally observed along of the extruder. With splitting parameters evaluated in simple flows and erosion parameters calculated from an internal mixer, the evolution of the dispersion along a TSE can be predicted with a good degree of accuracy using the proposed formulation. The model could be a good tool to design mixing equipment. The distribution function of agglomerates can be predicted accurately. In the calculations the intensities of each mechanism was considered to have the same significance (50% for each mechanism). The simulation of the flow along of the extruder was carried out using the software LUDOVIC®. It shown that the shear rate generated in the section of kneading blocks was only slightly higher that the one to initiate the break-up of CaCO_3 agglomerates. Of this way, the break-up process should have only a partial effect on the global process of dispersion. Using a factor of 0.25 for the break-up process, the simulation shows a slow dispersion process compared to the experimental data, which suggest that break-up should be more important. The residence times of the flow were higher using reverse kneading blocks which confirm experimental observations. A short length of the extruder was used for the validation of the model; however the model could be used for longer sections of twin screw extruders.

7.7 Nomenclature

D = agglomerate diameter (μm)

D_c = diameter of capillary die (mm)

$g(w)$ = breakup frequency (s^{-1})

K = proportionality factor used by Bohin et al. (1996a,b)

k_I = breakup frequency coefficient (s^{-1})

k_2 = empirical coefficient (dimensionless)

k_3 = empirical coefficient (dimensionless)

k_{e1} = constant of erosion ($\mu\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$)

k_{e2} = constant of erosion ($\mu\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$)

k_{e3} = constant of erosion (μms^{-1})

m = empirical breakup frequency exponent (dimensionless)

n = parameter of pseudoplasticity (dimensionless)

p = empirical exponent (dimensionless)

q = empirical exponent (dimensionless)

p = empirical exponent (dimensionless)

$p_s(v, w)$ = fragment size distribution due to breakup (μm^{-3})

q = empirical exponent (dimensionless)

t = time (s)

v = agglomerate volume (μm^3)

v_0 = volume of the primary particle (μm^3)

v_{max} = volume of the particle composed of all primary particles in the suspension (μm^3)

$V(v, f)$ = contribution of the erosion process to the decrease in agglomerate volume with time ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)

$W(v, f)$ = contribution of the breakup process to the decrease in agglomerate volume with time ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)

$\hat{w}$ = arithmetic mean volume due to breakup (μm^3)

Greek letters

β = proportionality factor used by Bohin et al. (1996a, b)

Δt = time interval (s)

γ = average shear rate (s^{-1})

κ = scaling factor used by Bohin et al. (1996a, b)

μ = matrix viscosity

$\sigma(w)$ = standard deviation of agglomerate size distribution due to breakup (μm^3)

$\nu(v) = \nu(v)$ = volume rate of decrease of the agglomerates ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)

$\zeta(v)$ = double integral for calculation of volume variation for the breakup process

CHAPITRE 8

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

8.1 Conclusions

La majeure partie du travail expérimental a consisté à analyser la dispersion du système chargé. La distribution de taille a un effet très important sur les propriétés des polymères chargés. Nous avons déterminé des méthodes optimales pour caractériser l'état de dispersion de particules suspendues d'un polymère. Nous avons analysé la dispersion sur des échantillons microtomés, sur des échantillons préparées par traitement plasma, sur des échantillons préparés par polissage abrasif et sur des films préparés par moulage par injection ou par extrusion-soufflage. La méthode optimale pour quantifier la dispersion est l'observation des échantillons polis des mélanges PP/CaCO₃ par microscopie optique en mode réflexion ou par MEB. La dispersion sur les échantillons préparés par gravure et sur des films préparés par moulage par compression n'a pas pu être quantifiée en raison d'une forte modification de la taille des particules lors de la préparation des échantillons.

La technique de polissage mécanique est équivalente à celle de la microtomie. La dispersion évaluée sur des échantillons polis et sur des échantillons cryosectionnés montre quasiment les mêmes indices de Suetsugu. L'indice de dispersion développé par Suetsugu est un bon paramètre pour caractériser et comparer l'état de dispersions ayant la même concentration de charge. Nous avons choisi le polissage comme technique de travail en raison de la facilité de préparation des échantillons et de leur grande surface d'observation, permettant une analyse représentative de l'état de dispersion.

Au cours de cette thèse, le PP a été utilisé comme matrice (liquide) pour l'étude des mécanismes de dispersion de CaCO₃. Une importante concentration de la phase β dans du PP a été observée lors de l'extrusion des mélanges en utilisant des têtes Maddock couplées à une extrudeuse monovis. Les têtes de mélange "Maddock reverse" (éléments à

fort cisaillement) conduisent à une plus importante proportion de cette phase. La structure cristalline du PP la plus répandue dans la mise en forme est la structure cristalline α . Les hauts niveaux de phase β du PP chargé sont d'un intérêt particulier. McGenity (1992) et Tjong et al. (1996a, 1997) ont montré que la résistance à l'impact des composites devient plus importante lorsque des fractions de la phase β sont présentes. D'autres auteurs ont obtenu des grandes concentrations de phase β en utilisant des agents de nucléation spéciaux. Dans ce travail, de grandes concentrations de la phase β de PP ont été observées même en absence d'agents de nucléation spéciaux. Nous avons en effet montré que des forts taux de cisaillement et une faible dimension des agglomérats sont des paramètres favorisant la formation des sphérolites de la phase β du PP.

Par exemple, des études trouvées dans la littérature avaient montré que la dispersion était améliorée lorsque la température de cristallisation du polymère diminue. Cependant, le travail effectué pour cette recherche permet de montrer que la concentration de la phase β du polymère augmente aussi avec une diminution de la température de cristallisation du polymère si les mélanges sont extrudés à fort cisaillement. Ceci corrobore alors le fait qu'une fine dispersion conduit à la formation de la structure β de PP. Les hauts cisaillements sont également responsables de la formation de la phase β . Par exemple, cette dernière n'a pas été observée dans un mélangeur interne où le cisaillement est relativement faible. La phase β a été détectée par microscopie optique à lumière polarisée, par MEB, par DSC et par WADX.

La formulation proposée tient compte des mécanismes d'érosion et rupture-agglomération d'agglomérats. Ces mécanismes sont assimilés à une série infinie de réactions chimiques ou alternativement comme étant l'évolution de la taille d'une particule sujette à des interactions de type champ moyen avec les autres particules.

La formulation de la cinétique chimique révèle manifestement sa compatibilité avec les lois élémentaires de conservation de masse avec la thermodynamique. Les équations

cinétiques développées (évolution de la concentration de particules dans le temps) sont équivalentes à celles rapportées dans la littérature (par exemple Pandya et Spielman, 1981 ; Narsimhan et al., 1979 ; Spielman, 1978).

En considérant l'évolution de la distribution de taille comme l'évolution de la taille d'une particule qui est sous l'influence d'autres particules à travers des interactions de type champ – moyen, cette approche offre une nouvelle vision de la physique impliquée et constitue une nouvelle méthode très efficace pour résoudre numériquement les équations cinétiques.

La nouvelle formulation permet de représenter adéquatement le processus réel de dispersion. Les données expérimentales présentent une bonne corrélation avec les prédictions du modèle. Ceci a été observé aussi bien dans un mélangeur interne que dans une extrudeuse baxis.

Les paramètres de rupture – agglomération ont été évalués à partir de cassure d'agglomérats dans une géométrie bien définie (écoulement simple). Pour ce faire, des mélanges PP/CaCO₃ avec une concentration de 20% de charge préparés par extrusion baxis et avec une mauvaise dispersion ont été extrudés à travers de filières capillaires à des taux de cisaillements variant entre 100 et 3180 s⁻¹. Les paramètres d'érosion ont été évalués avec différentes distributions de taille obtenues dans un mélangeur interne.

Nous nous sommes concentrés sur la modélisation de la dispersion de charges à l'état fondu de la matrice dans un mélangeur interne et dans une extrudeuse baxis. Cela a nécessité une compréhension globale des mécanismes de dispersion intervenant dans ces appareils hautement utilisés en industrie. A l'état fondu de la matrice, les mécanismes de dispersion les plus importants sont la rupture et l'érosion d'agglomérats.

Dans le mélangeur interne, seul le mécanisme d'érosion a été observé. Dans cet appareil, la diminution de la taille des particules a été très faible à des temps de mélanges assez longs. Quand le mécanisme de rupture a lieu, le changement de taille est important. Le taux de cisaillement généré dans le mélangeur est relativement faible, ce qui peut expliquer l'apparition du mécanisme d'érosion. La méthode développée par Marquez et al. (1996) a été utilisée pour évaluer le taux de cisaillement moyen dans le mélangeur. Cette dernière technique a été validée en comparant les viscosités obtenues pour l'homopolymère (PP) en cisaillement simple avec celles obtenues dans le mélangeur interne. Un bon accord entre les deux systèmes a été observé. La méthode développée par Marquez et al. (1996) semble être une bonne technique pour évaluer le cisaillement moyen généré dans le mélangeur où l'écoulement est complexe.

Concernant la dispersion dans l'extrudeuse baxis, nous avons constaté que lorsque l'introduction de la charge se fait en tête de la machine, une agglomération importante de la poudre a lieu dans les premiers éléments (avant la fusion du polymère). L'agglomération devient plus importante lorsque des éléments malaxeurs sont placés très près de la tête de l'extrudeuse. Cependant la simulation des paramètres de l'écoulement n'est pas possible dans la zone de transport solide ce qui empêche de modéliser l'étape de la macro – agglomération de la poudre. La simulation de la dispersion ne se fait qu'à l'état fondu de la matrice. Une agglomération importante de la poudre peut avoir lieu à l'état fondu de la matrice, mais pour de très fortes pressions d'extrusion. Par exemple, quand une filière capillaire de très faible diamètre est placée en sortie de l'extrudeuse (création d'une très forte pression dans l'aval de la machine), une compaction de la charge se produit. À des pressions normales d'extrusion, comme celles utilisés dans ce travail pour la modélisation de la dispersion le long de l'extrudeuse baxis, une grosse agglomération à l'état fondu de la matrice peut être négligée. Le polymère fondu peut agir comme un isolant diminuant les interactions entre les particules. Les mécanismes d'érosion et rupture ont été observés à l'état fondu de la matrice. Ces mécanismes ont lieu simultanément. Dans les éléments de transport de l'extrudeuse, la rupture a été observée

(taux de cisaillement équivalent à 160s^{-1}) ce qui coïncide avec des expériences ramenées dans les filières capillaires où le mécanisme de rupture a été observé pour des cisaillements supérieurs à 160 s^{-1} . La rupture est plus importante dans les éléments malaxeurs. Le mécanisme qui prédomine dans la filière de l'extrudeuse est le mécanisme d'érosion, en raison des faibles cisaillements observés à cet endroit. Des paramètres évalués dans les écoulements simples et dans le mélangeur interne peuvent représenter raisonnablement le processus de dispersion le long l'extrudeuse baxis où l'écoulement est complexe.

8.2 Recommandations

Les extrudeuses baxis possèdent de nombreux avantages sur les extrudeuses monovis. Cependant, les observations réalisées au cours de cette thèse révèlent que pour la mise en forme de polymères chargés, les extrudeuses monovis avec éléments de mélange spéciaux pourraient donner des performances similaires à celles des extrudeuses baxis, dans le cas où la charge est introduite au milieu de l'extrudeuse. Le principal avantage de cette méthode réside dans le coût d'achat d'une extrudeuse monovis. Cependant, il convient de prendre en considération le fait que le débit de production d'une extrudeuse monovis est généralement plus inférieur à celui d'une extrudeuse baxis.

Comme mentionné précédemment, la phase β de PP a été observée en concentrations importantes sans utilisation d'agents de nucléation rapportés dans la littérature. Les mécanismes de formation de cette phase ont été bien compris. En plus d'induire des fines dispersions avec l'utilisation d'éléments Maddock de mélange, il serait intéressant d'utiliser des agents de nucléation spécifiques à la phase β afin de maximiser la formation de cette structure. Les performances mécaniques de ces composites devraient également être évaluées.

Les avantages du nouveau modèle de dispersion proposé (rupture + érosion) ont également été présentés. Une nouvelle méthode très efficace permettant de réaliser un bilan de populations a été développée. Il serait intéressant d'introduire un terme de macro – agglomération ou coalescence. La formulation obtenue pourrait être appliquée dans des systèmes avec turbulence (systèmes avec agitation) où l'érosion, la rupture, la macro – agglomération ou la floculation d'agglomérats ont lieu simultanément. Une telle formulation pourrait également être utilisée pour décrire la dispersion de gouttelettes dans des systèmes agités, ou dans le domaine de mélanges de polymères (systèmes sans turbulence) où la rupture et la coalescence sont les mécanismes présentés.

RÉFÉRENCES

ADAMS M.J. , B. EDMONDSON., Tribology in Particulate Technology, eds. Briscoe, B.J., Adams, M.J., Adam Hilger, Bristol, (1987) 154.

ANDERSEN P.G., Mixing and Compounding of Polymers, I. MANAS-ZLOCZOWER and Z. TADMOR. New-York, Hanser publications: 679-705 (1994).

ADDINCK, E.J. and J. BEINTEMA, *Polymer*, **2**, 185 (1961)

AGASSANT J.-F., P. AVENAS et al. L'extrusion bivio. La mise en forme des matières plastiques. Paris, Technique & Documentation Lavoisier, (1996).

BALACHANDRAN W., in Tribology in Particulate Technology, eds. Briscoe, B.J., Adams, M.J., Adam Hilger, Bristol, (1987) 135.

BALDYGA J. and W. PODGORSKA, "Drop Break-up in Intermittent Turbulence: Maximum Stable and Transient Sizes of Drops", *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 456-470 (1998).

BERZIN F., B. Vergnes, P.G. Lafleur., and M. Grmela, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 473 (2002).

BINSBERGEN F.L. and B.G.M. DELANGE, *Polymer*, **9**, 23 (1968)

BOHIN F, I. MANAS-ZLOCZOWER and D.L. FEKE, "Kinetics of Dispersion for Sparse Agglomerates in Simple Shear Flows: Application to Silica Agglomerates in Silicone Polymers", *Chem. Eng. Sci.* **51**, 5193-5204 (1996a).

BOHIN F, I. MANAS-ZLOCZOWER and D.L. FEKE, "Analysis of power requirements and dispersion quality in batch compounding using a dispersion model for single agglomerates", *Rubber Chem. Tech*, **69**, 1 (1996).

BOLEN W. R and R.E. COLWELL, "Intensive Mixing", *Soc. Plastics Eng. J.* **14**(8), 24-28 (1958).

BOLTZMANN L., in *Wissenschaftlichen Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*, Chelsea, New York, (1968).

BORIES M. "Influence des conditions opératoires d'extrusion sur la dispersion de carbonate de calcium dans une matrice de polypropylène". Thèse de Maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada (1998).

BRUCKNER S and S.V. MEILLE, *Nature*, **340**, 455 (1989).

CAHN J.W., "On Spinodal Decomposition", *Acta Metal.* **9**, 795-801(1961).

CARNEIRO O.S., J.A COVAS, and B. VERGNES , "Experimental and Theoretical Study of Twin-Screw Extrusion of Polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1419-1430 (2000).

CORAN A.Y. and J.B. DONNET, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 973 (1992).

CRISMAN J.M., *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 389 (1969).

DELAMARE L. "Évolutions morphologiques d'un mélange de polymères incompatibles dans une extrudeuse corotative", Thèse de Doctorat, École des Mines de Paris (1995).

DIZON E.S., "Processing in an Internal Mixer as Affected by Carbon Black Properties", *Rubber Chem. Technol.* **49**, 12-27 (1976).

DRAGAUN H., H. HUBENY, and H. MUSCHIK, "Shear-Induced β -Form Crystallization in Isotactic Polypropylene", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1779 (1977).

ESS J.W., "Characterization of dispersive and distributive mixing in a co-rotating twin-screw compounding extruder", Ph. D Thesis, Brunel University, United Kingdom (1989).

FRANZHEIM O., M. STEPHAN, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 2591 (1997).

FORD W.F, J.E CALLAN, and W.M. HESS, *Rubber Age* **92**, 738 (1963)

FRIEDLANDER S.K., "Smoke, Dust and Haze" John Wiley, N.Y. (1977).

FUJIYAMA M, "Crystal Orientation in Injection Moldings of Flaky Filler-Filled Polypropylenes", *Int. Polym. Processsing*, **8**, 84-96 (1992).

FUNT J.M, "Rubber Mixing", RAPRA Publications, Shawburry, U.K., 1977.

GENDRON R. and D. BINET, "State of dispersion-polypropylene filled with calcium carbonate". *SPE ANTEC Tech. Papers*, Toronto, 243-247 (1997).

GONZALEZ J., M. ICHAZO, et al., "Mechanical behavior of PP/HDPE/EPR blends with calcium carbonate" *SPE ANTEC Tech. Papers* (1998).

GORBAN A.N., Equilibrium encircling. Equations of chemical kinetics and their thermodynamic analysis (Novosibirsk, Nauka, 1984) [in Russian]

GRMELA M., "Complex fluids subjected to external influences", *J.Non-Newtonian Fluid Mech.* **96**, 221-254 (2001)

GRMELA M., "Particle and Bracket Formulations of Kinetic Equations", *Contemp. Math.* **28**, 125-132 (1984)

GRMELA M., "Weakly nonlocal hydrodynamics", *Phys. Rev. E* **47**, 351-365 (1993).

GRMELA M., "Thermodynamics of driven systems", *Phys.Rev. E* **48**, 919-929(1993)

GRMELA M., P.G. LAFLEUR and T. LOZANO, "Particle Size Distribution : Chemical-Kinetics and Particle Formulation of Kinetic Equations", Submitted to *J. Chem. Phys.*, (2002).

HESS W.M "Characterization of dispersions" *Rubber Chem. Tech.*, **64**: 386-449 (1991).

HORNSBY P.R., in *Particulate-Filled Polymer Composites*, R. Rotheron, Longman Sci. Techn., **5**, 165-205(1995)

HUTLEY T.J. and M.W. DARLINGTON, "Impact strength-d.s.c correlation in mineral-filled polypropylene", *Polym. Commun.*, **25**, 226-228 (1984).

IRVING J.H. and J.G.KIRKWOOD, *J.Chem.Phys.*, **18**, 817 (1950)

JACOBY P, B.H. BERSTED, W.J. KISSEL and C.E. SMITH, "Studies on the β -Crystalline form of Isotactic Polypropylene", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 461-491 (1986).

JINGJIANG L., W. XIUFEN and G. QIPENG, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2829-2835 (1990).

KAO S.V and S.G. MASON, "Dispersion of Particles by Shear", *Nature*, **253**, 619-621 (1975).

KARDOS J. L., J.L. CHRISTIANSEN and E. BAER, *J. Polym. Sci. (A-2)*, **4**, 777 (1966).

KEITH, H.D., F.J. PADDEN, N.M. WALTER and M.W. WYCOFF, "Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene", *J. Appl. Phys.*, **30**, 1485-1488 (1959).

LANDAU L.D., "Collected Papers" edited by D. ter Haar, Pergamon, Oxford (1965)

LEE Y-J., I. MANAS-ZLOCZOWER and D.L. FEKE "Analysis of titanium dioxide agglomerate dispersion in linear low density polyethylene and resulting properties of compounds" *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1037-1045 (1995).

LEE Y-J., I. MANAS-ZLOCZOWER and D.L. FEKE "Dispersion of titanium dioxide agglomerates in viscous media", *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 3363-3372 (1993).

LEUGERING H.J, *Makromol. Chem.*, **109**, 204 (1967)

LOVINGER A.J, J.O. CHUA, C.C. GRYTE, "Studies on the α and β Forms of Isotactic Polypropylene by Crystallization in a Temperature Gradient", *J. Polym. Sci., Phys. Edn.*, **15**, 641-656 (1977).

LOZANO T., P.G LAFLEUR, M. GRMELA; "Effect of Filler Dispersion on Polypropylene Morphology"; Submitted to *Polym. Eng. Sci.*, (2002a)

LOZANO T., P.G LAFLEUR, M. GRMELA; "Modeling Fillers Dispersion along a Twin-Screw Extruder"; Submitted to Int. Polym. Process. (2002b)

LOZANO T., P.G LAFLEUR, M. GRMELA; "A Chemical Model for the Dispersion of Fillers in a Polymeric Matrix "Submitted to Can. J. Chem. Eng., (2002c).

MACK M.H "Compounding of highly filled polyolefins", *Plastics Engineering*, **53**,33-35 (1997).

MACK M.H. "Split-feed compounding of highly filled polymers", *Plastics Engineering*, **8**, 31-36 (1990).

MARQUEZ A., J. QUIJANO, and M. GAULIN, "A calibration Technique to Evaluate the Power-Law Parameters of Polymer Melts Using a Torque-Rheometer", *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2556-2563 (1996).

MCGENITY P.M, J.J. HOOPER, C.D. PAYNTER, A.M. RILEY, C. NUTBEEM, N.J. ELTON and J.M. ADAMS, "Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength", *Polymer*, **33**, 5215-5223 (1992).

MCKELVEY J.M, "Polymer Processing", J. Wiley and Sons, New York, Ch. 12,p 326 (1962).

MEILLE S.V., S. BRUCKNER and W. PORZIO, *Macromolecules*, **23**, 4114 (1990)

MORISHITA, M., Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ. Ser. E. Biol., **2**, 215 (1959)

MORROW D.R and B.A NEWMAN, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4944 (1968)

MURPHY M.W, K. THOMAS, M.J. BEVIS, "Relationships between injection moulding conditions, micromorphology and impact properties of polypropylene: I. A typical commercial grade", *Plast. Rubb. Process., Appln.*, **9**, 3-16 (1988)

NARSIMHAN G., J.P GUPTA and D. RAMKRISHNA, "A Model for Transitional Breakage Probability of Droplets in Agitated Lean Liquid-Liquid Dispersions", *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 257-265 (1979).

NARSIMHAN G., D. RAMKRISHNA and J.P. GUPTA, "Analysis of Drop Size Distributions in Lean Liquid-Liquid Dispersions", *AIChE J.* **26**, 991-1000 (1980)

NORTON D.R and A. KELLER, "The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene", *Polymer*, **26**, 704-716 (1985)

PADDEN F.J, Jr., and H.D KEITH, "Spherulitic Crystallization in Polypropylene", *J. Appl. Phys.*, **30**, 1479-1484 (1959).

PANDYA J.D., "Kinetics of Floc Breakage in Agitated Liquid Suspensions", Ph. D Thesis, University of Delaware, Newark, DE (1981).

PANDYA J.D and L.A. SPIELMAN, "Floc breakage in agitated suspensions: Theory and data processing strategy", *J. Colloid Interf. Sci.*, **90**, 517-531 (1982)

PARKER D.S., W.J. KAUFMAN and D.J. JENKINS, "Floc Breakup in Turbulent Flocculation Processes", *J. San. Eng. Div., Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs.*, **98**, SA1, 79-99 (1972).

POTENTE H. et J. FLECKE, "The Breaking Down and Agglomerating of Fillers in Polymer Melt: A Physical Model for Mathematical Description", *Journal of reinforced Plastics and Composites*, **16**, 1281-1291(1997).

POWELL R.L. and S.G. MASON, "Dispersion by Laminar Flow", *A.I.Ch.E. J.*, **28**, 286-293 (1982).

PUKÁNSZKY B and E. FEKETE, "Aggregation Tendency of Particulate Fillers: Determination and Consequences", *Polym. Polym Compos.*, **6**, 313-322 (1998)

QUIGLEY J.E., "Strength Properties of Liquid-Borne Flocculated Matter", M.S Thesis, University of Delaware, Newark, DE (1977).

RAMKRISHNA D., A.W. MAHONEY, "Population balance modeling. Promise for the future", *Chem. Eng. Sci.* **57**, 595-606 (2002).

RAMKRISHNA D., "Drop-Breakage in Agitated Liquid-Liquid Dispersions", *Chem. Eng.Sci.* **29**, 987-992 (1974).

RAMKRISHNA D., Population balances. Theory and application in particulate systems in engineering, New York, Academic Press (2000).

RANDOLPH A., M. LARSON, Theory of particulate processes; analysis and techniques of continuous crystallization, New York, N.Y, Academic Press. (1971).

RWEI S.P., I. MANAS-ZLOCZOWER and D.L. FEKE "Analysis of Dispersion of Carbon Black in Polymeric Melts and Its Effect on Compound Properties", *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 130-135 (1992).

RWEI S.P., I. MANAS-ZLOCZOWER and D.L.FEKE "Characterization of Agglomerate Dispersion by Erosion in Simple Shear Flows", *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 558-562 (1991).

RWEI S.P., I. MANAS-ZLOCZOWER and D.L.FEKE, et al. "Observation of Carbon Black Agglomerate Dispersion in Simple Shear Flows", *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 701-706 (1990).

SAMUELS, R.J. and R.Y. YEE., *J. Polym. Sci. A-2*, **10**, 385, (1972)

SEINFELD J.H., and S.N.PANDIS, "Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change", John Wiley, (1998).

SHI G. and X. ZHANG, "Effect of β -nucleator content on the crystallization and melting behaviour of β -crystalline phase polypropylene", *Thermochimica Acta*, **205**, 235-243 (1992).

SHI G., X. ZHANG, Y. CAO, and J. HONG, *Makromol. Chem.*, **194**, 269 (1993a)

SHI G. and J. ZHANG, *U.S Patent*, 5, 231, 126 (1993b).

SHI Z.H and L.A UTRACKI, "Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder, Part II: Theoretical Derivations", *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1834-1845(1992)

SHIGA S. and M. FURUTA, "Processability of EPR in an Internal Mixer (II)-Morphological Changes of Carbon Black Agglomerates During Mixing", *Rubber Chem. Technol.* **58**, 1-22 (1985).

SPIELMAN L.A., in "The Scientific Basis of Flocculation" (K.J. Ives, Ed.), Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands (1978).

STANFORD J.L. and S.R. BENTLEY, "The Tensile and Impact Properties of Polypropylene Composites Containing Chalk (Calcium Carbonate) and Wollastonite (Calcium Metasilicate) Fillers", *Filplas '89*, PRI/PBF, London (1989)

SUETSUGU Y. "State of dispersion- Mechanical properties correlation in small particle filled polymer composites", *International Polymer Processing*, **5**, 184-190 (1990).

SUMITA M et L. KARASEK "Review. Characterization of dispersion state of filler and polymer-filler interactions in rubber-carbon black composites", *Journal of Material Science*, **31**, 281-289 (1996).

SVEHLOVA V and E. POLOUCEK, "Mechanical properties of talc-filled polypropylene", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **214**, 91-99 (1994)

SZYDLOWSKY W., R. BRZOSKOWSKI et al. "Modelling flow in an intermeshing co-rotating twin screw extruder: flow in kneading discs", *International Polymer Processing*, **1**, 207-214 (1987).

TADMOR Z, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **15**, 346 (1976)

TADMOR Z. and C.G. GOGOS, "Principles of Polymer Processing", J. Wiley and Sons, New York, 11, (1979).

TAYEB J., G. DELLA VALLE, C. BARRÈS, B. VERGNES, "Simulation of Transport Phenomena in Twin-Screw Extruder in: Food Extrusion, Science and Technology, J.L. Kokini, C.-T. Ho, M.V. Karve Eds., M. Dekker, New York (1992).

TJONG S.C., J.S SHEN, and R.K.Y LI, "Mechanical Behavior of Injection Molded β -Crystalline Phase Polypropylene", *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 100-105 (1996a).

TJONG S.C., J.S. SHEN, and R.K.Y. LI, "Morphological behaviour and instrumented dart impact properties of β -crystalline-phase polypropylene", *Polymer*, **37**, 2309-2316 (1996b).

TJONG S.C., R.K.Y. LI, and T. CHEUNG, "Mechanical Behavior of CaCO_3 Particulate-Filled β -Crystalline Phase Polypropylene Composites", *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 166-172 (1997).

TZOGANAKIS C, "Reactive Extrusion of Polymers: A review", *Adv. In Polym. Technology*, **9**, 321-330 (1989).

TROTIGNON J.P, "Effect of mineral fillers in low concentration on the mechanical properties of polymeric materials, Part 1: Static and fatigue fracture of polypropylene, qualitative aspects", *Composites*, **23**, 313-325 (1992)

TURNER-JONES, A., J.M. AIZLEWOOD and D.R BECKETT, *Makromol. Chem.*, **75**, 134 (1964)

TURNER-JONES, A., and A.J. COBBOLD, *J. Polym. Sci.*, **6**, 539 (1968)

VERGNES B., G. DELLA VALLE and L. DELAMARE, "A Global Computer Software for Polymer Flows in Corotating Twin Srew Extruders" *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1781-1792 (1998).

VERGNES B., G. Souveton, M.L. Delacour., and A. Ainser., *Inter. Polym. Proc.*, **16**, 351 (2001).

WANG Y. and J-S HUANG "Single screw extrusion compounding of particulate filled thermoplastics: state of dispersion and its influence on impact properties", *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 1779-1791 (1996).

WEINBERG A.M., E.P. WIGNER, The physical theory of neutron chain reactors, The Univ. of Chicago Press, (1958).

WU M., M.Sc. Thesis, École Polytechnique de Montréal, Canada (1999).

YABLONSKII G.S., V.I. Bykov, A.N. Gorban, V.I. Elokhin, Kinetic models of catalytic reactions. Comprehensive chemical kinetics, Vol. 32 (Elsevier, Amsterdam , 1991).

YANG A.C.-M, R.D. Allen, and T.C. Reiley, "Evaluation of Particle Dispersion in Polymer Solids by Oxygen Plasma Etching", *Journal of Applied Polymer Science*, **46**, 757-762 (1992).

ANNEXE I

VALIDATION DES TECHNIQUES DE DISPERSION

AI. 1 Introduction

À cause du manque apparent de techniques quantitatives pour caractériser l'état de dispersion, il nous a fallu dans un premier temps développer une méthode de caractérisation représentant le plus fidèlement possible l'état de dispersion. Dans cet appendice, une critique des techniques de dispersion utilisées dans la littérature ainsi que leur validation est présentée. Nous allons comparer quantitativement la dispersion des échantillons obtenus par différentes techniques en utilisant l'indice de Suetsugu, pour montrer que certaines techniques sont équivalentes. Pour cette validation, un même mélange ayant une mauvaise dispersion (50% en poids de CaCO_3) a été analysé par différentes techniques. Nous avons choisi de quantifier la dispersion avec les techniques de microtomie et de polissage.

Parmi les méthodes testées on retrouve:

- Observation d'un film polymère-charge minérale préparé par le procédé d'extrusion-soufflage avec un microscope optique à transmission (Bories 1998).
- Observation d'un film mince de polymère-charge minérale préparé par moulage par injection à l'aide d'un microscope optique à transmission (Svehlova et Poloucek; 1994).
- Traitement plasma à oxygène de surfaces (Yang et al., 1992)
- Observation d'un échantillon microtomé par microscopie électronique à balayage (MEB), (Suetsugu; 1990).
- Observation d'une surface polie de polymère-charge minérale avec un microscope à réflexion ou par MEB (technique utilisée en métallographie, Ess (1989)).

AI.2 Description des techniques utilisées

AI.2.1 Film gonflé

La technique du film gonflé est relativement rapide et pratique. Dans cette technique, des granulés contenant une forte concentration de charges sont mélangés manuellement avec des granulés de polymère vierge afin d'obtenir une concentration de 5% en charge. Ce mélange est ensuite introduit en tête de l'extrudeuse monovis. Le film obtenu par soufflage est observé par MO à faible grossissement (40X). Cette méthode repose sur l'hypothèse qu'au cours de la mise en forme (extrusion-soufflage), l'état de dispersion n'est pas modifié pour les films contenant une faible concentration de charges (5% de CaCO_3). Cela signifie que les contraintes de cisaillement subies par le mélange dans la monovis ne sont pas suffisamment élevées pour briser les agglomérats. Or nous avons pu constater que l'état de dispersion est modifié lorsque la dilution de charges est faite. Nous avons observé une importante différence dans l'état de dispersion entre les granulés concentrés en charges en tête de l'extrudeuse et dans les films préparés contenant une faible concentration de charges (5% de CaCO_3). Pour des films contenant 50% en charges (granulés non dilués en tête de l'extrudeuse), nous avons observé que la dispersion dans les granulés en tête de l'extrudeuse et dans les films gonflés était très similaire. Avec ces résultats, on peut constater que dans le système dilué, les interactions entre les particules peuvent être moins importantes et le mouillage global sur les particules est plus grand ce qui facilite la rupture d'agglomérats. En revanche, dans le système concentré (50% de CaCO_3), le mouillage est moins important ce qui empêche le bris de particules. L'analyse de la dispersion sur des films concentrés demande d'importantes quantités de matériau.

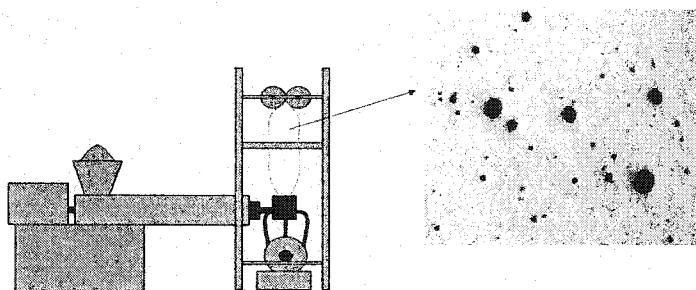


Figure AI.1. Procédé pour la préparation de films gonflés et un exemple d'image obtenue du film par MO à transmission.

AI.2.2 Film préparé par moulage par injection

Nous avons préparé un film mince (autour de 50 μm) de polymère-charge minérale par compression à l'aide d'une presse hydraulique. La dispersion a été analysée par microscopie optique à transmission. Avec cette technique, la préparation du film est rapide et le contraste entre les phases est satisfaisant si l'épaisseur des films est faible. Cependant, lors de la préparation des films (compression des granulés) les agglomérats plus larges que l'épaisseur du film peuvent être écrasés. Les agglomérats semblent alors plus grands (voir Figure AI.2), ce qui empêche de quantifier l'état réel de dispersion. L'avantage de cette méthode de préparation est de permettre l'observation de sphérolites sous lumière polarisée (Figure AI.3).

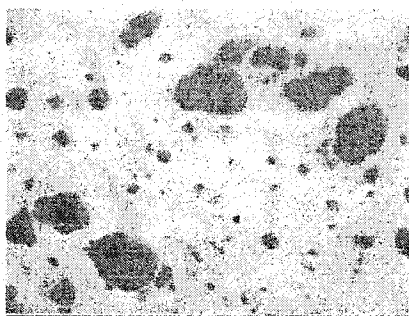


Figure AI.2. Image obtenue par MO à transmission d'un film préparé par compression contenant 50% de charges.

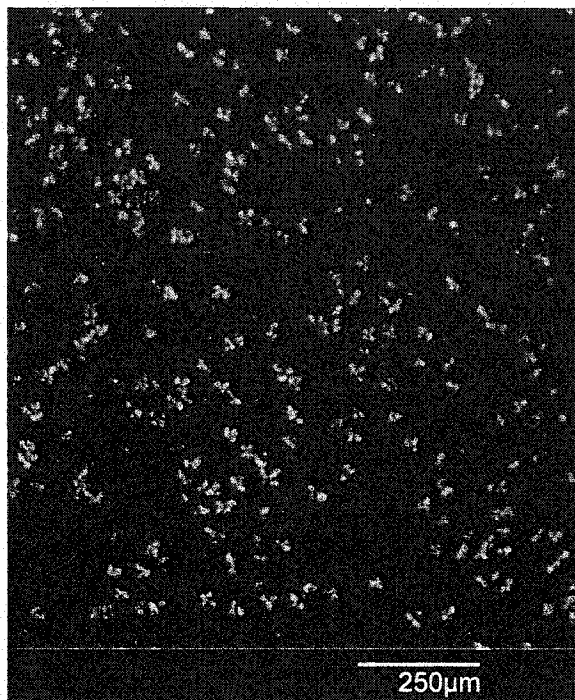


Figure AI.3. Image obtenue par MO avec lumière polarisée d'un film contenant une faible concentration de charges préparé par compression

AI.2.3 Gravure plasma

Nous avons pu constater que la technique de gravure plasma est délicate. Le temps d'attaque sur des granulés du polymère chargé est un facteur très important lors de la révélation de la morphologie des échantillons. Des temps très longs de gravure conduisent à une désintégration d'agglomérats. Par exemple, la Figure AI.4a représente un agglomérat complet de CaCO_3 pour un temps de gravure plasma oxygène de 7 minutes, tandis que dans la Figure AI.4b montre un agglomérat désintégré pour un temps de gravure de 15 minutes.

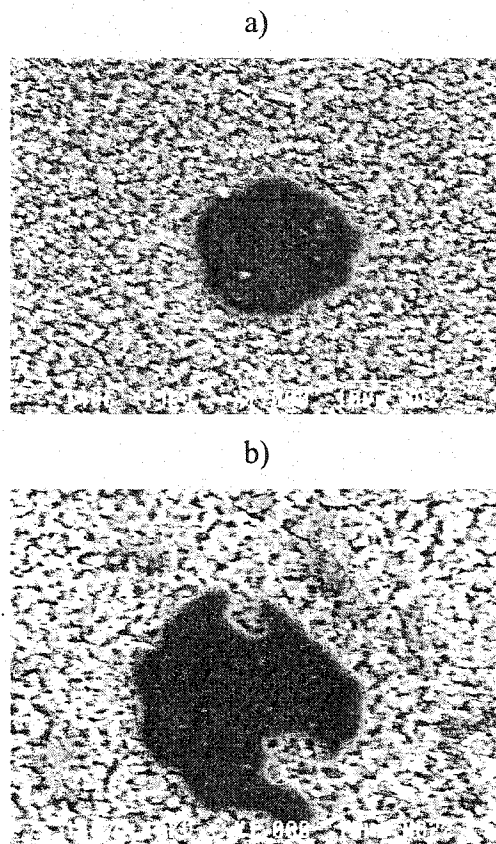


Figure AI.4. Surfaces de PP/CaCO₃ (50% en poids de charges) préparé par traitement plasma-oxygène a) 7 minutes de gravure, b) 15 minutes de gravure.

De plus, nous avons observé une accumulation de petits agglomérats et de particules primaires sur les surfaces des échantillons. Pendant la gravure, à chaque fois que des fines couches de polymère sont enlevées, les particules de charges qui tombent à des plans plus profonds sont celles qui semblent avoir une concentration plus grande de charges sur la surface observée. Par exemple, la Figure AI.5 montre une grande concentration de particules pour un mélange PP/CaCO₃ contenant 7.5 % de charges. Des observations du même mélange (7.5% en CaCO₃) par d'autres techniques ont montré des surfaces moins concentrées en particules.

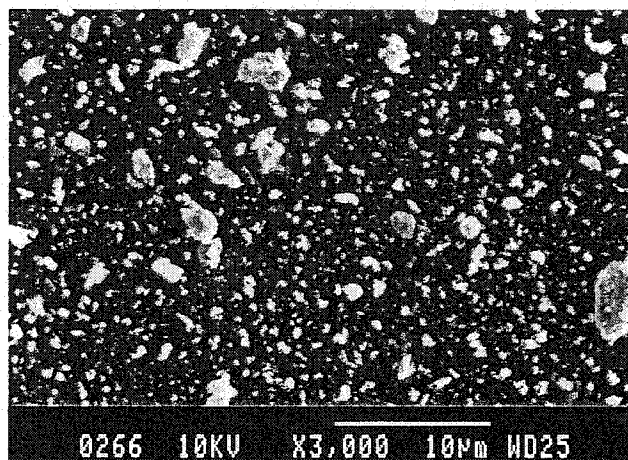


Figure AI.5. Surface d'un échantillon contenant 7.5% de CaCO_3 préparé par traitement plasma (7 minutes de gravure).

AI.2.4 Microtomie

Comme mentionné précédemment, cette technique nécessite beaucoup de temps pour la préparation des échantillons. Pour cette technique, des couches très minces (9-12μm) sont enlevées à de très faibles températures sur la section transversale des granulés. Puis, une surface très lisse est obtenue. Une couche or-palladium est déposée sur les granules et ceux-ci sont observés par MEB. La résolution des particules obtenue avec cette technique est très bonne. Cependant une analyse correcte de l'état de dispersion d'un échantillon cryo-sectionné requiert l'analyse de plusieurs échantillons. Ceci nécessite un temps de préparation relativement long. De plus, avec cette technique il est très difficile d'obtenir des grandes surfaces d'analyse. La Figure AI.6 montre un échantillon complet microtomé à des faibles agrandissements. Dans des mélanges avec une très mauvaise dispersion, l'analyse était difficile, en raison de nombreux trous sur les images.

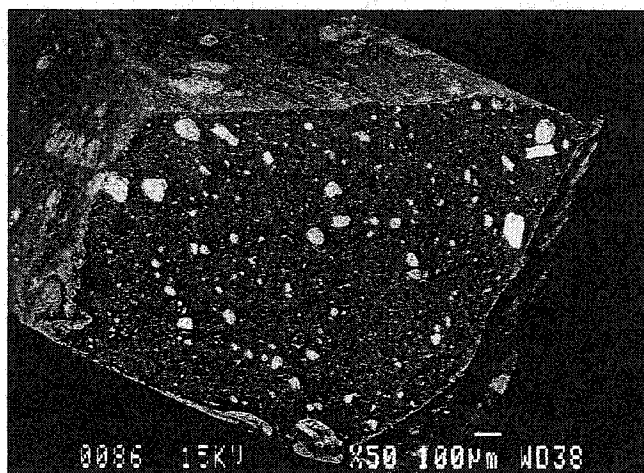
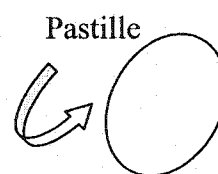
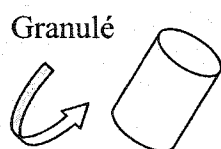


Figure AI.6. Image obtenue d'un échantillon microtomé par MEB.

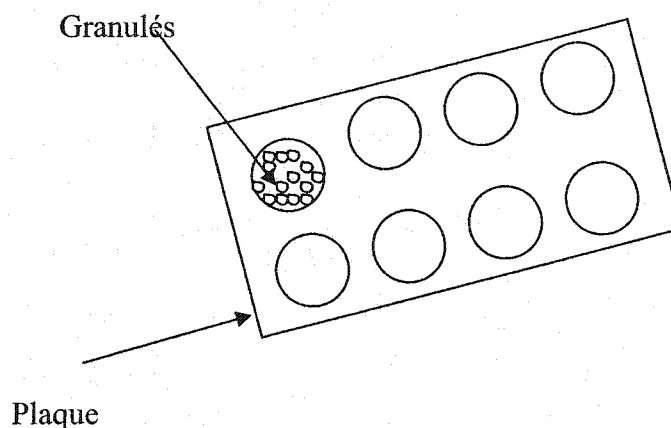
AI.2.5 Polissage mécanique/abrasif

Nous avons également choisi d'observer une surface polie du mélange PP/CaCO₃ sous un microscope optique à réflexion or par MEB (technique développée par Ess; 1989). Pour cette technique, la dispersion a été analysée soit sur des blocs de polissage contenant les granulés, soit sur les pastilles (25 mm de diamètre et 3mm d'épaisseur).



AI.2.5.1 Préparation des pastilles

1.- Les granulés sont placés sur une plaque métallique en cuivre (moule).



2. Le moule est placé entre deux plaques en acier enrobées par une feuille d'aluminium.

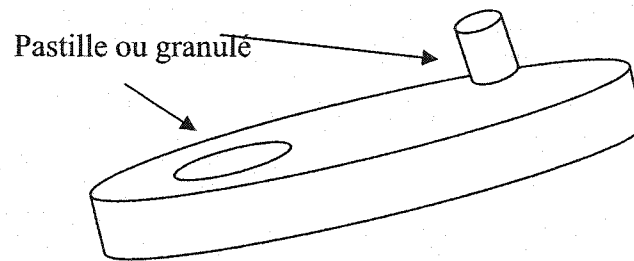
3.- Les plaques ainsi que le moule sont chauffés à une température de 200°C pendant 6-7 minutes. Puis une faible pression est exercée pendant quelques secondes.

4. Les plaques sont refroidies pendant 6-7 minutes dans une autre presse.

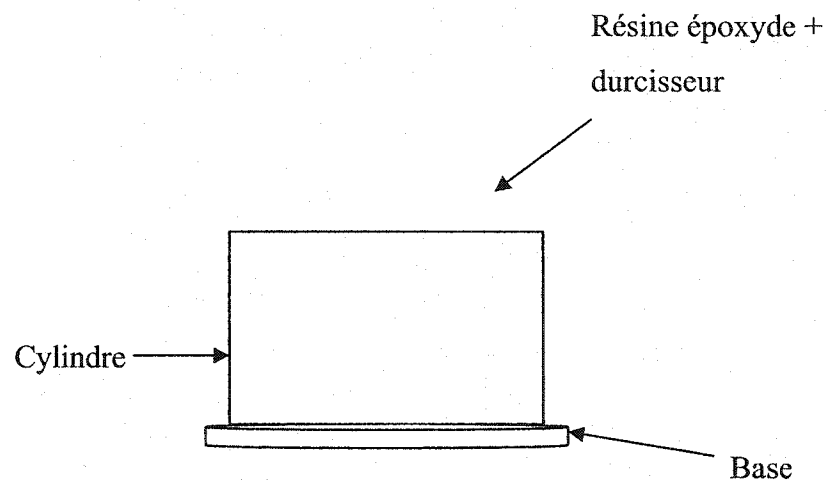
AI.2.5.2 Préparation des blocs de polissage

La préparation des blocs de polissage est identique pour les granulés et pour les pastilles.

1.- Les granulés ou les pastilles sont placés sur la base d'un moule en plastique



2.- Le cylindre du moule est placé sur sa base, puis de la résine époxyde et du durcisseur sont ajoutés.



AI.2.5.3 Polissage

Une fois les blocs de polissage préparés, des papiers abrasifs 240, 600 et 2000 (Buchler) sont utilisés pour enlever finement quelques microns de l'échantillon. À ce terme, les particules sont déjà bien définies. Pour des matériaux peu concentrés en charges minérales, de l'eau froide a été utilisée lors du polissage avec des papiers abrasifs. On a pu constater que des mélanges avec une faible concentration étaient très mous, ce qui a amené à déformer la matrice polymère quand le polissage était fait à l'eau chaude. Le polissage de finition a été fait en utilisant une suspension de pâte à diamant avec des

particules de 1 et 9 μm respectivement. Cette méthode nous a permis de préparer facilement les échantillons. Nous avons pu obtenir une grande surface d'analyse ainsi qu'une très bonne visualisation des particules.

Le polissage des surfaces est aussi une méthode très versatile. Les échantillons peuvent être observés soit par MO en mode de réflexion à des faibles agrandissements, soit par MEB (faibles et grands agrandissements). L'analyse de la dispersion à des faibles agrandissements avec les deux types de microscopes a été similaire. Dans plusieurs cas, la microscopie optique a été utilisée en raison de sa rapidité de mise en œuvre.

L'analyse de la dispersion sur des pastilles polies est plus facile que sur des granulés polis. Dans les pastilles, beaucoup moins d'imperfections et de trous sont trouvés, ce qui rend l'analyse d'images et les calculs de l'indice de dispersion plus rapides. Les indices de dispersion des pastilles et des granulés polis sont identiques (0.5 vs. 0.48), ce qui montre que l'influence du pressage sur la dispersion lors la préparation est négligeable. Nous avons donc opté pour quantifier la dispersion sur des pastilles. Rappelons que Ess (1989) avait supposé qu'une faible pression exercée sur les granulés lors de la préparation des pastilles n'influencait pas l'état de dispersion.

AL3 Quantification de la dispersion

La dispersion n'a pas été quantifiée par les techniques de gravure plasma et du film obtenu par moulage par compression en raison de la forte modification de la taille des particules lors de la préparation des échantillons.

Nous avons constaté que les techniques de polissage mécanique de pastilles et de granulés ainsi que la microtomie de granulés sont équivalentes. Les indices de dispersion de Suetsugu sont presque identiques (0.4, vs 0.48, vs 0.5). Gendron et Binet (1997) indiquent que l'état de dispersion peut être très différent pour des écarts d'indices de Suetsugu supérieures à 0.1.

Nous avons choisie le polissage de surfaces (pastilles de polymère chargé) dans cette thèse pour la quantification de la dispersion en raison de la préparation plus rapide des échantillons et de la surface d'observation plus grande par rapport à la technique de microtomie.

ANNEXE II

Programme en MatLab pour le nouveau modèle

Le programme global représentant la nouvelle formulation consiste en 4 fichiers. Ayant ces derniers dans le répertoire de travail (Current Directory) il faut simplement taper runner_model dans la fenêtre de commandes pour faire fonctionner le programme.

AII.1 Fichier no. 1(runner_model.m)

```
global velem d0 n0 v0 f total dvidtI tspan ke k1 k2 k3 m
%tspan=[0 320];
total = 1;
tspan=(0:.05:10)';

n0=[50000 387.7320893 177.7145373 80.07465717 36.47678822 18.38397512
10.64334615 6.996415055 5.075296578]';% initial counts of particles
taken of the internal mixer mixer experim. (150 rpm, 3 minutes of
mixing)with regresion
delem=1;
d0=[delem 15:10:85]';% diameter of particles at time t0
v0=d0.^3*pi/6;% volume of particles at time t0
velem=delem^3*pi/6;

f=n0.*v0*2./(pi*d0.^2);

%parameters

ke=0.0053/60;
k1=.00079;
k2=0;
k3=.4;
m=.35;
```

```
%*****
%*****
%solve system here
%*****
%*****
```

```
[t,v]=rk4('model',tspan,v0);
```

```
plot(t,v)
```

AII.2 Fichier no.2(model.m)

```
function dvidt=model(t,v,ff)
global velem d0 n0 v0 total f dvidtI dvidtIP1 tspan ke k1 k2 k3 m
% variables used
% input
% t is the time (scalar in s)
% v is a column vector containing the various diameters ( $\mu\text{m}$ ) at
time t
% velem is the volume of the primary particle
% f is a column vector corresponding to particule density
% ke is the constant of erosion (in  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
% k1 is a splitting constant (in  $\text{s}^{-1}$ )
% k2 is a splitting constant
% k3 is a splitting constant
% m is a splitting constant

n=n0;
%n(1)=(sum(n0.*v0)-(sum(n0(2:end).*v(2:end))))/velem;
%d=(6*v/pi).^(1/3);

%f(1)=n(1)*v0(1)*2/(pi*d(1)^2);

vexp=[1767.15 8181.25 22449.35 47713.05 87113.95 143793.65
261562.0616]';% used volumes from experimetal data using internal mixer
(dispersion obtained using 150rpm and 7 minutes of mixing)
```

```

fexp=[1802.706817 1369.515044 847.6718395 478.1276164 280.3833334
182.6756699 119.2047265]';%concentration f form experimetal data using
internal mixer (dispersion obtained using 150rpm and 7 minutes of
mixing)

plot(v,ff,'bo-', vexp, fexp,'r-*')

axis([0 5e+5 0 5000]);
pause
%pause (0.00000001)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% programation of the erosion term(erosion submodel)

dVdt=-1.8611.*ke.*(v.^(4/3));
w=v';
v2=v*(w./w);
w2=(v./v)*w;
f2=(v./v)*ff';
dVdt2=(v./v)*dVdt';

yinti=f2.*dVdt2./w2; % function to be integrated over irregular steps
delta v

dinti=zeros(size(yinti));
dinti(:,2:end)=(w2(:,2:end)-w2(:,1:end-1)).*(yinti(:,2:end)+yinti(:,1:end-1))/2;

% integration of yinti between v0 and v
inti=sum(tril(ones(length(yinti))).*dinti,2);
%dvidt=(dVdt)+(1*inti./ff); %erosion

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
% programation of the rupture term(break-up submodel)

```



```

% variation of the concentration of f
if total > 1
    f=f.*(dvidtI./dvidt);
    factor=dvidtI./dvidt;
    dvidtI = dvidt;
else
    dvidtI = dvidt;
end
total = total + 1;

dvidt(1)=0;
v
t

```

AII.3 Fichier no. 3 (phi_v_w_n.m)

```

function phi3=phi_v_w_n(v3,w3,eta3,fw3,velem,k1,k2,k3,m);

% variables used
% input
%   v3      is a 3D matrix containing the various volumes for
calculation
%   w3      is a 3D matrix containing the various volumes for
integration
%   eta3     is a 3D matrix containing the various nu values for
integration
%   fw3     is a column vector corresponding to the various volumetric
fractions for integration
%   velem   is the elementary volume corresponding to the volume of the
smallest fragment possible
%   k1      is a splitting constant (in s-1)
%   k2      is a splitting constant
%   k3      is a splitting constant
%   m       is a splitting constant
%   p       is a splitting constant

```

```

% q      is a splitting constant
% output
% phi3 is a 3D matrix containing the phi values for integration
p=0;
q=0;
v_nw=v3-eta3.*w3;
vpnw=v3+(1-eta3).*w3;

term0=vpnw./(2+k2*(vpnw/velem).^p);

term1=k1./(k3*(2*pi)^0.5);

term2=v_nw./(term0.^2);

term3=(vpnw/velem).^(m-q);

num4=-(v_nw-term0).^2;
den4=2*((k3*term0).*((vpnw/velem).^q)).^2;
term4=exp(num4./den4);
phi3=term1.*term2.*term3.*term4.*fw3;

```

AII.4 Fichier no.4 (rk4.m)

```

function [t,y]=rk4(fun,tspan,y0)
global f total
% Integration par la methode de Runge-Kutta
% function [t,y]=rk4(fun,tspan,y0)
%
% fun est le nom de la fonction qui contient les dérivées de y en
fonction de t
% tspan contient tous les t pour lesquels et seulement pour lesquels la
fonction est évaluée (colonne)
% y0 contient les valeurs initiales de la variable y (colonne)

fi=f;
dtspan=tspan(2:end)-tspan(1:end-1);

```

```
y(1,:)=y0';

for ii=1:length(dtspan)
    t=tspan(ii);
    dt=dtspan(ii);
    fi=f;
    k1=feval(fun,t,(y(ii,:))',fi);
    fi=f;
    k2=feval(fun,t+dt/2,(y(ii,:)+dt/2*k1')',fi);
    fi=f;
    k3=feval(fun,t+dt/2,(y(ii,:)+dt/2*k2')',fi);
    fi=f;
    k4=feval(fun,t+dt,(y(ii,:)+dt*k3')',fi);
    y(ii+1,:)=y(ii,:)+(dt/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)';

end
t=tspan';
```

ANNEXE III

LE LOGICIEL LUDOVIC

AIII.1 Introduction

Le logiciel Ludovic (Logiciel pour l'Utilisation des Doubles Vis Corotatives) a été développé par le CEMEF, à partir d'études consacrées à la cuisson-extrusion des biomatériaux (Tayeb et al., 1992; Delamare, 1995).

Le logiciel Ludovic constitue une approche simplifiée mais globale du procédé d'extrusion bavis, faisant appel à une méthode de tranches 1D permettant de calculer les valeurs moyennes le long des vis de paramètres tels que la température, la pression, le temps de séjour, le taux de remplissage, le cisaillement ou la viscosité. Ce logiciel est organisé en modules. Chaque module correspondant à un type particulier d'élément de vis : pas direct rempli (sous pression), pas direct non rempli (sans pression), pas inverse et éléments malaxeurs.

AIII.2 Principe général

Le calcul est limité à l'état fondu, ce qui nécessite des hypothèses sur la localisation et le mode de fusion. On suppose que la fusion a lieu au niveau du premier élément restrictif rencontré le long du profil de la vis. La fusion est supposée instantanée et on fait l'hypothèse qu'au point où la pression commence à croître, en amont de cet élément, la température du produit est égale à la température de fusion ou de transition vitreuse pour un produit amorphe.

AIII.3 Calcul du taux de cisaillement

En première approximation, Ludovic calcule le taux de cisaillement à partir de la relation suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{\text{vitesse du fourreau}}{\text{profondeur du chenal}} \quad (\text{AIII.1})$$

Ensuite, $\bar{\dot{\gamma}}$ (moyen) est évalué en tenant compte des champs de vitesse, ce qui permet une estimation plus précise de la viscosité. Par exemple, pour une loi puissance (paramètres m et n), on a :

$$\eta = m \bar{\dot{\gamma}}^n \quad (\text{AIII.2})$$

$$\bar{\dot{\gamma}} = \frac{2}{R_e^2 - R_i^2} \int_{R_i}^{R_e} r \left[\left(\frac{dv}{dr} - \frac{v}{r} \right)^2 + \left(\frac{dw}{dr} \right)^2 \right]^{1/2} dr \quad (\text{AIII.3})$$

Une itération est faite sur la viscosité après le calcul du taux de cisaillement moyen, de manière à faire converger le calcul des champs de vitesse. Cette procédure permet l'utilisation de n'importe quel type de loi de viscosité (loi de puissance, Carreau, Carreau-Yasada, etc.) sans pour autant modifier les équations de départ.

Les champs de vitesses sont déterminés à partir des équations de Stokes. Les hypothèses utilisées pour l'obtention des champs de vitesse sont présentées dans les sections suivantes pour les différents types d'éléments de vis.

AIII.4 Hypothèses pour les éléments de transport

Ludovic analyse l'écoulement dans les éléments de transport à l'aide d'un système de coordonnées cylindriques dans lequel les sections des chenaux sont perpendiculaires aux filets de vis (figure ci-dessous). Le tableau AIII.1 résume les hypothèses de calcul émises pour modéliser le transport en phase fondue sous pression dans les chambres en C et

zones d'interpénétration, les conditions aux limites utilisées (en considérant les vis fixes et le fourreau tournant autour) ainsi que les équations de Stokes résultant des hypothèses retenues. Les pas inverses se différencient des pas directs par les conditions aux limites, le signe de la projection de la vitesse du fourreau dans le plan de l'écoulement est en effet inversé. La géométrie des chambres en C est approchée par un système de Couette avec effet de bord. La zone d'interpénétration (zone de raccord entre les chambres en C) est considérée comme une zone de perte de charge, calculée comme un écoulement de Poiseuille plan dans une géométrie équivalente.

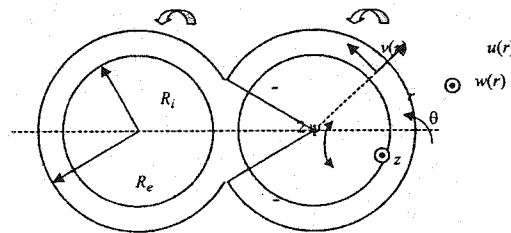


Figure AIII.1 Définition du système de coordonnées

Tableau AIII.1 Hypothèses de calcul, équations de Stokes et conditions aux limites dans le cas des éléments de vis remplis

	Chambre en C	Zone d'interpénétration
Champs de vitesse	$u(r, \theta, z) = 0$ $v(r, \theta, z) = v(r)$ $w(r, \theta, z) = w(r)$	$u(r, \theta, z) = 0$ $v(r, \theta, z) = v(r)$ $w(r, \theta, z) = 0$
Equations de Stokes	$\frac{\partial P}{\partial r} = 0$ $\frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial \theta} = r \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d(rv)}{dr} \right)$ $\frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial z} = r \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right)$	$\frac{\partial P}{\partial r} = 0$ $\frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial \theta} = r \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d(rv)}{dr} \right)$ $\frac{\partial P}{\partial z} = 0$
	Pas direct	Pas inverse
Conditions aux limites	$v(R_i) = 0$ $v(R_e) = 2\pi N R_e \cos \phi$ $w(R_i) = 0$ $w(R_e) = -2\pi N R_e \sin \phi$	$v(R_i) = 0$ $v(R_e) = -2\pi N R_e \cos \phi$ $w(R_i) = 0$ $w(R_e) = -2\pi N R_e \sin \phi$
	Pas direct et inverse	
Conditions aux limites	$v(R_i) = 0$ $v(R_e) = 0$ $w(R_i) = 0$ $w(R_e) = 0$	

AIII.5 Hypothèses pour les éléments malaxeurs

Les hypothèses pour la modélisation de l'écoulement dans les éléments malaxeurs sont récapitulées ci-dessous. L'analyse se fait dans un repère cylindrique (figure AIII.2) :

- Le malaxeur est fixe et le fourreau est en rotation;
- L'écoulement suivant z est négligé. Seules les composantes u et v de la vitesse selon le plan $r\theta$ sont prises en compte. L'application des hypothèses de la lubrification hydrodynamique permet de négliger également la composant u de la vitesse devant v et donc de considérer uniquement la composant $v(r)$ suivant θ ;
- Les effets de bord ne sont pas pris en compte (largeur infinie des malaxeurs).

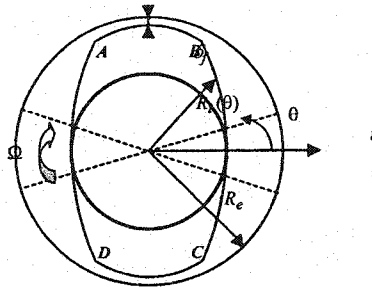


Figure AIII.2 Repère utilisé pour les malaxeurs

Seul l'écoulement circonférentiel autour du disque (équivalent à un patin hydrodynamique) est donc pris en compte. Pour un fluide newtonien isotherme, les équations de Stokes se réduisent à :

$$\frac{\partial P}{\partial r} = 0$$

$$\frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial \theta} = r \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d(rv)}{dr} \right)$$

AIII.4

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0$$

AIII.6 Calcul du temps de résidence

Pour calculer le temps de résidence moyen dans un élément de longueur L, LUDOVIC utilise l'expression suivante:

$$t_r = \frac{L}{\bar{V} \sin \phi} = \frac{2}{\cos^2 \phi} \frac{L}{NB} \quad \text{AIII.5}$$

Où $\bar{V}$ est la vitesse, ϕ l'angle fait par le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe de vis, B le pas de la vis et N la vitesse de rotation des vis.

AIII.7 Calcul de la température moyenne

L'extrusion bivi-vis est un procédé qui est fortement anisotherme. Le calcul des évolutions de température constitue donc un point important. Dans Ludovic ©, on considère une température moyenne $\bar{T}$ dans chaque sous-élément, seul choix compatible avec l'approche monodimensionnelle utilisée. Le calcul de la température dans chaque tranche est établi à partir de la résolution de l'équation de la chaleur. En tenant compte de la puissance dissipée et des échanges thermiques entre la matière, le fourreau et les vis, la différence de température entre deux éléments successifs s'écrit :

$$\rho C_p Q_{ch} \Delta \bar{T} = h_f S_f (T_f - \bar{T}) + h_v S_v (T_v - \bar{T}) + \dot{W} \quad \text{AIII.6}$$

Où C_p est la capacité calorifique, ρ est la masse volumique à l'état fondu, Q_{ch} est le débit massique, $\dot{W}$ est la puissance dissipée, h_f et h_v sont les coefficients de transfert thermique du fourreau et de la vis de températures respectives T_f et T_v , S_f et S_v sont les surfaces d'échange entre le polymère fondu, le fourreau et les vis.