

Titre: Influence des conditions opératoires d'extrusion sur la dispersion de carbonate de calcium dans une matrice de polypropylène
Title: carbonate de calcium dans une matrice de polypropylène

Auteur: Marc Bories
Author:

Date: 1998

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bories, M. (1998). Influence des conditions opératoires d'extrusion sur la dispersion de carbonate de calcium dans une matrice de polypropylène [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/8767/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8767/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Pierre Lafleur
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES D'EXTRUSION
SUR LA DISPERSION DE CARBONATE DE CALCIUM
DANS UNE MATRICE DE POLYPROPYLÈNE

MARC BORIES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
AOÛT 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

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.

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 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.

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.

0-612-37433-5

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES D'EXTRUSION
SUR LA DISPERSION DE CARBONATE DE CALCIUM
DANS UNE MATRICE DE POLYPROPYLENE

présenté par : BORIES Marc

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

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

M. LEGROS Robert, Ph.D., président

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

M. HUNEAULT Michel, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. ABDELLAH Aji, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier, en premier lieu, Monsieur Pierre Lafleur pour m'avoir accueilli au sein du CRASP dans le cadre de cette maîtrise. Je le remercie vivement pour ses nombreux conseils et son soutien tout au long de ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur Michel Huneault pour son accueil à l'Institut des Matériaux Industriels (IMI) de Boucherville, ce qui m'a permis de réaliser la partie expérimentale du projet dans les meilleures conditions possibles. Je tiens à le remercier pour sa disponibilité, ses conseils et pour la contribution scientifique qu'il a apportée à ce travail.

Je ne pourrais oublier le soutien de Robert Lemieux, technicien à l'IMI, sans qui la réalisation des essais sur les divers équipements aurait été impossible. Je le remercie pour sa disponibilité et sa bonne humeur permanentes. Je remercie également le personnel de l'IMI qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet pour leur sympathie à mon égard et pour leurs nombreux conseils. Je pense en particulier à Michel Champagne qui a participé activement au développement de la méthode de détermination de la dispersion.

Enfin, je tiens à souligner ma gratitude aux membres du CRASP pour m'avoir intégré dès mon arrivée au Québec et pour la gentillesse qu'ils ont témoignée à mon égard tout au long de mon séjour. Je voudrais remercier en particulier le technicien, Carol Painchaud, pour sa disponibilité et son attention à toute épreuve et surtout pour tout ce qu'il apporte au CRASP : sympathie, gaieté et efficacité. Je remercie également les actuels comme les anciens associés de recherche, Sébastien Tremblay, Luc Parent, Patrick Cigana et Paul-André Lavoix pour leur précieuse contribution à la réalisation de ce projet.

Enfin, ce rapport n'existerait pas sans l'aide, l'attention, le soutien et bien d'autres (sans doute les meilleurs) de Marie-Josée, ma compagne, à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

RESUMÉ

Dans le domaine des matériaux plastiques, il est courant de recourir à des charges minérales afin de diminuer non seulement le coût du produit mais aussi d'en modifier ses propriétés. La quantité et le type de charge dépendent de l'application finale du composite. L'inconvénient des charges minérales est qu'elles tendent à s'agglomérer sous l'effet des forces de cohésion (forces de Van der Waals, forces électrostatiques, etc). Le type et l'étendue de ces forces dépendent de la nature et de la taille du solide. Au cours du mélange, il est indispensable de détruire ces amas de solide. En effet, si le produit final présente une dispersion grossière, les agglomérats de dimension supérieure à 10-20 μm , joueront le rôle de défaut et initieront des fractures réduisant considérablement les performances mécaniques du composite.

En raison de sa grande flexibilité d'opération et de sa capacité à créer un mélange dispersif efficace, l'extrudeuse bavis est très largement utilisée pour préparer des mélanges de polymères immiscibles et des polymères chargés. Malgré cela, il existe peu de travaux portant sur la dispersion de charges cohésives dans une extrudeuse bavis corotative. A notre connaissance, aucune étude ne met en évidence l'effet de la sévérité des sections de fusion et de mélange sur la dispersion de charges.

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de diverses conditions opératoires sur la dispersion de CaCO_3 dans une matrice polypropylène au cours de l'extrusion bavis. Les conditions opératoires retenues sont : le débit, la vitesse de rotation des vis, la position d'alimentation (tête d'extrudeuse ou après la zone de fusion du polymère) et le niveau de sévérité des zones de fusion et de mélange. Deux niveaux de sévérité sont définis : sévère et modéré. Le niveau de sévérité d'une section de vis augmente avec le nombre d'éléments restrictifs (malaxeurs et inverses) qu'elle comprend. Les efficacités de dispersion de quatre configurations de vis différentes sont comparées. Enfin, la température du fourreau et le pourcentage massique de solide sont respectivement fixés à 200°C et 60%.

Une nouvelle méthode de détermination de l'état de dispersion est développée. Cette dernière consiste à examiner le niveau de dispersion sur des films préparés par extrusion-gonflage sous un microscope optique. A l'aide d'un logiciel d'analyse d'image, le nombre d'agglomérats et leur dimension sont déterminés. A partir de ces résultats, un indice de dispersion, appelé fraction relative d'agglomérats (f), est calculé. Plus la valeur de cet indice est grande, plus le nombre et la taille des agglomérats présents dans l'échantillon sont élevés, synonyme de mauvaise dispersion. A l'aide de cette nouvelle méthode, l'influence des conditions opératoires sur la dispersion a pu être démontrée :

- l'augmentation du débit entraîne une augmentation draconienne de la fraction relative d'agglomérats. L'effet de cette variable sur la dispersion est très supérieur aux effets des autres conditions opératoires;
- l'augmentation de la vitesse de rotation conduit à une diminution de l'indice de dispersion;
- l'influence de la position d'alimentation dépend de la géométrie de la vis ;
- pour les configurations de vis qui présentent une section de fusion sévère, il est observé une importante réduction de taille au cours de la fusion du PP. La morphologie finale du mélange est quasiment atteinte à la sortie de la section de fusion ;
- pour une alimentation au centre de l'extrudeuse, l'augmentation de l'intensité du mélange **conduit à une augmentation de la fraction relative d'agglomérats**. Cette augmentation est d'autant plus importante que la section de fusion est sévère ;
- l'effet **combiné** (interaction) des variables position d'alimentation et sévérité de la section de fusion sur l'indice de dispersion s'est avéré très important.

Tous ces résultats ont pu être interprétés en termes de compétition des mécanismes de rupture et d'agglomération se produisant dans les différentes sections de l'extrudeuse.

Enfin, l'influence de la dispersion sur les propriétés mécaniques est mise en évidence. Les tests menés sur des éprouvettes moulées par injection montrent que les propriétés en tension (élongation et contrainte à la rupture) et l'énergie d'impact (masse tombante et izod non entaillé) absorbée diminuent linéairement avec l'augmentation de la fraction relative d'agglomérats.

ABSTRACT

Fillers are commonly used in plastics industry to improve mechanical properties and to reduce fabrication costs of materials. The type of filler and its amount depend essentially on the desired properties of the end product. Many additives used are colloidal in nature and exist in the form of aggregates. During compounding, these aggregates tend to cluster together under the influence of cohesion forces to form larger aggregates, referred as agglomerates. It is well known that, at the end of any dispersive mixing operation, mechanical properties of the compound are directly affected by the state of filler dispersion in the polymeric matrix. Indeed, agglomerates larger than 10 μm may act as flaws and initiate major cracks in the matrix leading to rapid failure of the filled material under mechanical stresses. To avoid this problem, it is necessary to enhance the agglomerate break-up during compounding by increasing the dispersive mixing efficiency of the equipment.

Because of their high mixing capability and operating flexibility, corotating twin-screw extruders are widely used for the compounding of mineral filled thermoplastics. However, effects of operating conditions on dispersion have been reported by few authors. So far, there is no study dealing with the effects of the screws geometry on the dispersion.

The aim of this work is to investigate the effects of operating conditions and screws geometry on the dispersion of cohesive calcium carbonate in a polypropylene matrix. The following operating conditions studied are: flow rate, rotation speed and feeding position (hopper or mid-extruder between the melting and mixing sections). The experiments are conducted using 4 different screw configurations. The screws differ only in their melting and mixing sections. For convenience, two levels of melting and mixing are defined and referred as gentle and severe. The severity of a section increases with the number of restrictive elements (kneading block and reverse element). For each run, the barrel temperature and the solid concentration are fixed at 200°C and 60 wt% respectively.

In this work, a new technique to quantify the dispersion of fillers is developed. The state of dispersion is evaluated on films produced by blown film extrusion using a transmission optic

microscope. Quantitative informations are achieved using an image analysis technique. For each concentrate produced in compounding runs, a particle size distribution is obtained and a dispersion index called relative agglomerate fraction is calculated. The value of this index increases with the particle size and the number of agglomerates detected in the film thickness.

By using this rapid method, the effects of the operating conditions on the relative agglomerate fraction are easily investigated. Among other results, it is shown:

- increasing feed rate leads to a drastic increase of the relative agglomerate fraction, the effect of this variable on dispersion was found to be the most important;
- increasing rotation speed enhances the agglomerate break-up;
- the effect of feeding position strongly depends on screw geometry, in particular on severity of the melting section;
- for hopper feeding, it was observed that an important size reduction was occurring in severe melting section. Mixing during plastication seems to be very effective to achieve a good dispersion;
- for mid-extruder feeding, increasing dispersive mixing by increasing the severity of the mixing section leads to an increase of the relative agglomerate fraction. For cohesive mineral fillers compounded at high concentrations, increasing residence time and filling level in the mixing section is detrimental to dispersion;

All these results are analyzed on the basis of the competing break-up and clustering mechanisms taking place in the different extruder sections.

Eventually, the effect of the dispersion on the mechanical properties is pointed out. Traction, falling weight and izod impact tests are conducted on injection molded samples containing 55 and 30 wt %. As the agglomerate fraction decreases (better dispersion), elongation at break, tensile strength, falling weight failure energy and un-notched izod strength increase.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT.....	vii
TABLE DES MATIÈRES.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	xiii
LISTE DES TABLEAUX.....	xv
LISTE DES ANNEXES.....	xvi
NOMENCLATURE ET ABRÉVIATIONS.....	xviii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1.
CHAPITRE 2 : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
2.1. Les différentes étapes du mécanisme de dispersion	4
2.1.1. incorporation et forces de cohésion.....	5
2.1.2. Mouillage.....	6
2.1.3. Traitement de surface	8
2.1.4. Rupture des agglomérats : notion de mélange.....	9
2.2. Rupture des agglomérats	13
2.2.1. Cinétiques d'érosion.....	14
2.2.2. Mécanisme de rupture	17
2.3. Modèles de dispersion	18
2.3.1. Modèles de calcul des forces de cohésion.....	19
2.3.2. Modèles de dispersion	21
2.4. Mesure de la dispersion de charges dans une résine.....	28
2.4.1. Microscopie optique.....	28

2.4.2.	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
2.4.3.	Balayage optique des surfaces.....	29
2.4.4.	Mesure de la rugosité de surface	31
2.4.5.	Conductivité électrique.....	31
2.4.6.	Radiographie par rayon X	32
2.4.7.	Diffusion de la lumière à faible angle d'incidence.....	32
2.4.8.	Indices de dispersion obtenus par analyse d'image.....	33
2.4.8.1.	<i>Fraction surfacique d'agglomérats</i>	34
2.4.8.2.	<i>Les divers diamètres moyens</i>	34
2.4.8.3.	<i>Les indices de mélange</i>	35
2.5.	L'extrusion bivis corotative.....	35
2.5.1.	Généralités sur l'extrusion bivis.....	35
2.5.1.1.	<i>La zone de convoyage solide</i>	36
2.5.1.2.	<i>La zone de fusion</i>	37
2.5.1.3.	<i>La géométrie d'une extrudeuse bivis corotative interpénétrée</i>	37
2.5.2.	Modélisation de l'écoulement dans les divers éléments d'une extrudeuse bivis corotative interpénétrée	39
2.5.2.1.	<i>Écoulement dans les éléments de vis</i>	40
2.5.2.2.	<i>Écoulements dans les éléments malaxeurs</i>	44
2.5.2.3.	<i>Efficacité de mélange des blocs malaxeurs</i>	46
2.5.2.4.	<i>Efficacité globale de l'extrudeuse et temps de séjour</i>	48
2.6.	Dispersion de charges dans une extrudeuse bivis et dans les mélangeurs internes	51
2.6.1.	Dispersion de charges dans une extrudeuse bivis	51
2.6.2.	Dispersion de charges dans des mélangeurs internes.....	54
CHAPITRE 3 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES		56
3.1.	Les matériaux	56
3.2.	Equipements de mélange et conditions opératoires	57
3.2.1.	Extrusion bivis.....	57
3.2.2.	Farrel Continuous Mixer (FCM)	64

3.2.2.1.	<i>Fonctionnement du FCM</i>	64
3.2.2.2.	<i>Variables et conditions opératoires considérées pour l'étude</i>	67
3.2.3.	Vérification de la concentration obtenue en fin d'opération de mélange.....	67
3.3.	Méthode de détermination de l'indice de dispersion	68
3.3.1.	Méthode de préparation des films.....	69
3.3.2.	Observation des films au microscope et analyse d'image.....	71
3.3.3.	Distribution de taille et indices de dispersion.....	73
3.3.3.1.	<i>Distribution de taille</i>	73
3.3.3.2.	<i>Indice de dispersion : fraction relative d'agglomérats (f)</i>	74
3.3.3.3.	<i>Indice de dispersion visuel et comparaison avec la fraction relative d'agglomérats (f)</i>	76
3.3.3.4.	<i>Comparaison avec d'autres indices de dispersion</i>	77
3.3.3.5.	<i>Validité de la fraction relative d'agglomérats (f)</i>	78
3.4.	Injection et propriétés mécaniques	79
3.4.1.	Moulage par injection.....	79
3.4.2.	Les essais mécaniques.....	80
3.4.2.1.	<i>Tests de traction</i>	80
3.4.2.2.	<i>Test d'impact instrumenté</i>	81
3.4.2.3.	<i>Tests IZOD</i>	83
 CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES POUR UN PROFIL		
DE VIS FIXÉ85		
4.1.	Influence des conditions opératoires par configuration	86
4.1.1.	Influence du débit sur la dispersion.....	87
4.1.2.	Influence de la vitesse de rotation des vis.....	88
4.1.3.	Effet de l'énergie mécanique spécifique sur la dispersion.....	90
4.1.4.	Effet de la position d'alimentation.....	92
4.1.5.	Effet de la température du fourreau sur la dispersion.....	93
4.1.6.	Effet de la concentration sur la dispersion.....	94
4.2.	Analyse statistique des effets des conditions opératoires sur la dispersion	96
4.2.1.	Présentation des résultats.....	97

4.2.2.	Discussion des résultats.....	98
CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE DE LA VIS SUR LA DISPERSION		
.....		102
5.1.	Comparaison des diverses configurations de vis	102
5.1.1.	Présentation des résultats.....	103
5.1.2.	Discussion des résultats.....	107
5.1.2.1.	<i>Alimentation en tête d'extrudeuse.....</i>	<i>107</i>
5.1.2.2.	<i>Alimentation au centre de l'extrudeuse</i>	<i>108</i>
5.2.	Analyse factorielle des effets des conditions opératoires et de la sévérité des zones de fusion et de mélange sur la dispersion.....	110
5.2.1.	Présentation des résultats de l'analyse factorielle.....	111
5.2.2.	Discussion des résultats.....	114
5.3.	Dispersion de charges dans un mélangeur type FCM.....	116
CHAPITRE 6 : INFLUENCE DE LA DISPERSION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.....		
.....		118
6.1.	Dégradation thermomécanique du polymère au cours de l'extrusion	119
6.2.	Tests de traction	122
6.3.	Tests d'impact instrumenté.....	127
6.4.	Tests d'impact izod.....	131
6.5.	Conclusion sur l'effet de la dispersion sur les propriétés mécaniques.....	134
CHAPITRE 7 : CONCLUSION.....		
.....		136
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		
.....		139
ANNEXES.....		
.....		147

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : mélange distributif. (a) réarrangement aléatoire, (b) réarrangement ordonné (Gogos et Tadmor, 1979)	11
Figure 2-2 : mélange laminaire induit par un écoulement dans un tube (Gogos et Tadmor, 1979)	12
Figure 2-3 : mécanismes de mélange distributif et dispersif.....	13
Figure 2-4 : distribution de taille calculée par le modèle de Manas et al. (1988) (cisaillement)..	25
Figure 2-5 : rôle de la vorticité dans le processus de rupture d'agglomérats (Manas et al.,1988)	26
Figure 2-6 : principe de la DFRL.....	30
Figure 2-7 : rayon diffracté par une irrégularité de surface	30
Figure 2-8 : �volution de la profondeur du chenal dans les sections transversales (a) et axiales (b) pour des vis à deux filets	38
Figure 2-9 : géométrie de vis à deux filets (White, 1987) (coupe transversale (a), et vue de dessus (b), géométrie déroulée (c)).....	39
Figure 2-10 : �coulement circonférentiel autour d'un malaxeur, et découpage du bloc en volumes finis (Agassant et al., 1996).....	45
Figure 2-11 : flux entrant et sortant d'un malaxeur.....	47
Figure 3-1 : Schéma sommaire de l'extrudeuse bavis ZSK-30	58
Figure 3-2 : configuration de vis 1, zone de fusion (+), zone de mélange (-).....	59
Figure 3-3 : configuration de vis 2, zone de fusion (+), zone de mélange (+).....	60
Figure 3-4 : configuration de vis 3, zone de fusion (-), zone de mélange (+).....	61
Figure 3-5 : configuration de vis 4, zone de fusion (-), zone de mélange (-).....	62
Figure 3-6 : schéma général du <i>Farrel Continuous Mixer</i> (FCM).....	65
Figure 3-7 : chambre de mélange et détail des rotors du FCM.....	66
Figure 3-8 : ligne d'extrusion-soufflage de gaines et filiere annulaire.....	69
Figure 3-9 : saisie d'une image par le logiciel de traitement.....	72
Figure 3-10 : traitement de l'image saisie, (a) soustraction du fond, (b) binarisation et dénombrement.....	72

Figure 3-11 : distribution de taille (essai B1, configuration 3).....	74
Figure 3-12 : comparaison de l'indice de dispersion f avec l'indice visuel.....	77
Figure 3-13 : comparaison entre l'indice (f) avec d'autres indices de dispersion.....	78
Figure 3-14 : test d'impact IZOD (source ASTM D256).....	84
Figure 4-1 : influence des conditions opératoires sur la fraction relative d'agglomérats par configuration	86
Figure 4-2 : effet du débit sur la dispersion (300 tr/min, alimentation de la charge : après la zone de fusion).....	88
Figure 4-3 : effet de la vitesse de rotation sur la dispersion (alimentation de la charge : après la zone de fusion du polymère).....	89
Figure 4-4 : évolution de la fraction relative d'agglomérats (f) en fonction de l'énergie mécanique spécifique.....	91
Figure 4-5: effet de la température du fourreau sur la dispersion (configuration 1, 300 tr/min, alimentation de la charge après la zone de fusion).....	94
Figure 4-6 : effet de la fraction massique de charge sur fraction relative d'agglomérats (f).....	95
Figure 5-1 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 1 et 2.....	103
Figure 5-2 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 3 et 4.....	104
Figure 5-3 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 2 et 3.....	104
Figure 5-4 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 1 et 4.....	105
Figure 5-5 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 1 et 3.....	105
Figure 5-6 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 2 et 4.....	106
Figure 5-7 : graphique de Daniel (test de signification des contrastes).....	112
Figure 5-8 : diagramme d'éboulements de Paréto.....	113
Figure 6-1 : courbe rhéologique obtenue pour le PP "vierge" à 200°C.....	120
Figure 6-2 : courbes de traction.....	123
Figure 6-3 : évolution de la contrainte maximum en fonction de la dispersion.....	124
Figure 6-4 : évolution de l'élongation maximum en fonction de la dispersion.....	124
Figure 6-5 : évolution du module élastique avec la dispersion.....	125
Figure 6-6 : courbes d'impact instrumenté.....	128
Figure 6-7 : énergie totale d'impact et charge maximum en fonction de fraction relative d'agglomérats (f).....	129

Figure 6-8 : force d'impact en fonction de la dispersion (izod non entaillé).....	131
Figure 6-9 : force d'impact en fonction de la dispersion (izod entaillé).....	133

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: équations de cinétique d'érosion des agglomérats.....	14
Tableau 2-2 : débit et perte de charge dans un chenal pour un écoulement 1D dans des éléments de vis à pas direct et inverse.....	40
Tableau 2-3 : valeur du paramètre P intervenant dans le modèle de calcul des distributions de temps de séjour.....	50
Tableau 3-1: caractéristiques du CaCO ₃ utilisé.....	57
Tableau 3-2 : sévérité des zones de fusion et de mélange des géométries de vis étudiées.....	63
Tableau 3-3 : conditions de fonctionnement du FCM, modèle CP-23.....	67
Tableau 3-4 : conditions d'extrusion-soufflage de films.....	70
Tableau 3-5 : conditions d'injection.....	80
Tableau 4-1 : variables considérées pour l'analyse factorielle des effets des conditions opératoires sur la dispersion pour les 4 géométrie de vis.....	97
Tableau 4-2 : variables qui ont un effet significatif sur la dispersion, (>>) : effet positif significatif, (>) : effet positif modéré, (<<) : effet négatif significatif, (<) : effet négatif modéré, vide : négligeable, $\hat{\beta}$: demi-effet.....	98
Tableau 5-1 : comparaison des efficacités de dispersion des configurations étudiées.....	106
Tableau 5-2 : variables considérées pour l'analyse factorielle globale.....	111
Tableau 5-3 : demi-effets et contrastes qui ont un effet significatif sur la dispersion.....	113
Tableau 5-4 : résultats pour les essais réalisés dans le FCM.....	117
Tableau 6-1 : échantillons sélectionnés pour les essais mécaniques.....	118
Tableau 6-2 : exemple de calcul de débit volumétrique.....	120
Tableau 6-3 : dégradation thermomécanique du polymère induite par la configuration 1.....	121

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A : CARACTÉRISATION DU PROCÉDÉ DE MÉLANGE.....	147
A.1. Mélange distributif.....	147
A.1.1. Mélange distributif ordonné	147
A.1.2. Mélange distributif aléatoire.....	148
A.2. Mélange laminaire.....	150
A.3. Fonction de distribution des déformations	155
ANNEXE B : CARACTÉRISATION DE LA QUALITÉ D'UN MÉLANGE À DEUX COMPOSANTS	156
B.1. Uniformité brute de composition	157
B.2. La texture	159
B.2.1. L'échelle de ségrégation.....	161
B.2.2. L'intensité de ségrégation.....	161
ANNEXE C: MODÈLES D'ANALYSE HYDRODYNAMIQUE.....	162
C.1. Rupture d'un agglomérat considéré comme une sphère imperméable.....	162
C.2. Rupture d'agglomérats poreux	166
C.3. Agglomérat considéré comme deux sphères rigides en contact.....	168
ANNEXE D : DÉTAILS DES ESSAIS ET INDICES DE DISPERSION.....	170
D.1. Détail des essais réalisés sur l'extrudeuse	170
D.2. Distribution de tailles	172

D.3.	Comparaison des indices de dispersion.....	176
ANNEXE E : ANALYSE FACTORIELLE : PRÉSENTATION ET RÉSULTATS.....		178
E.1.	Description de la méthode d'analyse factorielle de plans expérimentaux.....	178
E.1.1.	Introduction et définitions.....	178
E.1.2.	Etude d'un exemple d'analyse factorielle.....	183
E.2.	Résultats de l'analyse factorielle des effets des conditions opératoires sur le dispersion pour toutes les configurations.....	187
E.2.1.	Configuration 1 : zone de fusion (+), zone de mélange (-).....	187
E.2.2.	Configuration 2 : zone de fusion (+), zone de mélange (+).....	188
E.2.3.	Configuration 3 : zone de fusion (-), zone de mélange (+).....	189
E.2.4.	Configuration 4 : zone de fusion (-), zone de mélange (-).....	190
E.3.	Résultats de l'analyse factorielle des effets des conditions opératoires et de la sévérité des zones de fusion et de mélange sur le dispersion.....	191
ANNEXE F : RÉSULTATS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.....		195
F.1.	Résultats des tests de traction	195
F.2.	Résultats des tests d'impact instrumenté.....	196
F.2.1.	Configuration 1.....	196
F.2.2.	Configuration 2 et PP vierge.....	198
F.2.3.	Configuration 3 et FCM.....	198
F.3.	Résultats d'impact izod entaillé et non entaillé.....	199

NOMENCLATURE ET ABRÉVIATIONS

Symbole	Description	Unité
a	rayon des sphères individuelles formant l'agglomérat (modèle Powell)	m
A	constante de Hamaker (entre 10^{-19} et 10^{-23} J)	J
A _S	surface observée sous le microscope	cm ²
B	pas de la vis	m
C	constante de Lifshitz (entre 1eV et 10 eV)	eV
\hat{C}	valeur d'un contraste	-
C _L	distance entre les axes des vis	m
d _i et n _i	diamètre et nombre d'agglomérats dans la classe i	m
d _n et d _v	diamètre moyen respectivement en nombre et en volume	m
D	diamètre d'un agglomérat ou d'une particule	m
D _f	diamètre du fourreau	m
D _i	diamètre d'un agglomérat après i ruptures	m
\bar{D}	diamètre moyen des particules constituant un agglomérat	m
D ₀	diamètre d'une particule à l'instant initial	m
e	épaisseur du filet	m
E	tenseur de vitesse de déformation	s ⁻¹
Ea(t)	énergie absorbée par l'échantillon au cours du test d'impact	J
E(Θ)	distribution des temps de séjour	-
Em	épaisseur d'un élément malaxeur	m
EMS	énergie mécanique spécifique	KWh/kg

Symbole	Description	Unité
f	indice de dispersion	--
F _{el}	forces électrostatiques	N
F _c	forces de cohésion dans le modèle de Bohlin et al. (1996)	N
F _h	forces hydrodynamiques appliquées sur un agglomérat	N
F _i	fraction d'agglomérats brisés	-
F _l	paramètre adimensionnel défini par Manas et al. (1988)	-
F _{VdW}	forces de Van der Waals	N
F _a	forces de liaison dans l'agglomérat (équation 2-25)	N
F _o _{pp}	force interparticulaire par unité de surface de rupture	N/m ²
g	accélération de la pesanteur	m/s ⁻²
G	facteur d'efficacité de mélange dans les blocs malaxeurs	-
h	dimension de l'entaille creusée dans un solide (modèle de Kendall)	m
H	profondeur du chenal de la vis	m
H ⁰	distance de séparation lorsque T _c = 0	m
k	constante cinétique pour l'érosion des fragments	s ⁻¹
k _B	constante de Boltzman (=1.38e-23 J/K)	J/K
K	indice de consistance (loi puissance)	Pa.s ⁻ⁿ
L _C	longueur d'une chambre en C d'un élément de vis (figure 2-9)	m
m _c	masse du creuset après pyrolyse	g
m _p	masse du creuset rempli des granules de PP/CaCO ₃ (avant pyrolyse)	g
m _v	masse du creuset vide	g
M	constante de proportionnalité	--

Symbole	Description	Unité
n	indice de pseudoplasticité	--
n_C	nombre de chenaux indépendants	-
n_f	nombre de filets	-
N	vitesse de rotation des vis	tr/min
N_B	nombre de liaisons dans un agglomérat (modèle Horwatt et al.)	-
N_{max}	vitesse maximum de rotation des vis	tr/min
P_{moteur}	puissance du moteur	kW
$P(t)$	charge supportée par l'échantillon au cours du test d'impact	N
Q_C	débit axial (direction de l'écoulement)	m^3/h
Q_{ch}	débit dans le chenal	m^3/h
Q_m	débit d'alimentation dans l'extrudeuse=débit de production	m^3/h
Q_R	débit lié au décalage des disques malaxeurs	m^3/h
Q_S	débit entre le sommet du disque malaxeur et le fourreau	m^3/h
r	norme du vecteur position	m
R	rayon de l'agglomérat, d'une particule ou d'un agrégat	m
R_0	rayon de l'agglomérat à l'instant initial	m
R_S	rayon des vis	m
$SS(C)$	somme des carrés associé au contraste C	-
\bar{s}	surface moyenne des particules constituant un agglomérat	
t	temps	s
t^*	temps adimensionnel ($t^* = t \cdot \dot{\gamma}$)	-
\bar{t}	temps moyen de résidence	s

Symbole	Description	Unité
T	température	K
T _c	force de cohésion (en tension) des agglomérats	N/m ²
u	vitesse dans la direction x	m/s
U	vitesse linéaire du fourreau	m/s
v	vitesse dans la direction y	m/s
v	vecteur vitesse	
v(t)	vitesse de la masse au cours du test d'impact	m/s
V	différence de potentiel de contact	V
V _{int}	potentiel d'interaction entre les fragments	J
V _{therm}	énergie thermique	J
V̄	volume moyen des particules constituant un agglomérat	m ³
w	vecteur vorticité	m/s
w	vitesse dans la direction z	m/s
W	largeur de la chambre en C (Figure 2-9)	m
W _a	travail d'adhésion	N/m
W _d	travail total	N/m
W _i	travail d'immersion	N/m
W _s	travail de pénétration du liquide	N/m
W _f	masse par unité de surface de film	g/cm ²
x(t)	déplacement de la masse au cours du test d'impact	M
Z	valeur absolue gaussienne	-
z	distance de séparation des fragments (modèle de Manas et al. (1988))	m

Z_a	distance de séparation physique d'adsorption	m
Z_o	distance de séparation de deux particules	m

Lettres grecques

Symbole	Description	Unité
α	angle qui définit l'épaisseur d'un filet (figure 2-8)	degré
$\dot{\alpha}$	vitesse d'élongation (écoulement purement élongationnel)	s^{-1}
β et κ	paramètres du modèle de Bohlin et al.	—
$\hat{\beta}$	demi-effet associé à un contraste	—
δ	angle de contact (mouillage)	degré
ε	constante diélectrique	—
ε_0	constante diélectrique absolue du vide	—
ϕ_a	fraction surfacique d'agglomérats	—
ϕ_V	fraction volumique de solide	—
Φ	paramètre d'interaction de Good et Girifalco	—
γ	angle intervenant dans la profondeur du chenal H (Figure 2-8)	degré
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement (cisaillement simple)	s^{-1}
$\dot{\bar{\gamma}}$	norme du tenseur de vitesse de déformation	s^{-1}
Γ	tension de surface	N/m
Γ_{12}	tension interfaciale entre deux matériaux immiscibles 1 et 2	N/m
Γ_c	tension de surface critique du substrat	N/m

Symbole	Description	Unité
Γ_f	énergie de fracture d'un ensemble de particules (modèle de Kendall)	J
η	viscosité d'un fluide non newtonien ($\eta=f(\dot{\gamma})$)	Pa.s
μ	viscosité d'un fluide newtonien	Pa.s
θ et ϕ	coordonnées angulaires sphériques	degré
θ_0 et ϕ_0	coordonnées angulaires sphériques à l'instant initial	degré
ρ	densité de la poudre	g/cm ³
$\rho_{\text{agglomérat}}$	densité des agglomérats	g/cm ³
ρ_s	densité des particules (du minéral)	g/cm ³
ρ_f	densité du film gonflé	g/cm ³
σ	contrainte appliquée sur l'agglomérat ou tenseur de contraintes	Pa
τ	distance de séparation entre les particules (modèle de Hartley et Parfitt)	m
τ_0	distance de séparation apparente entre les particules pour $T_c=0$ (Hartley)	m
ν	paramètre adimensionnel défini par Rwei et al.	—
ξ	angle entre le filet et un plan perpendiculaire à l'axe des vis	degré
ψ_0	angle qui définit la surface d'un plan coupant une sphère en deux parties (modèle de Bagster et Tomi)	degré
ΔP	perte de charge dans les éléments de vis ou malaxeurs	Pa

ABRÉVIATIONS

BR	Butadiene Rubber
CPE	Chlorinated Polyethylene
EMS	Energie Mécanique Spécifique
FCM	Farrel Continuous Mixer
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NC	Noir de Carbone
NR	Natural Rubber
PDMS	Polydimethylsiloxane
PP	Polypropylene
PS	Polystyrene
TPM	Tour Par Minute
UCB	Undispersed Carbon Black

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

Dans le domaine des matériaux plastiques, de nombreux additifs sont utilisés afin d'améliorer les propriétés mécaniques des produits finis, de faciliter et de diminuer le coût de leur fabrication. Ces additifs comprennent une large gamme de matériaux de structures chimiques, de tailles et de formes diverses. Le choix d'un type d'additif et de la quantité introduite dans le mélange dépendent des propriétés finales désirées. A concentration élevée, les charges inorganiques telles le carbonate de calcium et l'oxyde de silice sont utilisées pour opacifier, rigidifier et réduire le coût des composés. D'autres charges permettent d'abaisser l'inflammabilité ou de modifier la conductivité électrique. Certains renforts tels que les sels (CaCO_3 , BaSO_4 , CaSO_4) et les silicates (talc, mica, kaolin, woolastonite) permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance des matériaux. A faible concentration (quelques parties pour 100 parties de résine, phr), les pigments améliorent l'aspect visuel et la résistance au rayonnement UV. Il est possible de trouver également des antioxydants, des stabilisants et des lubrifiants.

Dans une gamme de concentrations donnée, **l'efficacité d'un additif est liée à son affinité avec la matrice et à sa distribution dans l'objet moulé.** Pour des matériaux totalement ou partiellement miscibles (plastifiants, lubrifiants), le degré de miscibilité contrôle la fonction désirée. Pour les charges cohésives, une fine dispersion et une distribution uniforme sont nécessaires afin d'éviter une perte de la résistance mécanique du composite. En général, le degré de mélange, la nature et la stabilité des morphologies obtenues sont liées aux interactions physiques et chimiques entre la matrice et l'additif.

Lors de la préparation, les paramètres importants sont l'état physique, l'ordre d'addition, le lieu d'alimentation des composés, les conditions opératoires (débit, vitesse de rotation, température) et le type de mélange. Ainsi, le mélange moléculaire de composés miscibles et l'obtention d'une distribution uniforme de charges peu cohésives dans une matrice plastique nécessitent principalement un mélange de type distributif. Alors que, pour des charges cohésives et des polymères immiscibles, un mélange efficace nécessite la destruction des agglomérats (mélange dispersif) suivie par une distribution des fragments (mélange distributif). La rupture des phases

dispersées se produit si les contraintes appliquées à l'interface dépassent les forces de cohésion des agglomérats (dépendant de la nature et de la taille du solide) ou la tension interfaciale pour le mélange de polymères immiscibles. Dès lors, pour un polymère donné, la nature, la concentration, la taille et la forme d'un additif devraient être les principaux facteurs à considérer lors du choix des équipements afin d'optimiser le mélange.

Plusieurs types d'appareils sont utilisés pour réaliser une opération de compoundage : les mélangeurs internes (*two-roll mill*, Brabender, Banbury, etc) qui fonctionnent en discontinu et les extrudeuses (monovis, bivis co-rotative ou contra-rotative) qui fonctionnent en continu. Il est à noter l'existence d'un mélangeur interne, spécialement conçu pour la dispersion de charges, qui fonctionne en continu. Il s'agit du Farrel Continuous Mixer (FCM). Toutefois, en raison de sa grande flexibilité d'opération et de sa capacité à produire un mélange dispersif efficace, l'extrudeuse est devenue l'appareil de compoundage le plus utilisé.

A ce jour, il existe peu d'études portant sur les effets induits par les conditions opératoires sur la dispersion de charges cohésives dans une extrudeuse bivis. Ceci est sans doute lié aux méthodes de détermination de l'état de dispersion dans le matériau qui sont longues et fastidieuses. La plupart d'entre elles reposent sur l'analyse d'images obtenues par observation d'un échantillon cryoséctionné sous un microscope électronique à balayage. L'autre inconvénient majeur est que ces méthodes ne permettent pas d'analyser des mélanges fortement concentrés. Par conséquent, les connaissances sur l'extrusion de mélanges contenant une fraction volumique de solide élevée sont limitées. Dans le contexte industriel actuel, il est nécessaire d'accéder à ces informations. En effet, un nombre croissant de produits sont fabriqués à partir de mélanges maîtres (*master batches*). Des mélanges contenant un polymère et un additif à concentration élevée sont, dans un premier temps, préparés par extrusion puis sont dilués avant la mise en forme du produit final. Dès lors, de nombreuses questions peuvent se poser :

- Comment est-il possible de déterminer l'état de dispersion d'un mélange fortement concentré?
- Quelle est l'influence des paramètres opératoires tels que le débit, la vitesse de rotation et la température du fourreau sur la dispersion ?

- Vaut-il mieux introduire la charge en tête d'extrudeuse ou bien au centre de l'appareil, après la fusion du polymère ?
- Est-il préférable que la vis présente des sections de fusion et de mélange sévères ou bien modérées ?
- Quelle est l'influence de la dispersion sur les propriétés mécaniques des mélanges concentrés ?
- Si le concentré issu de l'extrudeuse est mal dispersé, qu'advient-il de l'état de dispersion et des propriétés mécaniques du produit final après dilution ?

Le travail présenté répond à toutes ces questions. Pour ce faire, des mélanges de polypropylène (PP) et de carbonate de calcium (CaCO_3) sont préparés sur une extrudeuse bivia co-rotative. La concentration massique de solide est fixée à 60% et le carbonate de calcium sélectionné est un grade ultra-fin non traité dont le diamètre moyen est de $0,7\mu\text{m}$. Ce choix est délibéré afin de se placer dans les conditions de dispersion très défavorables. Ainsi, les effets des conditions opératoires seront plus facilement observables. Cette étude se divise en quatre parties distinctes :

1. Une revue de la littérature est détaillée sur la dispersion de charges dans différents types de mélangeurs et sur les modèles de dispersion existants. A cela, vient s'ajouter une revue sur l'extrusion bivia corotative et sur la modélisation de l'écoulement dans cet appareil.
2. Une nouvelle méthode de détermination de la dispersion est présentée. Cette dernière est rapide et peut être utilisée quelle que soit la teneur en solide du mélange.
3. Les effets des conditions opératoires sur la dispersion sont étudiés. Les variables sélectionnées sont le débit, la vitesse de rotation, la position d'alimentation, la géométrie de la vis (quatre configurations de vis différentes), la température du fourreau et la concentration du solide. Une analyse statistique permet de classer ces variables par ordre croissant (ou décroissant) d'effet sur la dispersion.
4. L'influence de l'état de dispersion sur les propriétés mécaniques des mélanges concentrés et dilués est étudiée. Les tests mécaniques réalisés sont la traction, l'impact à masse tombante et l'impact izod (mouton pendule). Il est à noter que ce dernier test est mené sur des éprouvettes entaillées et non entaillées.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1. Les différentes étapes du mécanisme de dispersion

Afin de modifier certaines propriétés mécaniques, optiques, ou pour réduire le coût d'une opération, de nombreux additifs sont introduits dans les plastiques vierges. Les concentrations et la nature des produits ajoutés peuvent être très variables suivant l'application. Le mélange minéral-polymère le plus répandu dans le monde, et par conséquent le plus étudié, est sans aucun doute le mélange élastomère-noir de carbone. Sa première application est la fabrication de pneus. Les équipements utilisés pour mélanger ces deux produits sont en général, des mélangeurs internes (Brabender ou des roll mills). Afin d'optimiser l'opération de mélange, de nombreux travaux ont été menés sur le système élastomère-noir de carbone afin d'identifier et de mieux comprendre les différentes étapes intervenant dans le mécanisme de la dispersion de charges dans un polymère.

Parfitt (1981) identifia 4 étapes : incorporation de la poudre dans le liquide ; mouillage des particules ; rupture des agrégats et des agglomérats ; stabilisation de la dispersion obtenue.

Pour le compoundage des matières plastiques, ce mécanisme peut varier suivant le type de charge et de polymère. Ainsi, pour le noir de carbone, il existe différents modèles. Medalia (1981) propose le scénario suivant : incorporation impliquant le mouillage des pastilles par le polymère ; rupture des agglomérats ; distribution des agrégats dans la matrice par l'intermédiaire des patrons aléatoires d'écoulement ; floculation par diffusion et formation d'un réseau d'agrégats. Un mécanisme différent, composé par 3 étapes, fut proposé par Nakajima (1984): mouillage de la charge ; rupture et dispersion de la charge ; rupture de l'élastomère et interaction avec la charge. L'incorporation et le mouillage constituent les deux premières étapes à l'issue desquelles, l'air, contenu dans les agglomérats, est chassé par le polymère fondu. La rupture des agglomérats et des agrégats est considérée comme l'étape limitante du mécanisme de dispersion en raison des

forces de cohésion, parfois très élevées, entre les particules formant les agglomérats et les agrégats. Une fois les agglomérats brisés, les fragments doivent être distribués uniformément dans la matrice. Au cours de cette étape, le type d'écoulement devient important.

Dans certains cas, pour des particules de faible diamètre et présentant des surfaces réactives, les agrégats peuvent flocculer et former ainsi un réseau dans la matrice plastique. Ce type de réseau est rencontré dans les systèmes caoutchouc/noir de carbone expliquant la conductivité électrique et les propriétés dynamiques du produit.

2.1.1. incorporation et forces de cohésion

Avant son incorporation dans un liquide, la poudre est sèche. Les forces d'attraction entre les particules sont de nature différente et contribuent à accroître la cohésion de l'agglomérat. Ces forces sont plus ou moins importantes et peuvent être classées dans l'ordre décroissant suivant :

- forces électrostatiques produites par friction entre les particules. Ces forces peuvent agir à distance (l'échelle d'attraction entre des particules chargées peut atteindre $80\ \mu\text{m}$). Ces forces sont plus élevées pour des matériaux conducteurs que non conducteurs. La force d'adhésion entre deux sphères conductrices de rayon R et séparées d'une distance Z_0 est donnée par :

$$F_{el} = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 \pi \frac{V^2 R}{Z_0} \quad (2-1)$$

- forces de Van der Waals. Il s'agit de forces d'attraction entre particules séparées par une distance largement supérieure à leurs dimensions. L'intensité de ces forces diminue avec la distance suivant une loi puissance. Pour deux sphères de rayon R_1 et R_2 et séparées par une distance Z_0 , la force d'attraction de Van der Waals s'écrit :

$$F_{VdW} = \frac{C}{8\pi Z_0^2} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) \quad (2-2)$$

où C est la constante de Lifshitz.

Pour des particules en contact, la force effective entre les fragments dépend de leur distance de séparation physique d'adsorption Z_a

$$F_{vdW} = \frac{A}{6Z_a^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad \text{avec } R_1=R_2=D/2 \quad F_{vdW} = \frac{AD}{24Z_a^2} \quad (2-3)$$

A est la constante de Hamaker (entre 10^{-19} et 10^{-23} J), typiquement, $Z_a=40$ nm ;

- forces d'attraction causées par le film d'eau adsorbé à la surface des particules. Lorsque l'humidité relative atteint un niveau critique, il y a formation de ponts de liquide entre les particules. Une fois ce pont formé, il exerce une force d'attraction entre les particules sans nécessiter de contact physique entre les surfaces.

Ces forces de cohésion doivent être équilibrées par des forces de dispersion telles que la gravité pour rompre les agglomérats et les agrégats formés dans la poudre sèche.

Dans des mélangeurs internes, Nakajima (1984) propose deux modèles différents d'incorporation du noir de carbone dans l'élastomère. Le premier implique une large déformation et une relaxation subséquente des domaines d'élastomère qui piègent le noir de carbone. Le second implique une rupture des domaines d'élastomère, succédée par un mélange avec le noir de carbone.

2.1.2. Mouillage

Le mouillage et la dispersion des additifs ainsi que leur adhésion à la matrice sont étroitement liées au type et à l'étendue des interactions interfaciales. Une meilleure adhésion qui accompagne un mouillage rapide et une dispersion complète, permet d'obtenir un transfert efficace des contraintes mécaniques à la phase dispersée, et des morphologies plus stables.

Les nombreux paramètres reliés au mouillage et à la dispersion sont l'angle de contact δ , la tension de surface Γ , la tension de surface critique du substrat Γ_c , la polarité, la contamination de la surface, les irrégularités à l'interface, et les arrangements moléculaires (orientation /conformation) de la résine et des additifs aux interfaces. La tension de surface est la tension interfaciale d'un solide ou d'un liquide quand l'autre matériau est le même matériau sous forme gazeuse sous vide. Quand les forces de cohésion sont élevées, la tension de surface est élevée. Une mesure du degré de mouillage est l'angle de contact, qui pour une goutte de liquide L en équilibre avec sa vapeur V sur une surface solide S est donnée par l'équation de YOUNG :

$$\Gamma_{SV} = \Gamma_{SL} + \Gamma_{LV} \cos \delta \quad (2-4)$$

$\delta=0$ pour un mouillage complet, $\delta > 90$ pour un non mouillage

Le mouillage se déroule en trois étapes : adhésion, immersion et pénétration du liquide dans les interstices de l'agglomérat. Un travail est associé à chacune de ces étapes.

- adhésion $W_a = \Gamma_{SV} + \Gamma_{LV} - \Gamma_{SL} = \Gamma_{LV} (1 + \cos \delta)$
- immersion $W_I = 4(\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}) = 4\Gamma_{LV} \cos \delta$
- pénétration du liquide $W_s = \Gamma_{SV} - (\Gamma_{SL} + \Gamma_{LV}) = \Gamma_{LV} (1 - \cos \delta)$

- travail total $W_d = 6\Gamma_{LV} \cos \delta \quad (2-5)$

La valeur du travail d'adhésion est élevée pour δ proche de zéro, c'est à dire pour un bon mouillage. La tension interfaciale Γ_{12} entre les matériaux 1 et 2 est reliée aux tensions de surface de chacun des matériaux par le paramètre d'interaction Φ de Good et Girifalco qui dépend des polarités (proche de l'unité quand les polarités sont égales et nul quand les matériaux sont incompatibles)

$$\Gamma_{12} = \Gamma_1 + \Gamma_2 - 2\Phi(\Gamma_1 \Gamma_2)^{1/2} \quad (2-6)$$

La polarité est définie comme le ratio de la tension de surface du composé polaire par la tension de surface totale. Le concept de tension de surface critique, introduit par Zisman, est souvent utilisé comme indicateur des caractéristiques de mouillage des charges. Pour une série de liquides déposés sur une surface solide donnée, Γ_c est le point pour lequel $\cos\delta$ est égal à 1 sur le tracé de l'angle de contact en fonction de la tension de surface. Il est possible de supposer que tout liquide avec une tension de surface inférieure à Γ_c mouillera la surface du solide.

Les charges présentent généralement des tensions de surface de l'ordre de 50mN/m qui sont souvent supérieures aux tensions de surface des polymères tels que les polyoléfines (environ 28mN/m).

2.1.3. Traitement de surface

Une amélioration de la compatibilité entre les charges et la matrice est possible en fonctionnalisant la surface solide par oxydation, traitement chimique et thermique ou recouvrement. Ceci permet d'augmenter les valeurs de Γ_c , de réduire les différences de polarité, et de minimiser la tension interfaciale conduisant à un mouillage rapide et à une dispersion fine et stable. Il existe principalement deux types de traitement chimique : titanate et silane.

De nombreuses études montrent que le traitement de surface conduit à de meilleures propriétés mécaniques du matériau. Citons par exemple (Marshall et al., 1987 ; Pushpa et al., 1989) pour un mélange de PP/mica, (Lee et Manas-Zloczower, 1995) pour un mélange TiO_2 /LLDPE, et (Jilken, Mälhammar et al., 1991) pour des composites de PP avec diverses charges.

D'autres études (Ess et Hornsby, 1987 ; Suetsugu, White et al., 1987 ; Herzig et Baker, 1993 ; Lee et Manas-Zloczower, 1995 ; Binet et Gendron, 1997) montrent que le traitement de surface s'accompagne par une diminution de la taille des agglomérats et à une distribution de taille plus étroite.

Schreiber et ses collaborateurs (1986, 1990), à l'aide d'une méthode de chromatographie à phase inverse (IGC), ont relié le volume de rétention aux diverses énergies de surface des charges. Ces

énergies de surface sont composées par les interactions polaires de haute énergie (type acido-basique) et les interactions dites dispersives de plus faible énergie (type Van der Waals). De plus, les auteurs ont introduit un terme d'énergie supplémentaire pour tenir compte des interactions électrostatiques et des interactions causées par la présence d'eau sur la surface du solide. Les deux derniers termes sont responsables de l'agglomération inhérente. Plus ceux-ci sont élevés plus les forces de cohésion entre les particules sont élevées conduisant à la formation d'agglomérats. Les auteurs ont étudié l'influence du traitement de surface sur la dispersion du CaCO_3 dans du LLDPE et du TiO_2 dans du LLDPE et du CPE. Ils ont démontré :

1. La dispersion dans le LLDPE, comportement neutre, est améliorée par des traitements de surface diminuant les forces de cohésion du minéral. Les propriétés acido-basiques de surface ont un effet moindre sur la dispersion que les énergies de cohésion
2. Une meilleure dispersion est obtenue dans le CPE, présentant un caractère acide, à l'aide de traitements de surface permettant de diminuer les forces de cohésion et de donner à la charge un caractère basique. Cependant, l'augmentation des interactions polaires entre le minéral et le polymère influence davantage la dispersion que la diminution de l'agglomération inhérente.

2.1.4. Rupture des agglomérats : notion de mélange

Le malaxage est une opération qui permet d'uniformiser un mélange de plusieurs composants. Trois types de mouvement interviennent dans cette opération :

- diffusion moléculaire ;
- diffusion turbulente ;
- convection.

Lors du mélange de polymères, en raison des viscosités très élevées de ces matériaux, le régime d'écoulement est laminaire. Ainsi, il est possible de négliger les diffusions moléculaire et

turbulente. Il est à noter que lors de l'incorporation d'additifs dans une résine, la diffusion moléculaire peut jouer un rôle important et influencer les propriétés des produits obtenus.

La convection implique le mouvement des particules de fluide, ou des agglomérats de solide d'une position à une autre. La convection produit un mélange si l'aire interfaciale entre la phase mineure et la matrice (mélange liquide-liquide), ou si la phase mineure est distribuée dans la matrice sans nécessairement augmenter l'aire interfaciale (mélange solide-liquide ou solide-solide). Le mélange convectif peut être obtenu par un simple réarrangement piston du matériau qui implique un flux type piston et ne nécessite pas une déformation continue du matériau. Ce type de mélange est appelé *mélange distributif*.

Le mélange distributif peut être soit ordonné soit aléatoire, et permet de diminuer la nonuniformité à l'échelle moléculaire par un réarrangement répété de la phase mineure (figure 2-1).

Les forces motrices induisant le mouvement convectif sont typiquement une différence de pression, créant un écoulement de pression, ou le déplacement d'une surface, provoquant un écoulement de cisaillement. Par exemple, dans une extrudeuse, les vis représentent la surface mobile, et les différences de pression sont créées par la rotation des vis. Le mélange obtenu par mouvement convectif est appelé *mélange convectif laminaire*.

La figure 2-2 détaille le mécanisme du mélange convectif laminaire. Soit un tube rempli par un fluide très visqueux initialement au repos dans lequel un traceur est injecté. En absence de diffusion moléculaire, aucun mélange ne se produit. Dès que le fluide est mis en mouvement, la concentration de traceur au point d'injection diminue, l'aire interfaciale augmente. Les deux phases se déplacent alors relativement l'une par rapport à l'autre.

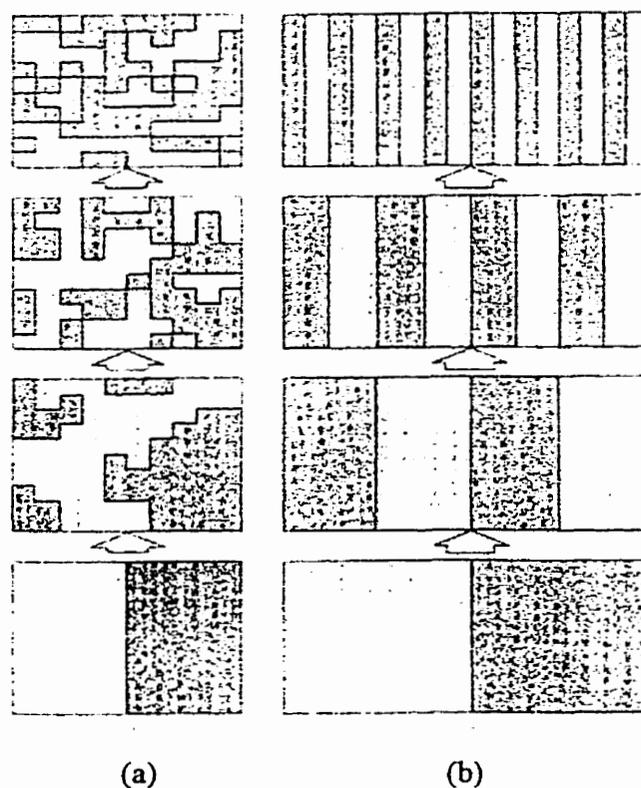


Figure 2-1 : mélange distributif. (a) réarrangement aléatoire, (b) réarrangement ordonné (Gogos et Tadmor, 1979)

Pour le mélange laminaire, la variable importante est la contrainte tandis que la vitesse d'application des contraintes ne joue pas un rôle décisif. Ceci est vrai pour toutes les opérations qui n'impliquent pas des matériaux à seuil ou immiscibles. Cependant, pour des matériaux qui brisent à partir d'une contrainte seuil, les contraintes locales jouent un rôle déterminant. **Des exemples de tels matériaux sont les additifs et le noir de carbone en particulier.** De plus pour les systèmes viscoélastiques, la vitesse d'établissement de la contrainte ou l'historique des contraintes locales peut être très important. Ce type de mélange est appelé *mélange dispersif* pour un système solide-liquide et *homogénéisation* pour des systèmes liquide-liquide. En considérant le mélange dispersif, il faut définir le terme de *taille ultime de particule* qui est la taille de la particule la plus petite qu'il est possible d'obtenir à la fin de l'opération de mélange.

En résumé, pour la mise en forme de polymères, il existe à la fois les mélanges dispersif et nondispersif ou appelés respectivement intensif et extensif.

Pour le mélange extensif, le mouvement est obtenu par convection. Le mélange convectif peut être distributif (ordonné ou aléatoire) ou laminaire. Le mélange convectif laminaire est obtenu en déformant le matériau.

Le processus de rupture d'agglomérats et d'agrégats, formés par cohésion de particules primaires, est appelé dispersion. La rupture se produit dans des zones de *mélange dispersif* où les forces hydrodynamiques induites sur les surfaces solides dépassent les forces de cohésion. Pour obtenir un matériau composite uniforme, les agrégats, issus de la rupture, doivent être distribués dans la matrice de façon homogène. Pour ce faire l'équipement de mise en forme doit présenter des zones de *mélange distributif*. La figure 2-3 détaille le rôle du mélange dispersif et distributif.

Dans un appareil de mélange, les deux mécanismes peuvent se produire simultanément ou successivement de façon individuelle. Il est possible de déterminer si le mélange dispersif s'est produit dans l'appareil en effectuant un bilan entre les forces de cohésion tendant à conserver les particules sous forme d'agglomérats et les forces de rupture liées à l'hydrodynamique de l'écoulement dans l'appareil.

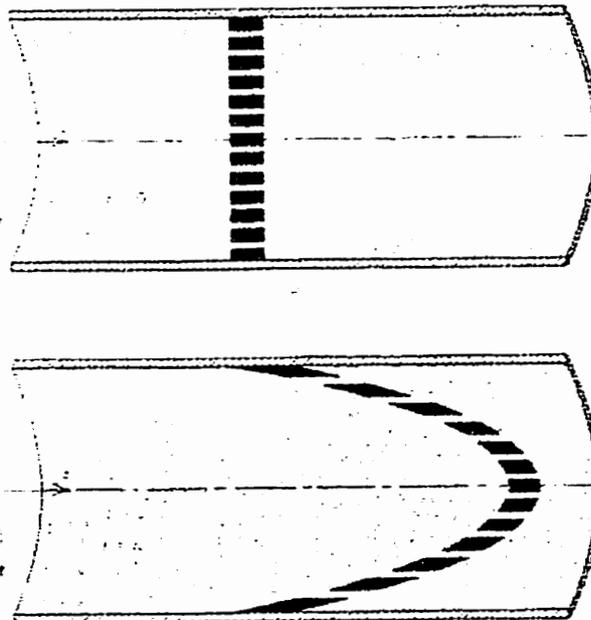


Figure 2-2 : mélange laminaire induit par un écoulement dans un tube (Gogos et Tadmor, 1979)

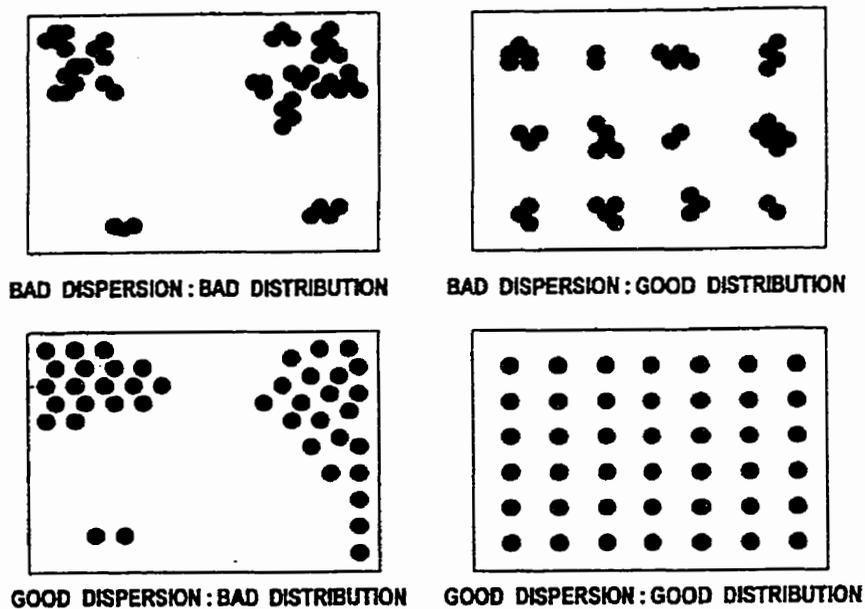


Figure 2-3 : mécanismes de mélange distributif et dispersif

Pour plus d'informations sur les mécanismes de mélange convectif et distributif, le lecteur est invité à consulter l'annexe A.

2.2. Rupture des agglomérats

Au cours des 20 dernières années, les études, menées principalement sur la dispersion de noir de carbone dans différents élastomères, ont conduit à l'identification de deux mécanismes de rupture des agglomérats et des agrégats :

- rupture brutale de l'agglomérat ;
- érosion par détachement d'agrégats de la surface des agglomérats parents. Ces derniers subsistent tout au long du procédé.

2.2.1. Cinétiques d'érosion

L'érosion est initiée à faible cisaillement et se prolonge dans le temps. Des modèles simples, basés sur l'observation, sont établis afin de prévoir l'évolution de la taille des agglomérats en fonction du temps de mélange. De façon générale, quel que soit le couple fluide et charge considéré, l'évolution du rayon de l'agglomérat parent au cours du temps est décrite par une loi cinétique de premier ordre.

Le tableau 2-1 détaille quelques équations d'érosion trouvées dans la littérature. Les études citées ont été menées soit dans des écoulements simples de cisaillement ou dans des mélangeurs internes, où l'écoulement est complexe.

Tableau 2-1 : équations de cinétique d'érosion des agglomérats

fluide	charge	écoulement	loi	référence
PDMS	billes de verre : non cohésives	simple	$\frac{d(R/R_0)}{dt} = -k \frac{a}{R_0}$	(Powell et Mason 1982)
PDMS LLDPE	noir carbone	simple	$\ln \frac{R}{R_0} = kt^*$	Rwei et al. (1991, 1992)
elastomère	noir carbone	complexe	$-\frac{dR}{dt} = k(\beta F_h - F_c)$	Bohlin et al. (1996)
elastomère	noir carbone	complexe	$-\Delta M \propto \sigma R^2 t$	Shiga (1985)
PDMS, LLDPE	TiO ₂	simple	$\frac{R_0 - R}{R} = \frac{k}{T_c} W_a \mu t^*$	Lee et al. (1995)

Rwei et al. (1991, 1992) ont étudié la dispersion d'agglomérats de noir de carbone (NC), sous cisaillement, dans du PDMS et du LLDPE à l'aide d'un rhéomètre transparent à cône et plateau. La distribution de taille des fragments, issus de l'érosion, est obtenue par microscopie optique et analyse d'images. La fraction volumique cumulée de solide en fonction du rayon de la particule est tracée sur un graphe semi-log. Une droite est observée montrant que le mécanisme d'érosion conduit à une distribution de taille normale (gaussienne). Pour décrire la cinétique d'érosion du TiO_2 dans du LLDPE, Lee et Manas-Zloczower (1995) ont considéré le travail d'adhésion entre la matrice et la charge et les forces de cohésion de celle-ci.

Shiga et Furutra (1985) proposèrent 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 taille de particule en se basant sur l'hypothèse suivante : A chaque passage d'un agglomérat dans une zone de cisaillement intense, ce dernier perd une masse, ΔM , proportionnelle à la contrainte hydrodynamique, σ , exercée sur la surface de l'agglomérat, au rayon de celui-ci, et au temps de résidence dans la zone de cisaillement.

Dans un mélangeur interne, Bohlin et al. (1996) décrivent la cinétique d'érosion d'un agglomérat de noir de carbone dans du caoutchouc naturel par l'équation :

$$-\frac{dR}{dt} = k(\beta F_h - F_c) \quad (2-7)$$

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

où k et β sont des paramètres du modèle, F_h est l'expression de la force hydrodynamique donnée par Bagster et Tomi (1974) (voir annexe C), 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. Pour des particules fortement liées donnant un agglomérat dense, $m=2$. Tandis que pour des particules de faible cohésion donnant des agglomérats peu denses, $m=0$. Dans leurs travaux, les auteurs ont

considéré une viscosité du fluide moyenne, et négligent la variation de la viscosité avec l'évolution de la dispersion. De plus, ils supposent que le fluide est newtonien.

Coran et al. (1994) ont étudié la dispersion de noir de carbone dans différents élastomères à l'aide d'un mélangeur type Brabender. La qualité de la dispersion a pu être reliée au temps de mélange. Pour ce faire, les auteurs ont prélevé des échantillons à différents instants au cours de l'opération de mélange et les ont observés sous un microscope optique. En comparant visuellement les photographies obtenues avec des photographies de standards, ils ont pu attribuer à chacun des échantillons un DR ("dispersion rating"). DR est un indice de dispersion variant de 1 à 10, 10 indiquant une dispersion complète.

Les auteurs expriment la concentration de noir de carbone non dispersé (UCB, *undispersed carbon black*) en fonction du temps de mélange. Cette concentration non dispersée correspond aux agrégats dont les dimensions, fixées arbitrairement par les auteurs, sont supérieures à 5-10 μm . Ainsi,

$$\frac{d(\%UCB)}{dt} = -k(\%UCB) \quad \text{soit} \quad \ln(\%UCB) = -kt + \ln(\%UCB_{\text{initial}}) \quad (2-8)$$

Pour relier le % de noir de carbone non dispersé au degré de dispersion DR. Les auteurs utilisent l'équation :

$$\%UCB = 0.694(10 - DR)^{1.4217} \quad (2-9)$$

En remplaçant dans (2-8),

$$DR = 10 - \exp\left[\left(\frac{a - kt}{n}\right)\right] \quad (2-10)$$

$$n = 1.4217 \quad \text{et} \quad a = \ln\left(\frac{\%UCB_{\text{initial}}}{0.694}\right)$$

L'équation précédente n'est valable que pour la dispersion du noir de carbone dans du caoutchouc naturel sur une large gamme de vitesses de mélange. Toutefois, pour d'autres élastomères, cette équation n'est pas vérifiée pour deux raisons :

1. la dispersion est incomplète. En d'autres termes, après un long temps de mélange, les particules ne peuvent être réduites en deçà d'un diamètre moyen dit d'équilibre, supérieur au diamètre des particules primaires. Le degré de dispersion DR ne peut atteindre la valeur constante 10 indiquant une dispersion complète. Dans l'équation (2-10), la valeur 10 est remplacée par DR^∞ ;
2. avec certains élastomères, le processus de dispersion est retardé. Ceci est peut-être lié à un retard d'incorporation causé par un mouillage lent des particules de noir de carbone par ces polymères. Ainsi la valeur de la constante, a, dans (2-10) n'est pas valable.

L'équation (2-10) fut modifiée par les auteurs pour qu'elle puisse décrire le degré de dispersion du noir de carbone dans différents polymères :

$$DR = DR^\infty - \exp\left[\left(\frac{a - kt}{n}\right)\right] \quad (2-11)$$

La constante a est une fonction de t_0 , temps à partir duquel la dispersion s'amorce, c'est à dire lorsque $DR=0$. Les auteurs, à l'aide de cette technique simple de mesure du degré de dispersion, ont pu déterminer les paramètres a, k et DR^∞ permettant de prédire, pour des temps supérieurs à t_0 , l'évolution de DR en fonction du temps de mélange pour différents élastomères.

2.2.2. Mécanisme de rupture

Rwei et al. (1990, 1992) ont observé la rupture d'agglomérats de noir de carbone, sous cisaillement, dans du PDMS et dans du LLDPE. Ils constatent que la rupture s'initie à des cisaillements élevés et dure moins d'une seconde.

Quelques agglomérats de grosse taille sont issus de la rupture. Le passage de l'érosion à la rupture se produit pour un cisaillement critique, $\dot{\gamma}_c$. La contrainte de cisaillement sur un agglomérat peut être généralisée sous la forme :

$$\sigma = k\mu\dot{\gamma} \quad (2-12)$$

où σ est la contrainte subie par l'agglomérat et k est un facteur qui dépend de la géométrie de l'agglomérat, et du type d'écoulement, k est compris entre 1 et 1.5

Au cours d'une étude préliminaire, les auteurs ont montré que la force de cohésion des agglomérats de noir de carbone suivait le modèle de Kendall (2.3.1). Ainsi, $T=M\phi^4$. Un paramètre adimensionnel υ est défini comme le rapport de la contrainte subie par l'agglomérat

$$\text{sur la force de cohésion de celui-ci, et s'écrit : } \upsilon = \frac{k\mu\dot{\gamma}}{M\phi_v^4} = \frac{\mu\dot{\gamma}}{M'\phi_v^4}.$$

Les auteurs effectuent une analyse de la taille des fragments et tracent la fraction cumulée en volume d'agglomérats en fonction du rayon de la particule sur un graphe log-log. Des droites sont obtenues montrant que la distribution de taille des fragments est de type log-normal. Pour des processus de rupture, des distributions de taille log-normales furent observées expérimentalement et prédites de façon théorique (Hiemenz, 1986).

Ainsi, par la définition même de υ , les forces dispersives peuvent être comparées aux forces de cohésion. De plus, les auteurs montrent que ce paramètre peut servir à la prédiction de la distribution en volume des particules.

2.3. Modèles de dispersion

La plupart des modèles décrivant la dispersion de charges sont constitués par deux sous modèles, un pour la cohésion du matériau et l'autre pour les forces hydrodynamiques exercées par le fluide sur le solide.

2.3.1. Modèles de calcul des forces de cohésion

- Modèle de Rumpf

Il s'agit d'un des premiers modèles (Rumpf, 1962) destinés à calculer les forces interparticulaires au sein d'un agglomérat. Le modèle de Rumpf est basé sur plusieurs hypothèses

- il existe un grand nombre de liaisons dans la zone de fracture ;
- les liaisons sont orientées aléatoirement dans la zone de fracture ;
- les particules au sein de l'agglomérat sont placées aléatoirement ;
- toutes les forces interparticulaires peuvent être considérées en terme d'une seule force effective moyenne.

Seules les forces attractives de Van de Waals (équation (2-3)) sont considérées. En sommant ces forces pour un assemblage de particules de taille identique et de fraction volumique ϕ_v ,

$$T_c = \frac{1.1\phi_v}{1-\phi_v} \frac{A}{24Z_0^2D} \quad (2-13)$$

- Modèle de Cheng

Un modèle quasi similaire à celui de Rumpf fut développé par Cheng (1968). La force de cohésion est la moyenne faite sur un grand nombre de liaisons entre deux particules dans le plan de la fracture. Ce modèle prend en considération l'effet de la densité de la poudre, de la distribution de la taille des particules, et de la force entre les particules. Cette dernière augmente avec la diminution de la distance entre les particules. Ainsi, une poudre est d'autant plus cohésive qu'elle est compactée. Cheng considère des particules aléatoirement distribuées en contact avec un nombre variable de voisins. Les voisins les plus proches sont supposés être en contact les uns avec les autres, et sont appelés paire de particules. La fracture se produit dans un plan de forme

variable mais perpendiculaire à la force de traction. Ce plan brise un certain nombre de paires de particules qui dépend de la densité de la poudre.

Hypothèses :

- Cheng a introduit un nombre moyen de voisins pour chaque particule
- La force par unité de surface totale de contact est une moyenne statistique. Cela implique le calcul de la moyenne sur le nombre de micro-contacts par unité de surface de contact, sur la force par micro-contact et sur les orientations de la force au niveau des micro-contacts.

Ainsi Cheng a pu obtenir la relation suivante :

$$T_c = \frac{3}{4} H^0 \frac{\overline{D_s}}{\bar{v}} \frac{\rho/\rho_s}{1-(\rho/\rho_s)} F_{pp}^0 \quad (2-14)$$

- Modèle de Hartley et Parfitt

Hartley et Parfitt (1985) ont obtenu la force de cohésion d'une poudre compacte composée par des particules sphériques de taille uniforme, inférieure au μm , et empilées de manière aléatoire. Lorsqu'une force de traction T est appliquée, la surface de rupture, au sein de l'amas de particules, n'est pas régulière.

$$T_c = \frac{9(D+\tau)(\tau_0-\tau)}{4D^2} \frac{\rho/\rho_s}{1-(\rho/\rho_s)} F_{pp}^0 \quad \text{avec} \quad \tau = D \left[\left(\frac{0.74}{\rho/\rho_s} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (2-15)$$

- **Modèle de Kendall**

Kendall (1988) a proposé un modèle de force de cohésion d'agglomérat basé sur une approche des mécanismes de fracture. L'agglomérat est considéré comme un corps élastique, constitué par des particules sphériques de taille identique, et qui vérifie le critère d'énergie de fracture de Griffith. Kendall suppose que la fracture est séquentielle et se propage dans l'agglomérat. Ce dernier ne se brise pas instantanément comme le suppose Rumpf dans son modèle. Le mécanisme de fracture est basé sur trois niveaux croissants d'observation : un ensemble de deux particules, un assemblage de plusieurs particules et un matériau continu qui se comporte comme un solide fragile et élastique dans lequel une entaille macroscopique de longueur h est creusée. Ainsi,

$$\tau_c = 15.6 \phi v^4 \Gamma_f^{5/6} \Gamma^{1/6} (Dh)^{-1/2} \quad (2-16)$$

où Γ_f est l'énergie de fracture et Γ l'énergie interfaciale des sphères.

2.3.2. Modèles de dispersion

Pour développer une analyse de la rupture d'agglomérats, il est nécessaire de considérer à la fois la structure et la cohésion de l'agglomérat ainsi que l'effet des forces hydrodynamiques sur le solide. La plupart des modèles de dispersion trouvés dans la littérature se limitent à la prédiction de la rupture d'agglomérats dans des écoulements simples et sont une combinaison de deux autres modèles, un pour les forces de cohésion (voir 2.3.1) et un autre pour l'hydrodynamique.

De nombreuses études visant à décrire les écoulements d'un fluide généralement newtonien autour d'un agglomérat ont été menées (Batchelor et Green, 1972 ; Nir et Acrivos, 1973 ; Bagster et Tomi, 1974 ; Sonntag et Russel, 1987). Suivant la définition de l'agglomérat (sphères en contact, sphère imperméable ou poreuse), les contraintes hydrodynamiques sur la surface du solide sont calculées et à l'aide de principes de la mécanique, des critères de rupture sont établis.

Certains modèles de rupture d'agglomérat dans des écoulements simples sont détaillés en annexe C.

Manas-Zloczower et Feke (1988) ont développé un modèle de dispersion dans des écoulements simples en combinant le modèle de Rumpf (voir 2.3.1) et l'analyse hydrodynamique de deux sphères rigides en contact développée par Batchelor et Green (1972) et détaillée en annexe C. Les auteurs considèrent que le procédé de dispersion se fait en trois étapes successives:

- rupture des agglomérats ;
- séparation et éloignement des fragments ;
- distribution des agrégats "libres" dans le mélange.

Les fragments commencent à se séparer les uns des autres, dès que les contraintes internes, induites par les contraintes hydrodynamiques, sont suffisamment élevées pour contrebalancer les forces internes d'adhésion. Les fragments résultant de cette rupture sont entraînés dans la direction de l'écoulement, et continuent d'interagir entre eux. L'étape de séparation est terminée lorsque l'interaction entre les fragments est négligeable. Les agrégats "libres" peuvent alors se briser de manière analogue.

- Hypothèses et équations du modèle :

- l'étape limitante du procédé de dispersion est la séparation de fragments ;
- la distribution de l'orientation des surfaces de fracture (pour chaque agglomérat parent et des fragments successifs) est uniforme et aléatoire ;
- la rupture d'un agglomérat donne des fragments de taille identique ;
- les agglomérats sont supposés de forme sphérique, ainsi le diamètre du fragment après i ruptures est relié au diamètre de l'agglomérat parent par $D_i = D_0 / 2^{i/3}$;
- la force de cohésion de l'agglomérat résulte d'une force effective de Van der Waals entre les particules (équation (2-3)) ;
- le fluide est considéré newtonien ;

- les fragments, de dimension R , sont supposés indépendants lorsque $V_{\text{therm}} \geq |V_{\text{int}}|$. V_{therm} est l'énergie thermique dans le système (produit de la constante de Boltzmann par la température), V_{int} est le potentiel d'interaction entre les fragments. Cette énergie d'attraction diminue lorsque la distance entre les fragments augmente ;

$$V_{\text{int}} = -\frac{AD}{24z} \quad \text{et} \quad V_{\text{therm}} = k_B T \quad (2-17)$$

Les auteurs utilisent une équation adimensionnelle décrivant la cinématique d'un agglomérat dans un champ d'écoulement linéaire (Batchelor et Green, 1972, voir annexe C),

$$\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} - \left[A(r) \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} + B(r) \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} \right) \right] \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} - \frac{C(r)}{Fl} F^*_{\text{vdW}}$$

avec

$$F^*_{\text{vdW}} = \frac{AD}{24z^2} \frac{R}{A} = F_{\text{vdW}} \frac{R}{A} \quad (2-18)$$

où \mathbf{E} est le tenseur de vitesse de déformation, \mathbf{v} est le vecteur vitesse décrivant le mouvement d'une sphère par rapport à l'autre, adimensionnalisé en utilisant $R\dot{\gamma}$. \mathbf{r} est le vecteur position reliant les centres des deux sphères de rayon R , $\boldsymbol{\omega}$ est le vecteur vorticité adimensionnalisé par rapport à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les fonctions $A(r)$, $B(r)$ et $C(r)$ sont des fonctions mobilité qui caractérisent les interactions hydrodynamiques entre les sphères (Batchelor et Green, 1972). Enfin r est l'amplitude du vecteur \mathbf{r} .

Le paramètre Fl est un groupe adimensionnel et s'écrit :

$$Fl = \frac{6\pi\mu R^3 \dot{\gamma}}{A} \quad (2-19)$$

Ce terme permet de comparer les forces visqueuses s'exerçant sur le solide (numérateur) aux forces de cohésion de l'agglomérat (dénominateur).

Pour déterminer complètement les trajectoires relatives des fragments, il faut se fixer des conditions initiales (distance de séparation des fragments, orientation du plan de fracture et la valeur du terme adimensionnel FI). Le temps de rupture d'un agglomérat et de séparation des fragments issus de cette rupture est obtenu en intégrant (2-18) jusqu'à ce que la condition (2-17) soit atteinte.

Pour chaque type d'écoulement, FI doit atteindre une valeur critique pour que la séparation des fragments puisse se faire. Cela correspond à la condition pour laquelle les contraintes hydrodynamiques dans la direction parallèle à l'axe principal de déformation dépassent les forces de cohésion agissant sur une surface de fracture orientée perpendiculairement à l'axe principal de déformation. Cette valeur peut être obtenue en examinant les équations de trajectoire dans les directions principales de déformation. Ainsi,

écoulement	tension biaxiale	cisaillement simple	élongation pure	tension uniaxiale
	$FI \geq \frac{1}{24} \left(\frac{R}{z_0} \right)^2$	$FI \geq \frac{1}{12} \left(\frac{R}{z_0} \right)^2$	$FI \geq \frac{1}{24} \left(\frac{R}{z_0} \right)^2$	$FI \geq \frac{1}{48} \left(\frac{R}{z_0} \right)^2$

- Fraction moyenne d'agglomérats brisée

Les auteurs intègrent les équations de trajectoire (2-18) pour un grand nombre d'orientations initiales du plan de fracture (correspondant à un agglomérat) à l'aide d'une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. L'intégration est réalisée à partir de l'instant où le champ d'écoulement est appliqué jusqu'au temps désiré. Les auteurs définissent une fonction $G_i(\theta_0, \phi_0, t^*)$ représentant les agglomérats de taille i , repérés par des plans de fracture d'orientation initiale (θ_0, ϕ_0) . Pour des durées t^* supérieures au temps de séparation, calculé à l'aide des équations de trajectoire et du critère de séparation, la fonction G_i prend la valeur 1, 0 sinon. Ainsi, la fraction d'agglomérats brisés $F_i(t^*)$, après un certain temps de cisaillement, correspond à la fraction d'orientations initiales du plan de fracture pour lesquelles la condition de séparation (2-17) est vérifiée.

$$F_i(t^*) = \frac{1}{\pi} \int_{\theta_0=0}^{\theta_0=\pi/2} \int_{\phi_0=0}^{\phi_0=\pi} \phi_0 d\theta_0 \sin \theta_0 Gi(\theta_0, \phi_0, t^*) \quad (2-20)$$

En raison d'une vorticité non nulle, le cas du cisaillement simple est différent des autres. La première augmentation observée sur la figure 2-4 correspond à la séparation d'agglomérats alignés favorablement (presque perpendiculairement à l'axe principal de déformation). La seconde augmentation de la fraction d'agglomérats brisés se produit dès que, les particules dont l'orientation n'est pas favorable, ont tourné de manière à présenter leur plan de fracture perpendiculairement à l'axe principal de déformation. Ces deux cas sont présentés sur la figure 2-5.

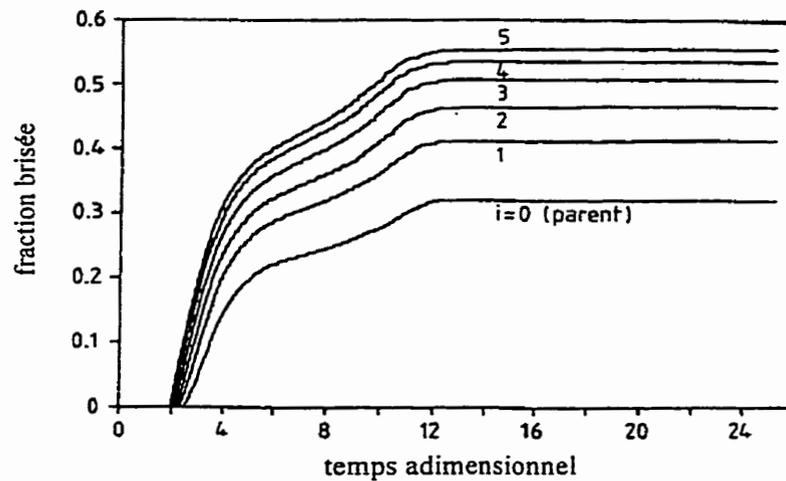


Figure 2-4 : distribution de taille calculée par le modèle de Manas et al. (1988) (cisaillement)

Pour tous les écoulements, le temps nécessaire pour briser les petits agrégats est inférieur au temps nécessaire pour briser les fragments de plus grosse dimension. Ceci est expliqué par le fait que plus la taille du fragment est importante plus les interactions sont de longue distance. De plus, les auteurs montrent que les écoulements élongationnels sont plus efficaces que l'écoulement en cisaillement.

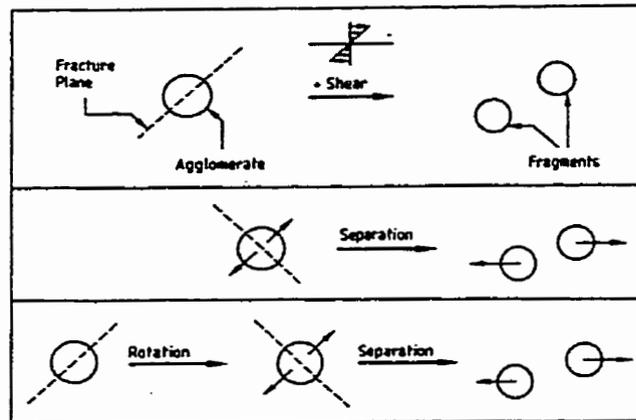


Figure 2-5 : rôle de la vorticité dans le processus de rupture d'agglomérats (Manas et al.,1988)

Les auteurs ont également développé une analyse de la distribution de tailles des fragments en fonction du temps afin de déterminer la quantité totale d'agglomérats de taille i formés après i ruptures consécutives.

Il est à noter que ce modèle est basé sur celui développé par Manas-Zloczower et al.(1982) pour la rupture d'agglomérats dans un mélangeur interne type Banbury.

Un autre modèle de dispersion (Horwat, Feke et al., 1992) est développé, basé sur l'analyse hydrodynamique de Bagster et Tomi (1974) (voir annexe C). Les auteurs étudient l'influence des hétérogénéités de structure sur la dispersion. Pour ce faire, ils utilisent cinq structures d'agglomérats générées par ordinateur suivant le type d'interactions entre particules et le mécanisme d'agglomération.

Pour un écoulement en cisaillement, la force hydrodynamique **maximum** exercée par le fluide sur le plan est donnée par :

$$F_h = \frac{5}{2} \pi \mu \dot{\gamma} R^2 \sin^2 \psi_0 \quad (2-21)$$

Deux types de fracture sont envisagées donnant deux critères de rupture.

- Fracture planaire

Le fragment est supposé se briser en deux parties par rupture du plan divisant la sphère représentant l'agglomérat. L'aire de cette surface est $\pi R^2 \sin^2 \psi_0$, ainsi la contrainte totale subie par la surface est $\sigma = \frac{5}{2} \mu \dot{\gamma}$. En considérant le modèle de Rumpf, les auteurs ont obtenu le critère de rupture suivant :

$$\frac{5}{2} \mu \dot{\gamma} \geq \frac{1.1 \phi_v}{1 - \phi_v} \frac{A}{24 Z_0^2 D} \quad (2-22)$$

- Surface de rupture irrégulière

Les auteurs supposent que l'agglomérat se brise en deux parties suite à la rupture simultanée des N_B liaisons interparticulaires reliant les deux fragments. Les liaisons sont supposées rigides et caractérisées par une force, F_a , uniforme à travers l'agglomérat. La rupture se produit si les forces hydrodynamiques dépassent la force de cohésion des N_B liaisons :

$$\frac{5}{2} \mu \dot{\gamma} \pi R^2 \sin^2 \psi_0 \geq N_B F_a \quad (2-23)$$

Les deux équations précédentes peuvent être réarrangées en terme du groupe adimensionnel, $\mu \dot{\gamma} \pi R^2 / F_a$. Il s'agit d'une contrainte de cisaillement adimensionnelle. En considérant les deux modes de fracture, pour chaque structure, les auteurs ont obtenu les valeurs critiques de cette contrainte de cisaillement adimensionnelle, c'est à dire au moment où le critère de rupture est vérifié, en fonction de la taille du fragment.

2.4. Mesure de la dispersion de charges dans une résine

Le paragraphe suivant détaille les différentes méthodes développées pour déterminer de façon quantitative la dispersion du noir de carbone dans des élastomères tels le BR (Butadiène rubber), le SBR (Styrène-Butadiène rubber) et le NR (Natural rubber). Ces dernières, à l'exception de la mesure de la conductivité qui s'applique aux charges conductrices, sont utilisables pour toutes les charges dispersées dans une résine pour en améliorer ses propriétés. De façon générale, la microscopie donne des informations qualitatives à moins qu'elles soient étendues à une évaluation quantitative. Pour plus d'informations sur la caractérisation de la qualité d'un mélange à l'issue d'une opération de malaxage, le lecteur est invité à consulter l'annexe B qui définit des concepts fondamentaux tels que l'uniformité de composition et la texture d'un mélange introduits par Gogos et Tadmor (1979).

La revue suivante est principalement basée sur quelques articles (Hess, 1962 et 1991 ; Karasek, 1996 ; Shih, 1989) visant à détailler les différentes techniques de mesure de la dispersion de noir de carbone dans des élastomères. Les normes ASTM décrivant les méthodes de mesure de l'état de dispersion de noir de carbone par microscopie furent établies suite aux travaux de Hess (1962).

2.4.1. Microscopie optique

Cette méthode est adéquate pour permettre de comparer ou de mesurer le niveau d'agglomération de NC (noir de carbone) dans des élastomères ou plastiques. Une inspection visuelle d'un composé cryosectionné sous un microscope optique (40 à 100 x) est suffisante pour déterminer si la dispersion est bonne ou mauvaise. Si une information quantitative est désirée, il faut utiliser les standards ASTM D2663, méthode B. Cette dernière consiste à placer une grille de carrés de très petite dimension sur l'image du microscope. Le pourcentage de NC dispersé dont la taille est inférieure à une taille fixée (par exemple la taille représentée par la moitié d'un carré constituant la grille) est obtenu à partir du nombre de carrés couverts par le NC et du *black volume loading*.

La méthode B permet de décrire plus précisément la dispersion du NC dans un élastomère. En effet, il existe 8 pourcentages de dispersion définis par les lettres A (la plus haute dispersion) à H (la plus faible dispersion) et 6 catégories d'agglomérats définis par des codes numériques 1 (le plus petit) à 6 (le plus gros). Ces chiffres correspondent à un diamètre moyen allant de 19 à 295 μm .

Le principal avantage de la microscopie optique est la possibilité d'observer directement les agglomérats de NC. Cette méthode n'est pas influencée par le type de polymère, bien que certains polymères, en particulier à haute teneur de NC, soient plus difficiles à cryosectionner que d'autres. Les inconvénients sont la durée nécessaire à traiter des échantillons (préparation et mesure de la dispersion) et son manque de précision d'un point de vue quantitatif. Il subsiste un degré de subjectivité lors de la sélection de la section à étudier. Les sections les plus fines rendront les particules plus visibles.

2.4.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette méthode est un complément d'analyse et permet d'atteindre l'échelle de l'agglomérat et des particules de NC qui le constituent. Il est possible d'obtenir des informations structurales plus précises. En général, un traitement de surface permet de rendre compte plus facilement de la microdispersion des charges (meilleur contraste entre les phases).

2.4.3. Balayage optique des surfaces

Ebell et Hemsley (1982) ont utilisé la technique de la DFRLM (*dark-field reflected light microscopy*) pour mesurer la rugosité de surfaces d'élastomère préparées par microtomie. Le principe de la DFRLM est basé sur la projection d'un cône creux lumineux sur la surface de l'échantillon. La lumière transmise ne passe pas à travers la lentille de l'objectif avant de frapper l'échantillon (figure 2-6). Aucune diffraction de la lumière ne se produit si la surface est parfaitement lisse. Seules les irrégularités agiront comme centres de diffraction qui renverront un

rayon lumineux à travers la lentille de l'objectif. Ce rayon apparaîtra comme un point lumineux sur un fond noir d'écran de TV.

La figure 2-7 montre le principe de diffraction de la lumière liée à une irrégularité de la surface. L'intensité de la lumière diffractée est proportionnelle à la profondeur de l'irrégularité. Ainsi en reliant le signal à un oscilloscope, il est possible de quantifier l'intensité de la lumière diffractée. Une surface très rugueuse, représentative d'une mauvaise dispersion, donnera un signal intense avec de nombreux pics. Tandis qu'une surface lisse, représentative d'une bonne dispersion, donnera un signal peu intense.

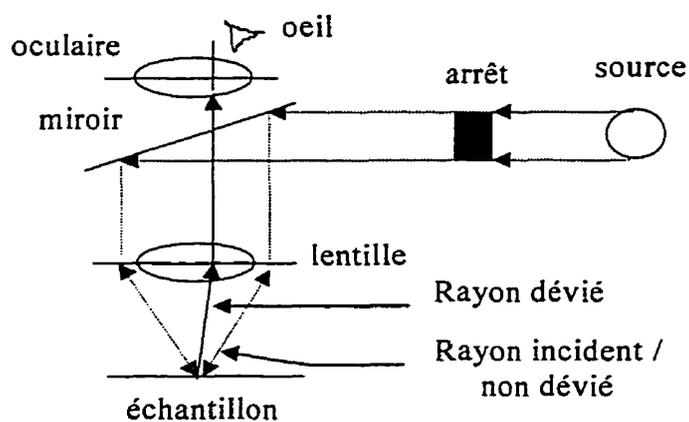


Figure 2-6 : principe de la DFRL

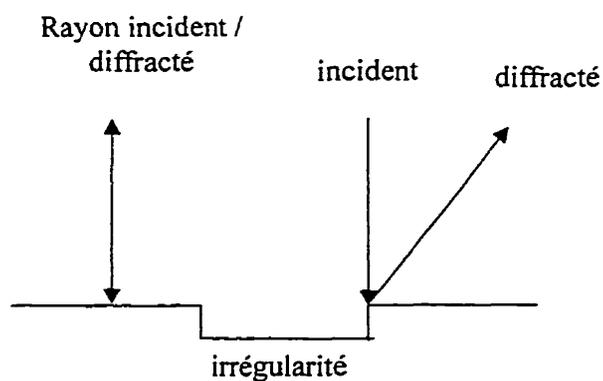


Figure 2-7 : rayon diffracté par une irrégularité de surface

Pour quantifier la dispersion, il a fallu choisir un critère à partir de l'observation des signaux obtenus sur l'oscilloscope. Une ligne est tracée joignant les points les plus bas, puis la mesure des hauteurs de pic est réalisée. La hauteur moyenne est calculée ainsi que la déviation standard des hauteurs de pic par rapport à la moyenne. La hauteur moyenne est relative à la rugosité moyenne de la surface et la déviation standard est fonction de la variabilité de la surface. Dans une étude sur la dispersion de noir de carbone dans un mélangeur, les auteurs montrent que ces paramètres diminuent avec l'augmentation de la durée de mélange.

2.4.4. Mesure de la rugosité de surface

Cette méthode est basée sur le passage d'un stylet fin sur un échantillon d'élastomère coupé afin de mesurer la rugosité de la surface causée par la présence d'agglomérats. Cette technique est détaillée dans la norme ASTM D2663, méthode C.

La mesure de rugosité de surface est très précise et peut s'appliquer à tous les types d'élastomères (quelques plastiques), à tous les pigments quelle que soit leur teneur. De plus, la mesure est rapide. L'inconvénient est principalement lié à la calibration de l'appareil, car cela nécessite une méthode microscopique. Cette technique ne peut pas s'appliquer aux plastiques en raison des fractures fragiles lors de la préparation de l'échantillon.

2.4.5. Conductivité électrique

Pour de faibles teneurs de NC dans un polymère, la conductivité est faible. Au fur et à mesure que la quantité de NC augmente, à une certaine valeur dite critique, la conductivité se met à croître rapidement jusqu'à une certaine limite. L'effet tunnel est un mécanisme prépondérant dans la conduction du courant dans les composés chargés de NC. Le courant tunnel est exponentiellement proportionnel à l'inverse de la distance moyenne entre agrégats. Par conséquent, la conductivité augmente avec la teneur en NC, la diminution de la taille des particules, et la porosité des particules. Tout ceci permet d'obtenir un nombre d'agrégats par

unité de poids de NC plus élevé. Il est à noter qu'une mauvaise microdispersion liée à l'existence d'un réseau entre particules, tend à augmenter la conductivité. La méthode et l'appareillage nécessaires à la mesure de la conductivité électrique d'un échantillon est détaillé par la norme ASTM D991. L'avantage majeur de cette méthode est l'accès direct à la microdispersion du NC. Cependant elle n'est applicable qu'à des charges **conductrices de type et de teneur connus**.

2.4.6. Radiographie par rayon X

La procédure est détaillée par Boluk et Schreiber (1986) pour l'étude de la dispersion de rutile (TiO_2) dans du LDPE et de CPE dans un Brabender.

Des sections microtomées de polymère chargé et moulé sont préparées. Ces dernières sont exposées à des rayons X de longueur d'onde de 0.228nm à l'aide d'une source chrome. Les coefficients d'absorption du rutile étant très supérieurs à ceux du polymère, les régions occupées par le polymère transmettront les rayons sur un papier photosensible et seront noircis. Les particules de rutile, absorbant les rayons, agiront comme un écran et 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. Elles peuvent être interprétées à l'aide de méthodes statistiques afin de déterminer l'intensité de ségrégation et donc une interprétation quantitative de la dispersion. Les appareils modernes sont capables d'irradier des surfaces d'échantillon relativement grandes jusqu'à 20 cm. La résolution est d'environ 25 μm pour des pigments inorganiques dans des élastomères ou des plastiques.

2.4.7. Diffusion de la lumière à faible angle d'incidence

Le principe est décrit par Galanti et Sperling (1970). Ils ont appliqué la diffusion de la lumière pour estimer la surface d'une particule.

Les mesures par diffusion de lumière peuvent donner de nombreux et utiles renseignements sur deux phases non homogènes. Il faut pour cela que les dimensions caractéristiques de la particule soient du même ordre de grandeur que la longueur d'onde utilisée. Une méthode de détermination de la surface S et d'une distance de corrélation, a , est développée à partir de la distribution angulaire de la radiation diffusée dans de tels systèmes.

Le paramètre a est défini par un tracé de $I_{\theta}^{-1/2}$ en fonction de $4 \sin^2 (\theta/2)$ et par la relation

$$a = \frac{\lambda'}{2\pi} \left(\frac{\text{pente}}{\text{ordonnée origine}} \right)^{1/2} \quad (2-24)$$

I_{θ} : intensité de la lumière diffusée sous un angle θ

λ' : longueur d'onde de la lumière dans le milieu

Pour la dispersion de sphères : $R^2 = 10a^2$

2.4.8. Indices de dispersion obtenus par analyse d'image

Depuis une vingtaine d'années, sont apparus des logiciels qui traitent les images obtenues par les différentes techniques de microscopie. Les analyseurs d'image sélectionnent et dénombrent les particules dont la dimension est supérieure à une valeur donnée.

A partir de ces informations quantitatives sur le nombre d'agglomérats et leur dimension, il est possible de calculer une distribution de taille et divers indices de dispersion. De plus, il est possible de rendre compte de la texture de l'échantillon. Pour ce faire, une procédure de dénombrement après dilatation est utilisée (Herzig et Baker, 1993). Chaque objet voit son diamètre augmenter d'une certaine quantité, cycle de dilatation, et les objets disparaissant après chaque dilatation sont comptés. Une distribution de distances interparticulaires est obtenue. Ceci

permet de rendre compte de la différence entre les distributions aléatoire, ordonnée et agglomérée. **Il est à noter qu'il est difficile d'analyser des systèmes très chargés.**

2.4.8.1. Fraction surfacique d'agglomérats

La fraction surfacique d'agglomérats est obtenue par observation, à l'aide d'un microscope électronique à balayage, d'une surface d'un échantillon microtomé. Cette approche a été développée par Suetsugu (1990).

$$\phi_a = \frac{\pi}{4A_s\phi_v} \sum_{i=1}^N n_i d_i^2 \quad (2-25)$$

où A_s est la surface observée sous le microscope, ϕ_v la fraction volumique de la charge, d_i et n_i sont respectivement le diamètre et le nombre d'agglomérats.

Ainsi, (mauvaise dispersion) $0 \leq \text{indice Suetsugu} = 1 - \phi_a \leq 1$ (bonne dispersion)

2.4.8.2. Les divers diamètres moyens

A partir de la connaissance des diamètres des agglomérats obtenus par analyse d'images (quelle que soit la méthode microscopique utilisée), il est possible de calculer divers diamètres moyens, dépendant de la valeur de l'exposant choisie.

$$d = \frac{\sum_i n_i d_i^n}{\sum_i n_i d_i^{n-1}}, \quad \text{avec } n \geq 1 \quad (2-26)$$

Les diamètres moyens les plus couramment utilisés sont :

- diamètre moyen en nombre d_n : $n=2$
- diamètre moyen en volume d_v : $n=4$

Plus l'exposant du numérateur est élevé, plus les grosses particules influencent la valeur du diamètre moyen. Ess et Hornsby (1987) dans une étude sur la dispersion de charges dans une extrudeuse bavis, ont utilisé le diamètre moyen en volume comme indice de dispersion.

2.4.8.3. Les indices de mélange

Comme présenté en annexe B, il existe plusieurs indices permettant d'estimer la *qualité du mélange* obtenue à la fin de l'opération. Boluk et Schreiber (1986) ont utilisé l'intensité de ségrégation pour estimer l'état de dispersion du rutile dans du polyéthylène.

2.5. L'extrusion bavis corotative

2.5.1. Généralités sur l'extrusion bavis

Les zones de fonctionnement d'une extrudeuse bavis sont identiques à celles d'une monovis, c'est à dire : convoyage solide, fusion et écoulement à l'état fondu. Toutefois, il existe plusieurs différences entre les deux appareils. L'écoulement dans une extrudeuse bavis est chaotique en raison de l'asymétrie liée à la présence de deux vis, l'extrudeuse bavis peut être auto-nettoyante (*self-wiping*) et enfin, ce qui diffère fondamentalement d'une extrudeuse monovis est l'aspect modulable de l'appareil. En effet, une extrudeuse bavis est constituée par des petits éléments que l'on peut agencer à son gré sur un arbre cannelé pour obtenir un profil donné. On trouve principalement des éléments de pompage à pas direct ou inverse et des éléments malaxeurs. Ces derniers sont dépourvus d'hélicité, de section identique à celle des éléments de vis, et d'une épaisseur variable suivant la fonction désirée. Ils sont montés sur les arbres en étant décalés d'un

certain angle les uns par rapport aux autres, ce qui provoque pendant leur rotation des écoulements complexes, aptes à un mélange efficace. Ce décalage est dit direct (ou droit) si les sommets créent un pseudo-chenal analogue à celui d'un élément de vis à pas direct. Dans le cas contraire, le décalage est inverse (ou gauche). Les éléments malaxeurs et de vis à pas inverse sont restrictifs et s'opposent à l'écoulement du polymère vers l'aval de la machine.

Une autre particularité de l'extrudeuse bavis est que les chenaux de la vis ne sont que partiellement remplis. En effet, le convoyage de matière solide se fait par l'effet de déplacement positif des vis interpénétrées, et non plus comme en monvis sous l'effet des forces de frottement. Il en résulte que la zone d'alimentation, et plus généralement les zones de transport le long de la vis, à l'exception des éléments restrictifs, peuvent n'être que partiellement remplies. Ainsi, les deux paramètres de fonctionnement, débit massique d'alimentation Q_m , et vitesse de rotation N , peuvent être découplés. Le procédé d'extrusion bavis présente une grande souplesse de fonctionnement. Le taux de remplissage local devient un paramètre dont il faut tenir compte lors de la modélisation des écoulements.

2.5.1.1. La zone de convoyage solide

En extrusion bavis, la matière est convoyée par pompage volumétrique lié à la rotation des vis interpénétrées. Il est possible de sous alimenter une vis sans nuire pour autant à son fonctionnement. De façon générale, les bavis sont alimentées par des systèmes doseurs, volumétriques ou pondéraux, permettant de fixer le débit d'alimentation. En pratique, il est observé que le débit d'alimentation (ou d'avalement de la vis) est proportionnel à la vitesse de rotation et augmente avec le pas des éléments. Le débit pratique d'utilisation peut être limité par:

- le couple maximal de la machine. A une vitesse donnée N , il n'est pas possible de dépasser un certain débit d'alimentation Q_m , sans conduire au blocage de la machine. Le taux de remplissage devient trop important ;
- les éléments utilisés, qui correspond à l'existence de matière non fondue en sortie de la machine. Les éléments utilisés n'assurent pas la fusion du matériau. La notion de

sévérité d'un élément apparaît ici. Ils peuvent être classés par ordre croissant, depuis les éléments de vis à pas direct, aux éléments malaxeurs décalés en sens direct, puis en sens inverse, aux éléments de vis à pas inverse et enfin à la combinaison de plusieurs de ces éléments restrictifs.

2.5.1.2. La zone de fusion

La fusion dans une extrudeuse bivis reste mal comprise et peu étudiée. En général il est observé que la fusion est très rapide et ne passe pas par la formation d'une poche de liquide dans le chenal comme en extrusion monovis, mais par un mélange de polymère déjà fondu et de polymère encore solide. La fusion est d'autant plus rapide que le profil est restrictif, les éléments de vis et malaxeurs inverses étant les plus efficaces. Lorsqu'un élément de vis à pas inverse est placé sur l'arbre pour assurer la fusion, les granules solides se compactent, se ramollissent et se déforment au fur et à mesure qu'ils s'approchent de l'élément restrictif et passent à l'état fondu dès qu'ils rencontrent l'élément inverse

Shih (1996) présente une revue de la littérature sur les travaux de visualisation effectués afin d'observer le convoyage du solide et la fusion de celui-ci dans une extrudeuse bivis corotative.

2.5.1.3. La géométrie d'une extrudeuse bivis corotative interpénétrée

Trois paramètres suffisent à décrire la section des vis dans un plan perpendiculaire aux axes (Booy, 1980) : le rayon des vis, R_s , l'entraxe, C_l , et le nombre de filets, n_f . La forme de cette section est directement fonction du nombre de filets. Si une vis à 2 filets est considérée (figure 2-8), la profondeur du chenal perpendiculaire à l'axe est donnée par :

$$H(\gamma) = R_s(1 + \cos \gamma) - \sqrt{C_l^2 - R_s^2 \sin^2 \gamma} \quad (2-27)$$

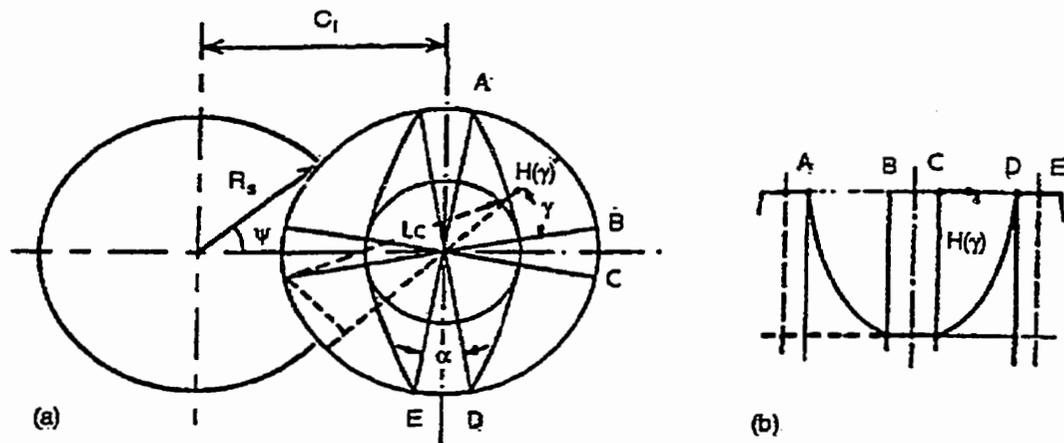


Figure 2-8 : évolution de la profondeur du chenal dans les sections transversales (a) et axiales (b) pour des vis à deux filets

Cette profondeur n'est pas fonction du nombre de filets. Cependant, n_f déterminera la largeur et le nombre de chenaux indépendants n_c . La figure 2-9 montre les chenaux indépendants empruntés par un observateur se déplaçant du point A vers le point T dans le sens horaire. Dans ces 3 chenaux imbriqués, les conditions d'écoulement sont considérées comme identiques.

Ainsi, au niveau de la modélisation, on pourra se limiter à l'étude d'un seul chenal, dans lequel s'écoulera un débit $Q_{ch} = Q_m / n_c$ avec $n_c = 2n_f + (\alpha \cdot n_f) / \pi$, le nombre de chenaux indépendants. La largeur d'un chenal est donnée par

$$W = \frac{B \cos \xi}{n_f} - e \quad \text{avec} \quad e = \alpha R_s \sin \xi \quad \text{et} \quad \tan \xi = \frac{B}{\pi D_f} \quad (2-28)$$

où B est le pas de la vis, e l'épaisseur du filet, α l'angle qui définit e (figure 2-8), ξ l'angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe des vis et D_f le diamètre du fourreau. Dans l'équation précédente, l'expression de ξ est valable pour le cas de chenaux peu profonds.

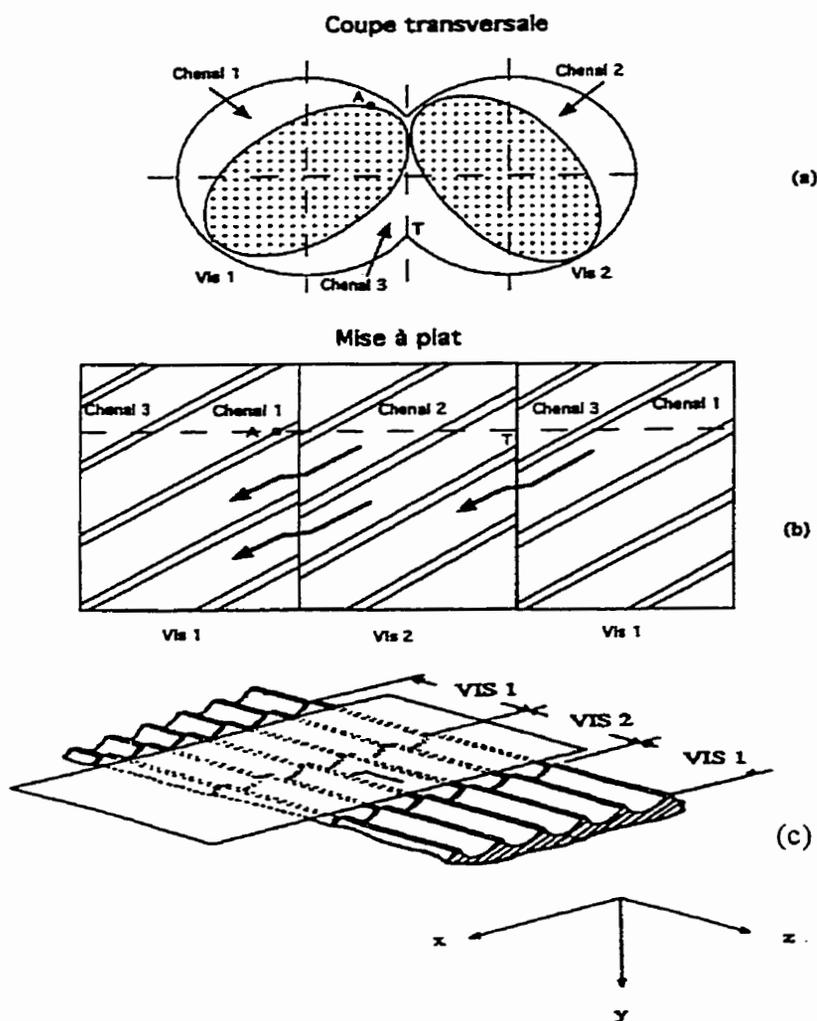


Figure 2-9 : géométrie de vis à deux filets (White, 1987) (coupe transversale (a), et vue de dessus (b), géométrie déroulée (c))

2.5.2. Modélisation de l'écoulement dans les divers éléments d'une extrudeuse bivis corotative interpénétrée

L'approximation la plus généralement utilisée pour modéliser l'écoulement dans une extrudeuse bivis est de considérer les vis fixes avec le fourreau tournant autour. Cette hypothèse a pour conséquence de négliger la zone d'interpénétration des vis. Comme en extrusion monovis, les chenaux sont déroulés (figure 2-9(c)).

2.5.2.1. Écoulement dans les éléments de vis

L'analyse la plus simple est de considérer un écoulement 1D dans la direction z , avec deux composantes de vitesse $u(y)$ et $w(y)$. Les équations de Navier se réduisent au système simple suivant :

$$\begin{aligned}\frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta \frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta \frac{\partial w}{\partial y} \right)\end{aligned}\quad (2-29)$$

En considérant un fluide newtonien de viscosité μ , pour une chambre en C de longueur L_C , de largeur W et de profondeur H , en supposant que le débit transversal est nul (pas de passage de matière entre les chenaux au dessus du filet), le débit axial (Q_{ch}) dans le chenal est la différence entre les débits de cisaillement (Q_C) et de contre pression (Q_p).

Le tableau 2-2 montre que ΔP_i est supérieur à ΔP_d . Ainsi, pour une chambre en C de pas inverse, de longueur L_C , il faudra avoir en amont une longueur de pas direct plus importante, afin de créer la pression nécessaire au franchissement de l'élément restrictif.

Tableau 2-2 : débit et perte de charge dans un chenal pour un écoulement 1D dans des éléments de vis à pas direct et inverse

type d'éléments	pas direct	pas inverse
conditions initiales	$u(0) = 0$ $u(H) = -U \sin \xi$ $w(0) = 0$ $w(H) = U \cos \xi$	$u(0) = 0$ $u(H) = -\sin \xi$ $w(0) = 0$ $w(H) = U \cos \xi$
débit dans le chenal	$Q_{ch} = W \frac{U \cos \xi}{2} H - \frac{WH^3}{12\mu} \frac{\Delta P_d}{L_c}$	$Q_{ch} = -W \frac{U \cos \xi}{2} H + \frac{WH^3}{12\mu} \frac{\Delta P_d}{L_c}$
perte de charge	$\Delta P_d = \frac{12\mu L_c}{WH^3} \left[\frac{U \cos \xi WH}{2} - Q_{ch} \right]$	$\Delta P_d = \frac{12\mu L_c}{WH^3} \left[\frac{U \cos \xi WH}{2} + Q_{ch} \right]$

où $U = \pi D_f N$ est la vitesse de rotation du fourreau autour des vis.

Cette longueur est donnée par :

$$L_c^* = L_c \frac{U \cos \xi + 2Q_{ch}}{U \cos \xi - 2Q_{ch}} \quad (2-30)$$

Les éléments à pas direct bâtissent donc une pression qui est consommée par les éléments à pas inverse. Par conséquent, le taux de remplissage aura tendance à augmenter avant le pas inverse et à chuter au passage du pas inverse pour croître progressivement dans les éléments à pas direct suivants.

Il est possible de tenir compte de la géométrie du chenal, détaillée auparavant, par l'introduction de coefficients correcteurs F_d et F_p (facteurs de forme) comme pour l'extrusion monovis. Le débit dans le chenal d'un élément à pas direct est de la forme (White, 1990) :

$$Q_{ch} = W \frac{U \cos \xi}{2} H_0 F_d - \frac{WH^3}{12\mu} \frac{\Delta P_d}{L_c} F_p \quad (2-31)$$

Pour rendre compte de la zone d'interpénétration, Wang et al. (1989) ont résolu le cas 2D à l'aide de la théorie de la lubrification hydrodynamique. Les auteurs considèrent que le passage d'une vis sur l'autre entraîne une perte de charge supplémentaire dans la direction transverse x . Le système d'équations (2-29) est résolu pour un fluide loi puissance par une méthode de volumes finis couplée à une méthode dite "FAN" détaillée ultérieurement.

Le premier niveau de généralisation de l'écoulement 1D consiste à introduire les trois composantes du champ de vitesse (u, v, w), mais à négliger leur dépendance en fonction de z . Les équations de Navier-Stokes se réduisent à :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\eta \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left[\eta \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] \quad (2-32)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\eta \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + 2 \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta \frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad (2-33)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\eta \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta \frac{\partial w}{\partial y} \right) \quad (2-34)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (2-35)$$

Pour des fluides newtoniens, les équations (2-32), (2-33) et (2-35) d'un côté et (2-34) d'un autre peuvent être résolues séparément. Dans le cas de fluides non newtoniens, les équations sont couplées par le biais de la viscosité qui dépend de la norme du tenseur de vitesse de déformation:

$$\dot{\gamma}^2 = 2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \right] + \left[\left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \quad (2-36)$$

Pour un fluide loi puissance, la viscosité dépend du taux de déformation généralisé :

$$\eta = K \left[\dot{\gamma}^2 \right]^{\frac{n-1}{2}} \quad (2-37)$$

Pour résoudre ce système, une méthode itérative a été utilisée par Wang et al. (1989).

Ainsi, des courbes caractéristiques sont obtenues en reportant le débit adimensionnel en fonction de la perte de charge adimensionnelle :

$$Q^* = \frac{Q}{2\pi R_s^3 N \cos \xi} \quad \frac{dp^*}{dz^*} = \frac{R_s^{n+1}}{K(2\pi R_s N \cos \xi)^n} \frac{dp}{dz} \quad (2-38)$$

Les courbes ne dépendent plus de la vitesse de rotation N , mais seulement de l'indice de pseudoplasticité n et de l'angle ξ qui est fonction du pas, B , de l'élément (voir (2-28)). Les tendances suivantes sont observées (Huneault, 1997 et White, 1990) :

- pour un débit Q^* donné, la pression générée augmente avec la diminution du pas. La capacité de convoyage d'un élément de vis augmente avec le pas. Pour un élément inverse, les mêmes tendances sont observées, la perte de charge générée (gradient de pression négatif) est d'autant plus grande que le pas est petit ;
- la capacité de pompage diminue avec la diminution de l'indice de loi de puissance n .

Si des courbes non adimensionnelles sont tracées, il est observé que :

- pour un débit dans le chenal fixé, la pression générée par un élément direct augmente avec la vitesse de rotation N . Cependant une perte de charge sera nécessaire au-delà d'un certain débit limite ;
- la perte de charge induite par un élément inverse augmente avec le débit et la vitesse de rotation.

Les résultats obtenus par la résolution du système simplifié (lubrification hydrodynamique) (2-29) est comparée à la résolution du système d'équations précédent résolu par éléments finis (plus long et plus coûteux) (Wang et White, 1989 et White, 1990). L'écart observé est seulement de 10%.

Une approche développée par Sastrohartono et Jaluria (1995) consiste à décomposer l'élément de vis en deux régions distinctes : une région de translation, et une région interpénétrée. L'écoulement dans la zone de translation est considéré comme identique à celui dans un chenal d'extrudeuse monovis (résolution par différence finie). Tandis que l'écoulement dans la zone

d'interpénétration est résolu par éléments finis. Les écoulements sont simulés séparément puis couplés de manière à modéliser la totalité de la zone de transport d'une extrudeuse bivis corotative. Les auteurs ont également résolu les équations de transfert de chaleur.

2.5.2.2. Ecoulements dans les éléments malaxeurs

Les premières approches théoriques sont basés sur l'utilisation de méthodes de volumes finis, en considérant les approximations de la lubrification hydrodynamique pour la géométrie mise à plat (Szydowski, Brzoskowski et al., 1987 et 1988) ou la géométrie cylindrique (Agassant, Avenas et al., 1996).

La figure 2-10 détaille le découpage en volumes finis d'un bloc de 4 éléments malaxeurs. Il est à noter que chaque malaxeur est déroulé dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. Ainsi, chaque rectangle délimité par deux rectangles sombres sont des chambres en forme de C dont la géométrie est détaillée par l'équation (2-27). Chaque rectangle sombre est un des sommets du malaxeur. En supposant l'écoulement isotherme et un fluide newtonien, la résolution du système d'équations (2-29) (dans le système de coordonnées cylindriques) permet d'obtenir pour chaque volume élémentaire repéré dans le plan (θ, z) par (i, j) l'expression des débits locaux suivant θ et z

$$\begin{aligned}
 Q_{\theta}(i, j) &= v(i, j) + \beta(i, j)\Delta p_{\theta}(i, j) \\
 Q_z(i, j) &= \delta(i, j)\Delta p_z(i, j) \\
 &\text{avec} \\
 v(i, j) &= E_m \cdot U \cdot R_2 \left[\frac{1}{2} - \frac{R_1^2(i, j) \log R_2 / R_1(i, j)}{R_2^2 - R_1^2(i, j)} \right] \\
 \beta(i, j) &= \frac{E_m}{\mu \Delta \theta(i, j)} \frac{R_2^2 - R_1^2(i, j)}{4} - \frac{R_2^2 R_1^2(i, j) \cdot (\log R_2 / R_1(i, j))^2}{R_2^2 - R_1^2(i, j)} \\
 \delta(i, j) &= \frac{\Delta \theta(i, j)}{8 \mu E_m} \left[R_2^4 - R_1^4(i, j) - \frac{(R_2^2 - R_1^2(i, j))^2}{\log R_2 / R_1(i, j)} \right]
 \end{aligned} \tag{2-39}$$

Δp_z et Δp_θ sont les différences de pression entre noeuds voisins suivant les deux directions considérées, E_m est l'épaisseur de l'élément, $R_1(i,j)$ le rayon du malaxeur pour le volume considéré, $\Delta\theta(i,j)$ l'angle associé à ce volume et $R_2=R_s$ (figure 2-10).

Un bilan massique sur chaque volume est écrit sous la forme :

$$Q_\theta(i-1, j) + Q_z(i, j-1) = Q_\theta(i, j) + Q_z(i, j) \quad (2-40)$$

En remplaçant, dans cette équation, Q_θ et Q_z par leur expression, on se ramène à la résolution d'un système d'équations en pression. Cette méthode a été développée par Tadmor et al. (1974) et s'appelle la méthode FAN (*Flow Analysis Network*).

La démarche a été effectuée pour une géométrie plane (x, z) par Szydowski et al. (1987).

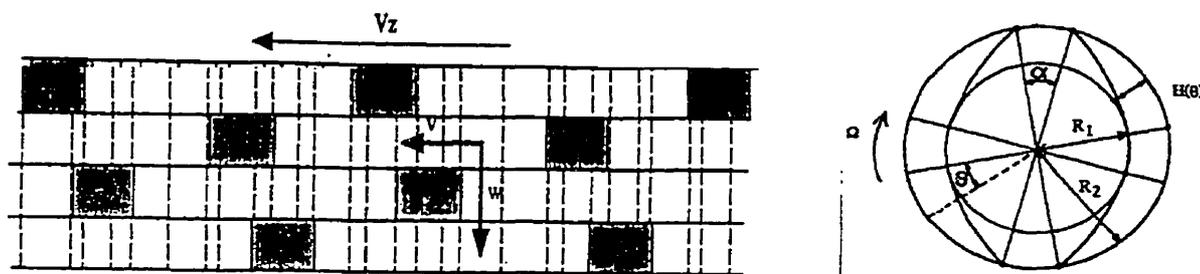


Figure 2-10 : écoulement circonférentiel autour d'un malaxeur, et découpage du bloc en volumes finis (Agassant et al., 1996)

L'étude de l'écoulement circonférentiel autour d'un malaxeur montre que la pression p_θ atteint un maximum juste en amont du sommet du malaxeur (par symétrie, existence d'un minimum en aval). La valeur de ce maximum est d'autant plus élevée que le jeu entre le sommet du malaxeur et le fourreau est faible. Ainsi, dans un bloc malaxeur, la matière s'écoule dans un pseudo-chenal défini par les différents sommets des malaxeurs constituant le bloc. Par conséquent, le sens de décalage des sommets est équivalent à un changement de signe du pas d'un élément de vis. Comme pour ce dernier, la pression consommée par un bloc malaxeur gauche est supérieure à la

pression générée par le même malaxeur de décalage droit, entraînant ainsi un remplissage de la section de vis précédant cet élément restrictif.

Des courbes sont tracées en reportant le gradient de pression adimensionnel en fonction du débit adimensionnel paramétrées par l'angle de décalage (équation (2-38), avec $\cos\xi=1$) (Agassant et al., 1996 ; White, 1990 ; Huneault et al., 1996 et 1997 ; Wang, 1989), il est observé que :

- A l'aide de la méthode de résolution détaillée auparavant, les simulations montrent que la capacité de mise en pression augmente avec l'angle de décalage jusqu'à une valeur d'environ 45° , puis diminue et s'annule pour une valeur d'autant plus faible que le débit Q^* est grand. Au-delà, le bloc malaxeur consommera de la pression, avec un maximum pour un décalage gauche de 45° ;
- la pression générée par un bloc direct est d'autant plus faible que le débit est grand. Tandis que la pression consommée par un bloc inverse augmente avec le débit ;
- la capacité de mise en pression augmente avec l'épaisseur, E , du bloc malaxeur ;
- les capacités de pompage et de convoyage sont plus faibles dans des blocs malaxeurs que dans des éléments de vis ;
- Pour des disques décalés de 90° , le bloc est dit neutre dans le sens où il n'existe pas de chenal apparent. La courbe caractéristique de cet élément passe par l'origine montrant que cet élément ne présente pas de direction de pompage préférentielle.
- comme pour des éléments de vis, la capacité de pompage diminue avec l'indice de pseudoplasticité n ;

2.5.2.3. *Efficacité de mélange des blocs malaxeurs*

La figure suivante montre une chambre en C dans un bloc malaxeur et détaille les divers flux entrant ou sortant de la chambre (Szydlowski, Brzoskowski et al., 1987).

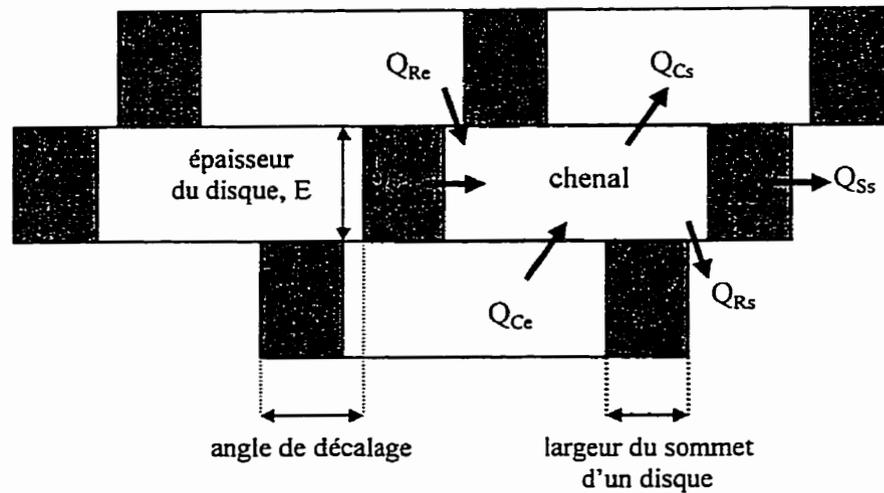


Figure 2-11 : flux entrant et sortant d'un malaxeur

Q_C est le débit axial (dans le sens de l'écoulement), Q_S est le débit de matière qui passe entre le sommet et le fourreau. Q_R est le débit de matière lié au décalage entre les disques. Les indices e et s permettent d'identifier les débits entrant et sortant du chenal considéré.

Les auteurs ont défini un facteur, G , qui permet de quantifier le mélange dans la chambre en C considérée : $G = \frac{Q_{Rs}}{Q_{ch}}$. Des valeurs élevées du facteur G traduisent un mélange efficace et une augmentation du temps de séjour dans le bloc malaxeur.

Les simulations ont montré :

- G augmente avec l'épaisseur du disque E_m ;
- G augmente avec la vitesse de rotation des vis ;
- une augmentation du débit volumétrique diminue de façon dramatique le mélange ;
- G 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 fixé, le mélange dispersif augmente avec l'épaisseur des disques, 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 (Q_{RS} augmente). Ainsi, le mélange distributif augmente, alors que le mélange dispersif diminue.

Huneault et al. (1996) utilisent une méthode de volumes finis pour étudier l'écoulement d'un fluide newtonien dans un bloc malaxeur (méthode FAN). Les auteurs définissent un nombre de recirculation qui représente le nombre de fois que le fluide passe à travers un disque de l'élément malaxeur (figure 2-11). Ce nombre quantifie le mélange distributif. Les auteurs montrent qu'une augmentation de l'épaisseur des disques conduit à une diminution du nombre de recirculation et à une augmentation du taux de cisaillement moyen dans le chenal (augmentation du mélange dispersif). Les auteurs montrent également que le nombre de recirculation augmente dès que l'angle de décalage devient supérieur à l'angle α défini par le sommet du disque (figure 2-10). Dans le cas contraire, le chenal est complètement fermé, le débit de recirculation (Q_R) est nul (figure 2-11).

2.5.2.4. Efficacité globale de l'extrudeuse et temps de séjour

Il existe différentes méthodes, rappelées par Harlin (1996), pour estimer l'efficacité de mélange produite dans un appareil :

- les fonctions de distribution de déformation (voir annexe A) permettent de décrire l'historique des déformations et d'estimer le mélange laminaire dans l'équipement ;
- la distribution des temps de séjour donne une bonne indication du mélange dans la direction axiale mais n'est pas adéquate pour estimer le mélange laminaire. Toutefois, cet outil est largement utilisé pour différencier les équipements de mélange. En effet, les temps de séjour

varient suivant les caractéristiques des zones traversées par le fluide : présence de zones mortes, écoulement préférentiel, déplacement positif, flux vers l'arrière (*back-flow*).

Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir expérimentalement la distribution des temps de séjour dans une extrudeuse bavis (Thompson, 1995).

Les modèles décrivant cette distribution dépendent de l'appareil étudié. Toutefois, les modèles théoriques sont des combinaisons de réacteurs piston et parfaitement mélangé (avec ou sans recirculation).

Un des modèles décrivant la distribution des temps de séjour dans des mélangeurs est une combinaison d'un réacteur piston et d'un réacteur parfaitement mélangé (Harlin, 1996) :

$$E(\Theta) = 1 - \exp\left(-\frac{\Theta - P}{1 - P}\right) \quad \text{pour } \Theta \geq P$$

$$E(\Theta) = 1 \quad \text{pour } 0 < \Theta < P \quad \text{avec } \Theta = \frac{t}{\bar{t}}$$
(2-41)

\bar{t} est le temps moyen de résidence, $E(\Theta)$ est la distribution des temps de séjour, P est un paramètre qui dépend de l'appareil considéré (voir tableau 2-3).

Pour une extrudeuse bavis, l'étendue de la distribution des temps de résidence est directement liée au *back-flow* et représente donc le niveau de mélange distributif produit par la vis. L'extrudeuse bavis corotative présente une distribution des temps de séjour plus étroite que les autres extrudeuses bavis considérées dans le tableau 2-3.

Huneault (1997) a développé un modèle permettant d'obtenir la distribution des temps de séjour dans différentes zones d'une extrudeuse bavis corotative à l'aide d'une technique de déconvolution. Le temps de séjour moyen dans une section d'extrudeuse dépend de son taux de remplissage. Pour déterminer les longueurs des zones remplies ou partiellement remplies, le

profil de pression est calculé en adoptant la méthode suivante (Wang et al., 1989 ; White et al., 1987 ; Agassant, 1996) :

- pour un débit dans le chenal, Q_{ch} , fixé, la perte de charge dans la filière est calculée, ce qui donne la valeur de pression à créer en tête d'extrudeuse ;
- les évolutions de pression sont ensuite calculées élément par élément en remontant vers l'amont (utilisation des équations du tableau 2-2, pour des éléments de vis) ;
- lorsque la pression s'annule, il faut vérifier s'il existe sur la vis un élément restrictif ;
- si oui, le calcul est poursuivi en considérant que la zone est partiellement remplie (pression nulle).

Cette méthode permet d'obtenir le profil de pression le long de la vis et les longueurs des zones partiellement ou totalement remplies.

Comme vu précédemment, un élément restrictif consomme de la pression et cause le remplissage des éléments directs précédents de manière à ce que la pression générée soit égale à la pression consommée. La longueur de la zone remplie est donnée par (2-32).

Tableau 2-3 : valeur du paramètre P intervenant dans le modèle de calcul des distributions de temps de séjour

appareil	P
bivis corotative	$0.7 < P < 0.85$
bivis contrarotative non interpénétrée	$0.65 < P < 0.7$
Co-Kneader	$0.65 < P < 0.7$
FCM	$0.5 < P < 0.7$

2.6. Dispersion de charges dans une extrudeuse bivis et dans les mélangeurs internes

Relativement peu de travaux sur la dispersion de charges dans une extrudeuse bivis et dans les mélangeurs internes ont été menés.

2.6.1. Dispersion de charges dans une extrudeuse bivis

Pour la dispersion de charges dans une bivis, Andersen (1994) et Mack (1990) ont introduit des notions générales. Selon Andersen, l'incorporation de la charge peut se faire en tête d'extrudeuse ou après la fusion du polymère ou bien les deux simultanément. 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. Toutefois, cette méthode d'incorporation présente quelques inconvénients :

- une intense abrasion et un endommagement subséquent des vis ;
- une diminution du débit d'alimentation qui peut être considérable en raison des limitations volumétriques liées à la faible densité *bulk* de la charge.

Pour une fraction volumique de solide élevée, 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.

Lors de 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 afin de 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.

Un autre point important, relatif au solide de faible densité, est l'élimination de l'air piégé. Bien qu'il ne soit pas directement lié à l'efficacité du mélange, l'air piégé dans le solide peut causer des limitations sur le choix du type de mélange. Par exemple, un intense flux inverse, induit dans les éléments restrictifs, pourrait pousser l'air vers le haut causant la fluidisation du solide le long de la vis et dans la zone d'alimentation. Ce phénomène limite le niveau d'incorporation et le débit total du système.

Pour obtenir une bonne dispersion, l'auteur propose de distribuer dans un premier temps le matériau puis de le disperser dans une ou plusieurs zones de mélange intense. Enfin, il est souhaitable d'aménager un port, près de la filière, par lequel l'air peut s'échapper. Le choix de la géométrie de la vis dépend du mélange polymère/charge que l'on veut préparer.

Récemment, Andersen et ses collaborateurs (1997) ont montré que l'évolution technologique des extrudeuses baxis a permis d'atteindre des niveaux de production très élevés. La clé de la réussite d'une opération de compoundage à débit très important, sans nuire à la qualité du produit, est d'augmenter le volume libre de l'extrudeuse (utilisation d'appareils présentant un rapport diamètre externe/diamètre interne élevé), la vitesse de rotation et le couple développé par les vis.

Pour une géométrie de vis fixée, quelques études sur l'influence des conditions opératoires sur le niveau du mélange dispersif dans une extrudeuse baxis ont été menées.

Ess et Hornsby (1987) ont mené une étude sur l'évolution de la dispersion de CaCO_3 dans une matrice de PP le long d'une extrudeuse baxis corotative depuis l'alimentation jusqu'à la filière. L'indice de dispersion retenu par les auteurs est le diamètre moyen en volume des agglomérats. L'effet de certaines conditions opératoires telles que la vitesse de rotation, le profil de température le long du fourreau, la position d'alimentation et la géométrie de la vis est étudié. Dans ces travaux, les vis présentent deux zones : une zone de fusion et de mélange comprenant des éléments de vis et des blocs malaxeurs et une zone de transport ne comportant que des éléments de vis jusqu'à la filière. Pour cette dernière section, des éléments directs de pas croissant ont été successivement placés sur la vis afin d'étudier leur capacité à disperser le solide. 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 et de mélange entraîne une forte augmentation de l'indice de dispersion. Cependant, après avoir retiré les vis du fourreau, les auteurs ont observé qu'une importante réduction de taille des agglomérats avait eu lieu dans la zone de fusion du polymère.

Binet et Gendron (1997) ont mené une étude statistique sur l'effet des conditions opératoires sur l'indice de dispersion de Suetsugu (voir 2.4.8.1). Pour une configuration de vis fixée, les facteurs suivants ont été classés dans un ordre décroissant d'effet sur l'indice de dispersion : le débit, le type de charge (traitée ou non) et la vitesse de rotation. Andersen (1997) a également observé qu'une augmentation du débit affecte fortement la dispersion tandis que l'augmentation de la vitesse de rotation améliore la dispersion et conduit à de meilleures propriétés mécaniques.

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 (faible IF) et est moins importante pour des charges tridimensionnelles que pour des solides mono ou bi-dimensionnels. L'étape de mélange consomme une faible quantité d'énergie en comparaison 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 et la dimension de la charge et du grade de la résine (IF).

D'un point de vue théorique, Lawal et al. (1996) ont modélisé l'écoulement de matériaux chargés dans des éléments de transport d'une extrudeuse bivi corotative à l'aide d'une méthode d'éléments finis. Ils ont résolu les équations de mouvement et de continuité couplées à l'équation d'énergie. Pour tenir compte du comportement à seuil (à faible cisaillement) et rhéofluidifiant (à cisaillement plus élevé) de la suspension, les auteurs ont introduit le modèle de viscosité de Herschel-Bulkley qui est modifié par une loi d'Arrhénius pour tenir compte de l'influence de la

température sur la viscosité. De plus, les conditions aux frontières ont été modifiées pour tenir compte du glissement à la paroi. Les auteurs ont constaté une bonne corrélation entre les résultats en pression avec ceux obtenus au cours de l'extrusion d'un mélange de PDMS chargé à 60% de sphères de verre.

Ces travaux sont intéressants, cependant il reste beaucoup à faire avant de pouvoir modéliser le mécanisme de dispersion de charges cohésives dans une extrudeuse baxis qui ne comprend pas que des zones de transport mais aussi des zones de mélange dispersif et distributif.

2.6.2. Dispersion de charges dans des mélangeurs internes

Herzig et Baker (1993) ont dispersé du CaCO_3 dans une matrice PP à l'aide de deux mélangeurs internes à forte intensité de mélange : mélangeur à turbine et mélangeur type Banbury. Le principe de fonctionnement du mélangeur à turbine ressemble fortement à celui d'un mélangeur *FARREL* (FCM, voir 3.2.2.1). La dispersion de la charge a été quantifiée par microscopie électronique à balayage et analyse d'image. Les auteurs ont développé une méthode de dilatation et de comptage afin d'obtenir des informations sur la texture de l'échantillon (distance interparticulaire moyenne). Les auteurs observent que le diamètre moyen des agglomérats diminue avec une augmentation de la vitesse de rotation et une diminution de la concentration de solide. Lorsque la surface du solide est traitée par de l'acide stéarique, une meilleure dispersion est obtenue en particulier pour des teneurs élevées de solide. Enfin, en considérant le faible temps de séjour dans l'appareil, la turbine donne des résultats relativement bons. Toutefois, les composites issus du mélangeur Banbury semblent mieux dispersés et distribués. L'inconvénient de cet appareil est le temps nécessaire à la préparation des mélanges. Les auteurs observent également que les échantillons issus de la turbine présentent une agglomération d'autant plus importante que la température à la sortie de la chambre de mélange est faible.

Suetsugu et al. (1987) ont réalisé une étude sur l'agglomération de charges lors de la préparation de mélanges PP- CaCO_3 et PS- CaCO_3 dans un Brabender et dans un mélangeur *two roll-mill*. Pour observer les agglomérats, des échantillons sont comprimés sous forme de films (épaisseur

100 μm) puis observés sous un microscope optique. Pour un même temps de mélange, le *two roll-mill* semble plus efficace que le Brabender. De façon générale, pour les deux matrices et pour les deux mélangeurs, une diminution du nombre d'agglomérats est liée à une augmentation du temps de mélange et à la taille des particules primaires. Cette diminution est plus marquée si les particules de charge sont traitées. Par contre, pour des particules très fines (0,07 μm), la taille des agglomérats semble augmenter puis diminuer avec le temps de mélange. Les auteurs associent ce phénomène à la formation d'une couche de solide sur les parois du mélangeur interne dont l'épaisseur diminue par détachement de poches de charge au cours du temps (beaucoup plus rapidement pour le mélange PP-CaCO₃, et lorsque la charge est traitée). Ces poches doivent être d'abord incorporées dans la matrice avant que la rupture des agglomérats puisse avoir lieu. Enfin, il semble que le niveau de dispersion dans les composites PS soit meilleur que dans le PP. Ceci est probablement lié à la viscosité plus élevée du PS entraînant des contraintes plus importantes sur les agglomérats. De plus, le *two roll-mill* est ouvert à l'atmosphère provoquant un refroidissement des polymères. Ceci affecte les niveaux de contrainte de PS de manière plus significative que le PP en raison d'une dépendance plus marquée de la viscosité à la température associée à une haute énergie d'activation d'écoulement visqueux.

Dans une autre étude, Suetsugu (1990) a développé un indice de dispersion afin de mettre en évidence d'une part l'effet des conditions opératoires sur la dispersion de charges dans un mélangeur FCM et d'autre part l'effet de la dispersion, quantifiée par cet indice, sur les propriétés mécaniques des composites (voir 2.4.8.1). L'auteur observe une diminution du niveau d'agglomération pour une diminution du débit et une augmentation de la vitesse de rotation. Toutefois, dans le cadre de cette étude, le degré d'ouverture de la chambre de mélange ne semble pas influencer l'indice de dispersion.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

L'étude de l'influence des conditions opératoires sur la dispersion de charges dans une bivis nécessite plusieurs étapes :

- préparation de mélanges de polypropylène et de carbonate de calcium dans une extrudeuse bivis corotative ;
- la détermination de l'indice de dispersion.

Dans ce chapitre, les diverses méthodes expérimentales de préparation des échantillons nécessaires à ces deux étapes sont décrites. De plus, une nouvelle méthode de détermination d'un indice de dispersion à l'aide de films obtenus par extrusion-gonflage est détaillée.

3.1. Les matériaux

Les matériaux utilisés pour cette étude sont :

- du polypropylène (PP) SM 6100 fourni par Montell. Il s'agit d'une résine homopolymère destinée au moulage par injection. Son indice de fluidité (IF) est de 12 g/10 min, et sa densité est 0,9;
- du carbonate de calcium (CaCO_3), *Omya UF*, Ultra Fin non traité fourni par Omya.

Tableau 3-1 : caractéristiques du CaCO₃ utilisé

caractéristique	valeur
diamètre médian (μm)	0,7
% particules inférieur à 2 μm	90
% particules inférieur à 1 μm	65
gravité spécifique	2,7
surface spécifique (m^2/g)	12

3.2. Equipements de mélange et conditions opératoires

3.2.1. Extrusion bivis

Le polypropylène et la charge (CaCO₃) sont introduits séparément dans une extrudeuse bivis corotative WERNER&PLEIDERER ZSK-30 où ils sont mélangés. La figure 3-1 présente une vue sommaire de l'extrudeuse et des différentes zones qui la composent. Le fourreau de l'extrudeuse est chauffé depuis le point d'alimentation jusqu'à la filière, et la température est contrôlée en 5 points. La distance entre les axes C_L est de 26,2 mm, la distance entre le sommet de la vis et le fourreau est de 4,5 mm. La vis présente deux points d'alimentation par lesquels la charge peut être introduite. Plusieurs géométries de vis sont considérées. Pour chacune d'elles, nous faisons varier certaines conditions opératoires de manière à étudier leur influence sur la dispersion de la charge :

- débit de fonctionnement : 9, 20 , 30 kg/h ;
- profil de température le long de la vis : 3 profils de 180 à 230°C ;
- vitesse de rotation des vis : 200 à 500 tr / minute ;
- position d'alimentation : la charge est alimentée soit en tête d'extrudeuse avec les granulés de polymère soit au milieu de la vis après la zone de fusion du PP ;

- la concentration de la charge dans les mélanges est fixée à 60% en masse (33% en volume).

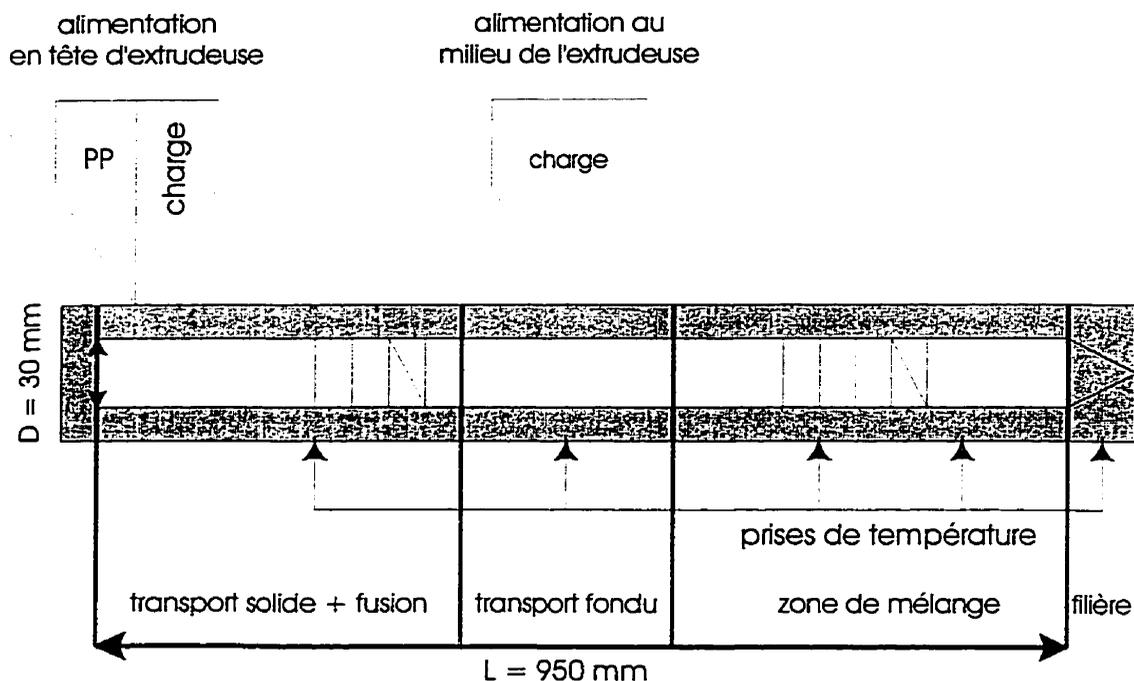


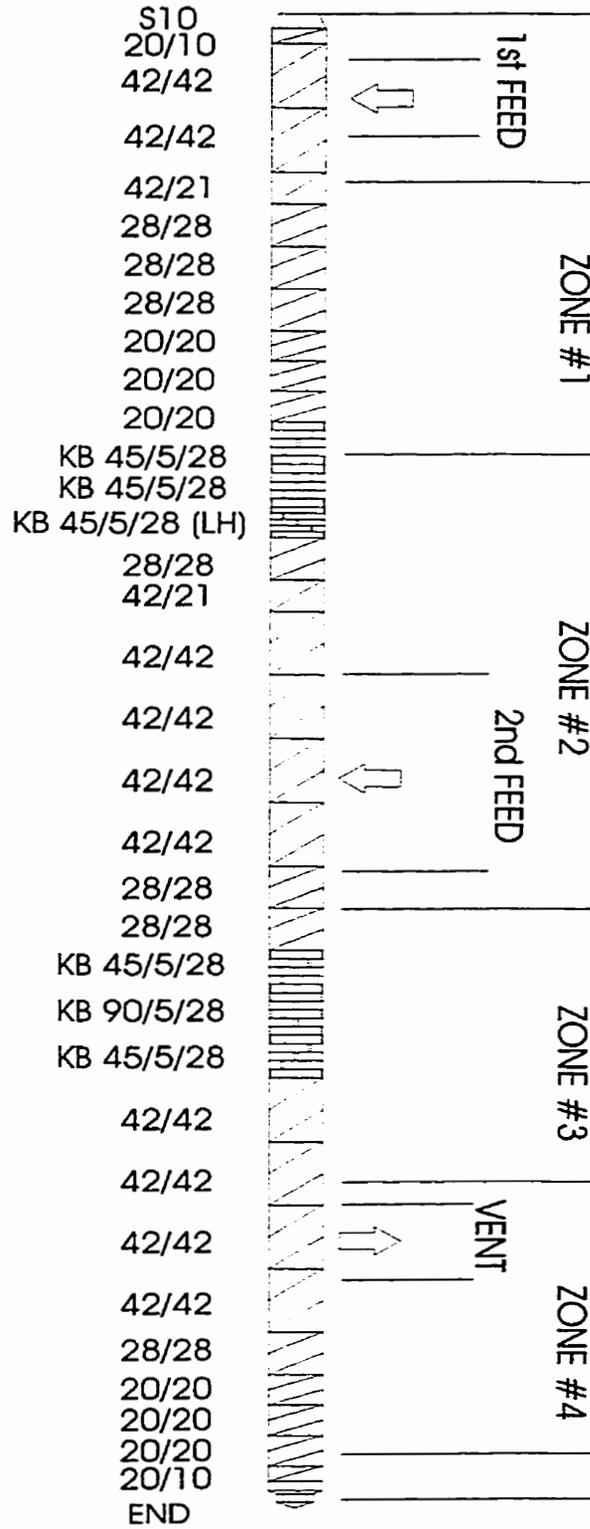
Figure 3-1 : Schéma sommaire de l'extrudeuse bivis ZSK-30

Les diverses configurations de vis étudiées sont détaillées sur les figures 3-2 à 3-5. Il est intéressant de détailler le rôle des différentes sections qui composent la vis.

- La section de fusion

La fusion du polymère se produit dans la zones 1 et une partie de la zone 2 (voir figures 3-2 à 3-5). Dans cette section, les configurations de vis 1 et 2 présentent deux blocs malaxeurs directs et un bloc malaxeur inverse qui assurent une fusion rapide et complète du polymère. De plus, l'élément inverse permet de remplir la section de vis qui le précède. La fusion du polymère est alors très intense. Sur les configurations de vis 3 et 4, cette série d'éléments malaxeurs est remplacée par deux blocs directs de faible épaisseur. Ces derniers sont moins efficaces et ralentissent considérablement la fusion du polymère.

Figure 3-2 : configuration de vis 1, zone de fusion (+), zone de mélange (-)



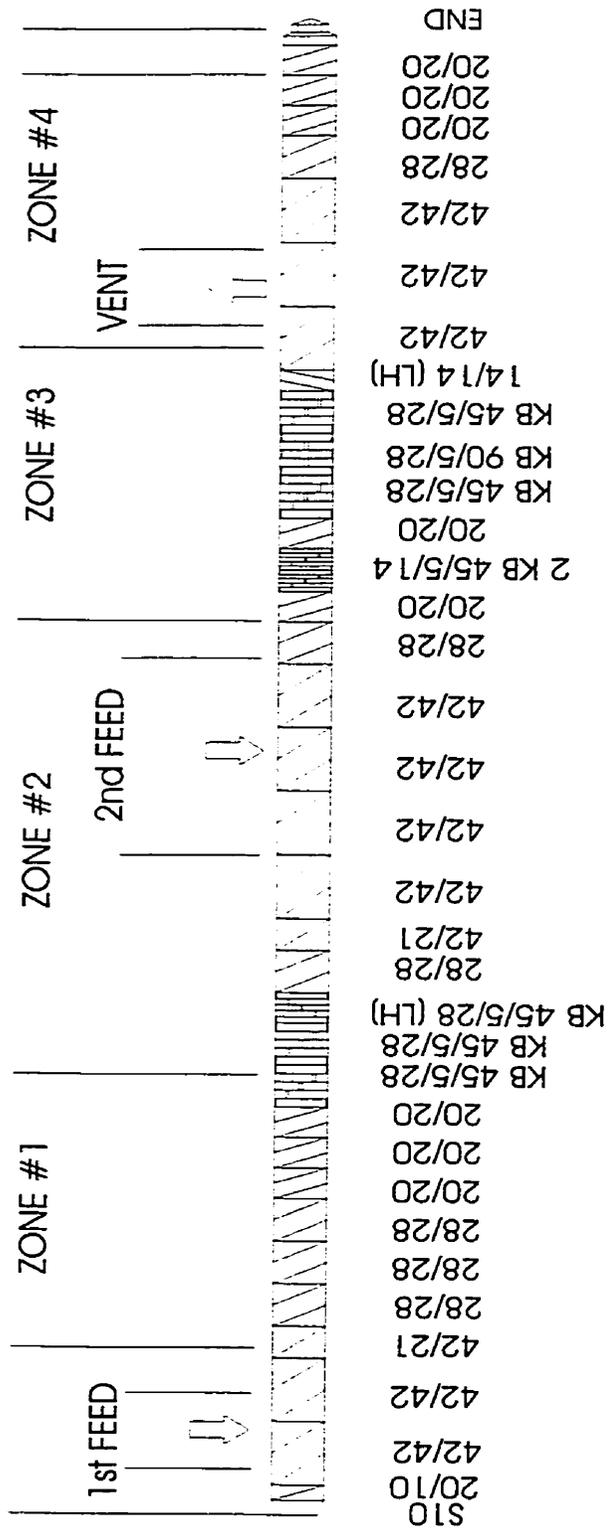


Figure 3-3 : configuration de vis 2, zone de fusion (+), zone de mélange (+)

Figure 3-4 : configuration de vis 3, zone de fusion (-), zone de mélange (+)

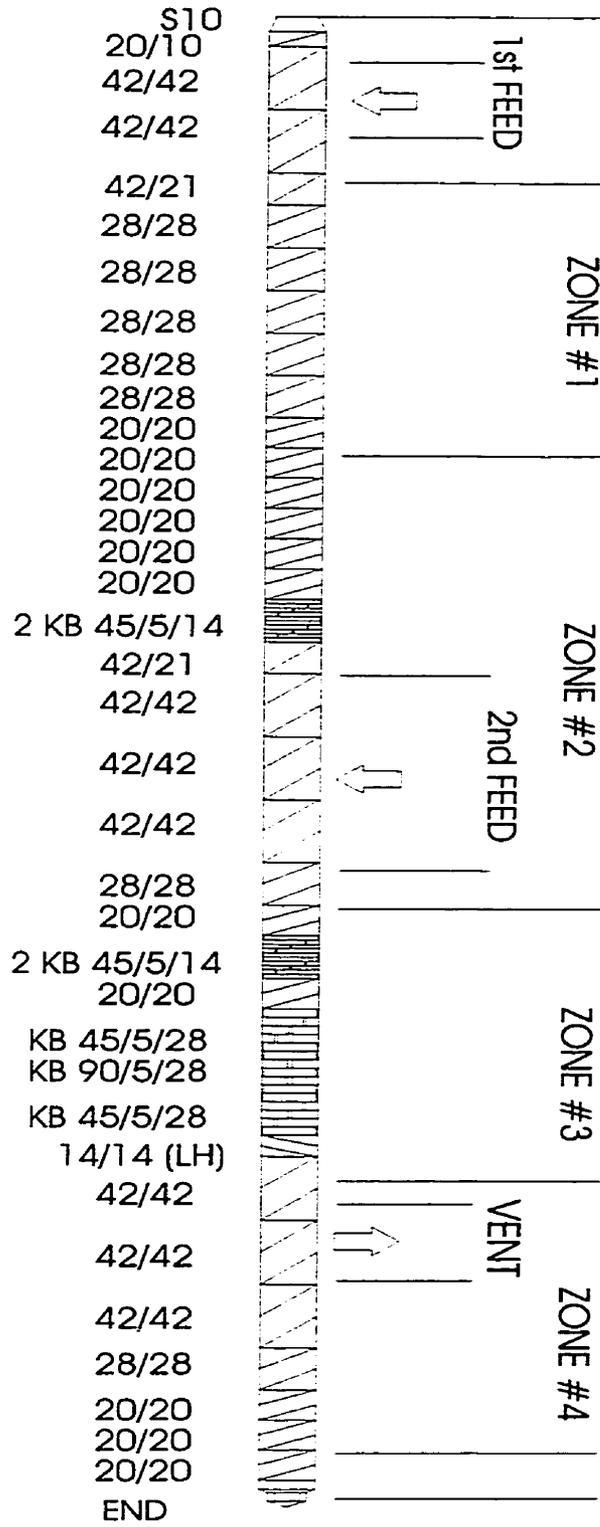
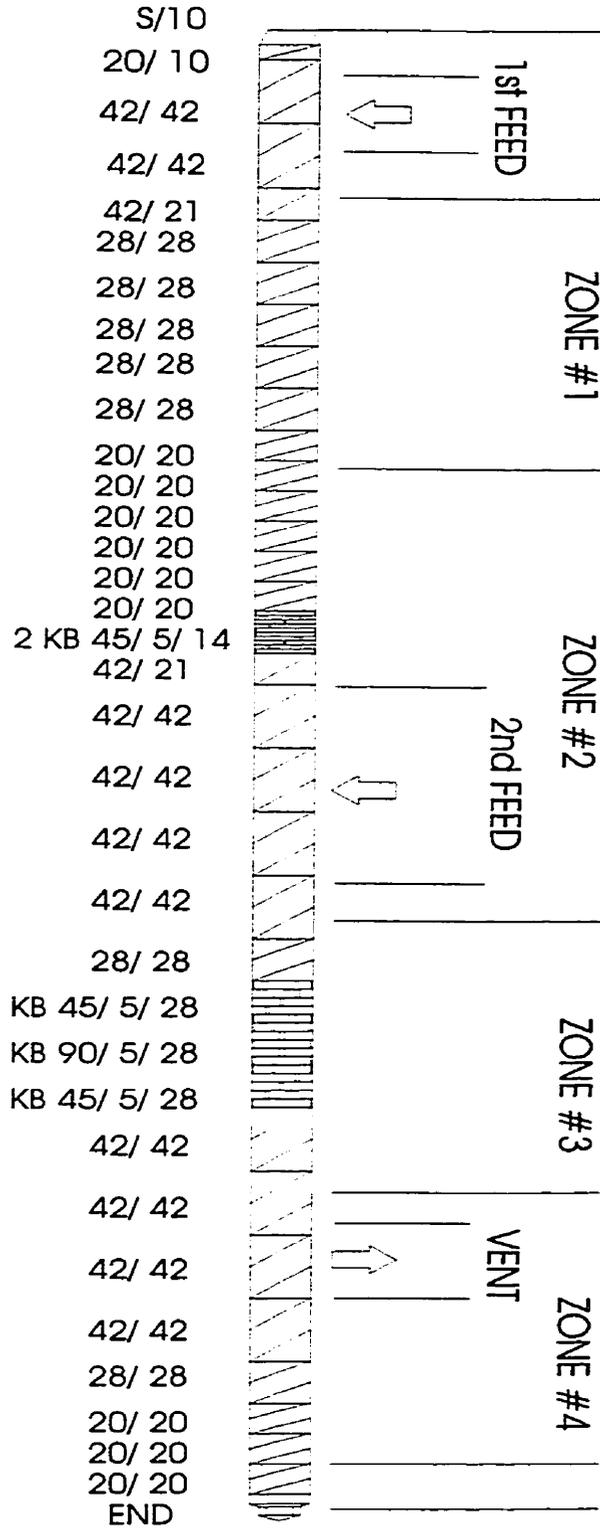


Figure 3-5 : configuration de vis 4, zone de fusion (-), zone de mélange (-)



- La section de mélange

Le mélange distributif et dispersif est assuré par les blocs malaxeurs situés dans la zone 3. Pour les configurations 1 et 4, la section de mélange comporte trois éléments malaxeurs de 25 mm d'épaisseur comprenant 5 disques décalés à 45° ou à 90°. Les configurations 2 et 3 présentent cette même série de blocs, précédée par deux éléments malaxeurs de faible épaisseur (14 mm) et suivie d'un élément de vis à pas inverse (figures 3-3 et 3-4). Ce dernier s'oppose à l'écoulement de la matière de l'amont vers l'aval de la machine entraînant une augmentation importante du niveau de remplissage et du temps de séjour dans la section de mélange (série de blocs malaxeurs) qui le précède. À ce niveau, il est intéressant de rappeler que :

- le mélange distributif est une fonction du temps de résidence et du degré de remplissage ;
- le mélange dispersif est une fonction des deux variables précédentes auxquelles s'ajoute l'énergie mécanique spécifique.

Par conséquent, le niveau de mélange produit par les configurations 2 et 3 sera supérieur aux deux autres géométries.

En résumé, les configurations de vis étudiées ne diffèrent qu'au niveau des zones de fusion et de mélange. Deux niveaux de sévérité pour chacune de ces deux sections sont introduits : (+) intense, et (-) modéré. La sévérité d'une zone augmente avec le nombre d'éléments restrictifs (inverses et malaxeurs) qu'elle comporte. Les géométries de vis peuvent être résumées par le tableau suivant.

Tableau 3-2 : sévérité des zones de fusion et de mélange des géométries de vis étudiées

configuration	fusion	mélange
1	(+)	(-)
2	(+)	(+)
3	(-)	(+)
4	(-)	(-)

3.2.2. Farrel Continuous Mixer (FCM)

Le *Farrel Continuous Mixer* est un mélangeur interne dont le développement a débuté dans les années 60. Le FCM est un mélangeur à double rotor contra-rotatif non interpénétré. Quatre essais sont réalisés dans un FCM modèle CP-23.

3.2.2.1. Fonctionnement du FCM

Les matériaux sont introduits dans la chambre de mélange (figure 3-6) à l'aide d'alimentateurs volumétriques (dans notre étude). Les rotors sont constitués par deux sections : une section de convoyage et une section de mélange. Le convoyage est réalisé par des vis qui apportent le matériau jusqu'à la section de mélange. Dans cette zone, la fusion se produit dans un premier temps, puis les matériaux sont malaxés et cisailés entre les deux rotors et dans l'espacement entre les sommets des mobiles et la paroi de la chambre. Enfin, les matériaux arrivent parfaitement mélangés à la décharge de la chambre dont l'ouverture est ajustable manuellement. Le degré d'ouverture de la section de sortie permet de modifier le niveau de remplissage et le temps de résidence dans la chambre de mélange. Le matériau fondu alimente une extrudeuse monovis située au dessous de la décharge de la chambre. Cette dernière extrude le matériau à travers une filière qui est ensuite granulé par des couteaux.

Chaque rotor présente deux pales de mélange de forme hélicoïdale orientées à 180° (figure 3-7). Les ailes de chaque rotor sont torsadées dans des directions opposées, formant une hélice directe suivie par une hélice inverse. Les diverses sections du rotor ont les fonctions suivantes :

- vis d'alimentation : apporte le matériau jusqu'à la section de mélange ;
- hélice directe : cette section s'étend depuis la fin des vis jusqu'au pic ou "apex" de chaque rotor. La fonction de cette hélice est de pousser le matériau vers l'amont ;
- hélice indirecte : sa fonction est identique à un élément inverse dans une extrudeuse bimis. Cette section a tendance à pousser le matériau vers l'aval remplissant ainsi la section directe et assurant un bon mélange distributif.

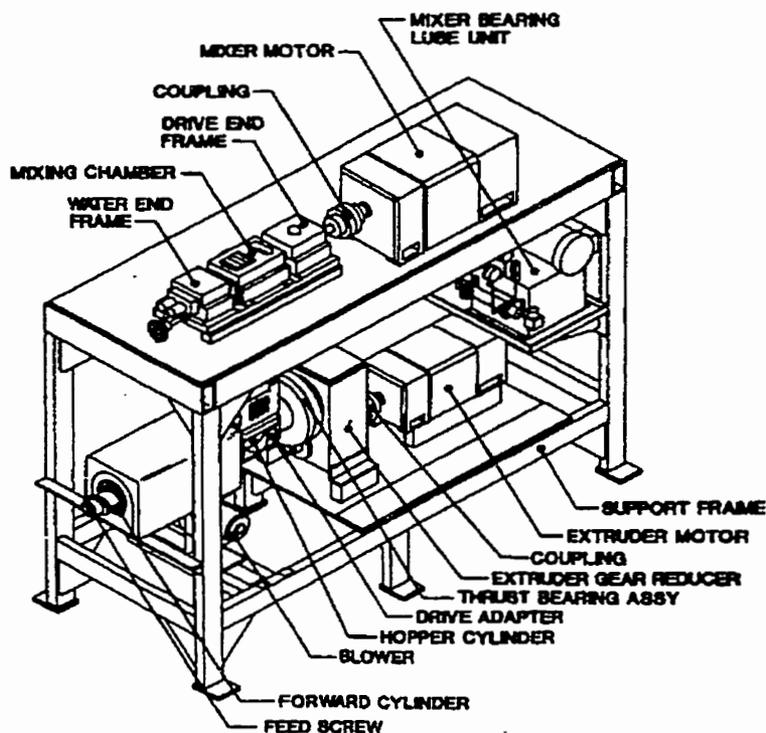


Figure 3-6 : schéma général du *Farrel Continuous Mixer* (FCM)

La fusion se produit au delà des vis d'alimentation dans la section directe du rotor (avant l'apex). Par conséquent, la zone de mélange se situe entre ce point de fusion et l'orifice de décharge.

Comme la position du point où se produit la fusion peut changer, en fonction des conditions opératoires, le volume de la chambre destiné au mélange intensif varie également.

Les variables opératoires indépendantes ajustables pour le fonctionnement du mélangeur sont au nombre de cinq :

1. le débit de production : une augmentation de ce dernier entraîne une augmentation du temps de résidence ;

2. la vitesse de rotation des rotors : l'énergie mécanique transmise au produit et le taux de cisaillement augmentent avec l'augmentation de la vitesse des rotors. Il en résulte une augmentation de la température du matériau liée à la dissipation visqueuse ;
3. le degré d'ouverture de la décharge : cette variable a un effet considérable sur la quantité de travail effectué dans la chambre de mélange. Une fermeture de l'orifice de sortie cause une augmentation du volume de la section de mélange entraînant une augmentation de la contre pression et du flux de matière vers l'aval. Cette recirculation de matière a pour effet d'accroître le temps de résidence du matériau dans la section de mélange ;
4. les températures de la chambre et des rotors : de façon générale, de l'eau est utilisée pour refroidir le matériau dans la chambre augmentant ainsi sa viscosité et donc l'intensité du mélange ;
5. la température de l'orifice de sortie : si cette dernière est inférieure à celle du matériau, ce dernier voit sa viscosité augmenter, offrant une résistance plus élevée pour sortir de la chambre. Le travail effectué est donc accru.

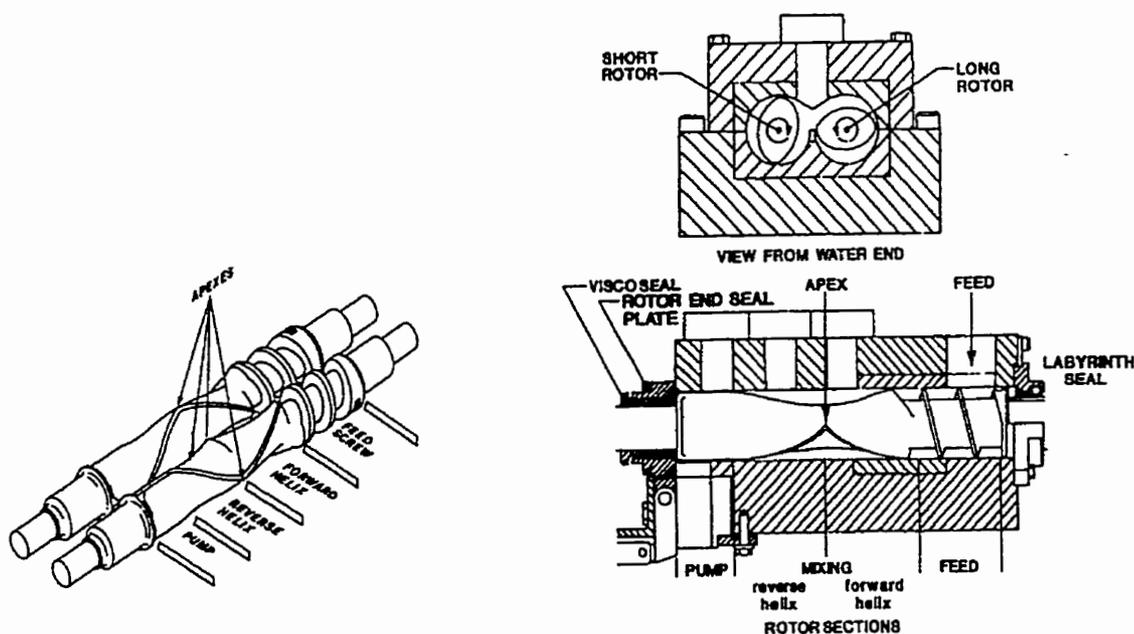


Figure 3-7 : chambre de mélange et détail des rotors du FCM

Il est rappelé que le mélange distributif est directement fonction du temps de résidence et du degré de remplissage. Le mélange dispersif est également fonction de deux variables précédentes auxquelles s'ajoute l'énergie spécifique transmise au matériau. Celle-ci diminue avec l'augmentation des températures de la paroi de la chambre et des rotors, du débit de production et du degré d'ouverture de la section de sortie et avec la diminution de la vitesse de rotation des rotors.

3.2.2.2. Variables et conditions opératoires considérées pour l'étude

Pour les essais réalisés dans le mélangeur CP-23, les variables considérées sont la concentration de la charge (50 et 60%) et l'ouverture de la porte de la chambre de mélange. Les autres conditions opératoires sont fixées et sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3-3 : conditions de fonctionnement du FCM, modèle CP-23

condition	valeur
débit total d'alimentation (kg/h)	60
vitesse rotation rotors (tr/min)	500
température chambre de mélange (°C)	200

3.2.3. Vérification de la concentration obtenue en fin d'opération de mélange

Les appareils utilisés pour introduire les matériaux dans l'extrudeuse et dans le FCM sont des alimentateurs volumétriques. L'inconvénient majeur de ce type d'appareil est que le débit d'alimentation peut fluctuer considérablement. Ceci est particulièrement vrai pour des matériaux de très petite dimension qui ont tendance à s'agglomérer et à former des grottes dans la trémie des alimentateurs. Par conséquent, il est indispensable de vérifier à la fin de l'opération de

mélange si la concentration de charge dans le produit est proche de celle désirée. Pour ce faire, une méthode de pyrolyse est utilisée :

- un creuset en céramique vide est pesé, m_v ;
- le creuset est rempli avec des granulés extrudés, puis il est pesé, m_p ;
- le creuset est placé au four à 500°C pendant 4 heures ;
- la masse du creuset rempli de cendres (charges minérales), m_c , est déterminée ;
- le pourcentage massique de charge est calculé à l'aide de l'équation :

$$\% \text{charge} = 100 \frac{(m_c - m_v)}{(m_p - m_v)} \quad (3-1)$$

Pour chaque essai, cette opération est répétée deux fois, un pourcentage massique moyen est ainsi obtenu. Si l'écart observé est important, l'opération est réalisée une troisième fois. Les résultats sont détaillés en annexe D.

3.3. Méthode de détermination de l'indice de dispersion

Une nouvelle méthode de mesure de dispersion est développée. Cette dernière est basée sur l'observation au microscope optique de films obtenus par extrusion-soufflage.

Cette méthode repose sur l'hypothèse qu'au cours de la mise en forme des films, l'état de dispersion issu de l'extrusion baxis n'est pas modifié.

3.3.1. Méthode de préparation des films

Pour préparer les films par extrusion-soufflage (figure 3-8), le polymère est introduit dans une extrudeuse monovis où il est fondu avant d'être extrudé à travers une filière annulaire.

La gaine ainsi obtenue est gonflée au moyen d'une surpression d'air et est simultanément étirée à l'aide de rouleaux d'entraînement. Le refroidissement de la bulle s'effectue par soufflage d'air au niveau d'un anneau extérieur, placé sur la filière.

L'extrudeuse monovis utilisée pour cette étude est une KILLION, dont le diamètre, D , de la vis est de 1 pouce et de rapport $L/D = 24$. Le diamètre de la filière est de 50,85 mm et l'ouverture des lèvres (*die gap*) est de 2,08 mm. Les conditions d'extrusion-soufflage adoptées sont détaillées dans le tableau 3-4.

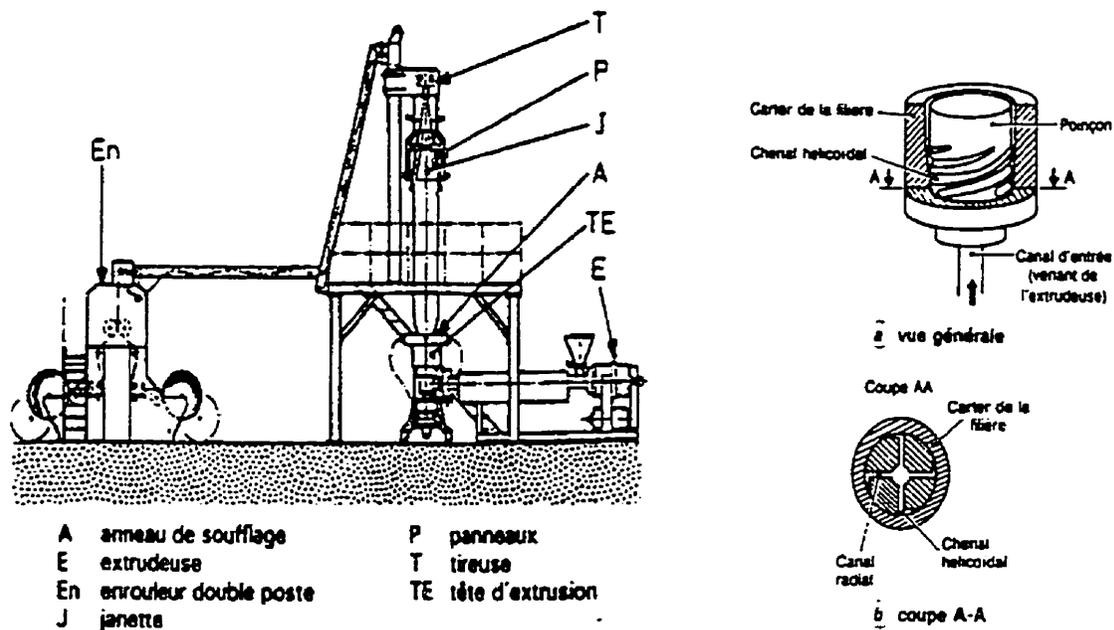


Figure 3-8 : ligne d'extrusion-soufflage de gaines et filière annulaire

Tableau 3-4 : conditions d'extrusion-soufflage de films

condition	valeur
vitesse rotation vis (tr/min)	90
température le long du fourreau (°C)	195
vitesse rotation des rouleaux (tr/min)	60
vitesse de l'air de refroidissement (%)	70

Les films de polypropylène et de polyéthylène, ainsi obtenus, sont transparents. Dès lors, si des films d'un mélange de PP et de carbonate de calcium sont préparés, alors les agglomérats (de couleur blanche) pourront être détectés soit à l'œil nu soit par une technique de microscopie optique. Pour faciliter la détection des agglomérats, les films doivent être peu opaques. Par conséquent, une dilution des granulés issus de l'extrusion bivis, dont la concentration en minéral est très élevée, est nécessaire.

Pour ce faire, une certaine quantité de granulés extrudés (calculée à l'aide des résultats de pyrolyse, voir 3.2.3) est mélangée à la main avec du polymère vierge de manière à ramener la concentration du mélange à 5% en masse de CaCO_3 .

L'inspection visuelle du film permet de détecter les agglomérats de dimension supérieure à $200\mu\text{m}$ et donne une première information sur la dispersion obtenue. La présence d'un grand nombre de gros agglomérats ($300\mu\text{m}$ à 1-2mm) est caractéristique d'une mauvaise dispersion. Ainsi, par simple comparaison visuelle des films, il est possible de déterminer lequel semble le mieux dispersé. L'épaisseur des films est variable en raison de la présence d'agglomérats. Toutefois, l'épaisseur moyenne ne dépasse pas $30\mu\text{m}$.

3.3.2. Observation des films au microscope et analyse d'image

- Appareillage

Les films gonflés sont observés à l'aide d'un microscope optique LEITZ WETZLAR, modèle Dialux 20. Une caméra (Sony, modèle CDD) est montée au dessus de la lentille puis reliée à un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte vidéo. Le logiciel de traitement d'image NIH du domaine public est utilisé pour saisir les images et dénombrer les agglomérats.

- Échantillonnage

Pour chaque film gonflé, 15 à 20 échantillons de dimension d'environ 5cm par 5cm sont découpés de façon aléatoire. Chaque échantillon de film est placé entre deux lames de verre, à leur tour montées sur le plateau situé sous la lentille du microscope. En utilisant les molettes de déplacement du plateau, deux zones de l'échantillon sont sélectionnées de manière aléatoire. Une image de chaque zone est saisie par la caméra puis stockée dans l'ordinateur. Les grossissements de l'objectif et de la lentille permettent l'observation d'une surface de film de 2,1mm par 2,6 mm. Ainsi, 30 à 40 images sont traitées pour chaque mélange préparé.

- Traitement d'image

Avant de dénombrer les agglomérats présents dans l'échantillon de film, plusieurs étapes de traitement de l'image sont nécessaires :

1. Saisie d'une image (figure 3-9)
2. Soustraction du fond (figure 3-10 (a))
3. Binarisation et mesure de surface (figure 3-10 (b))

A l'issue de la binarisation, les agglomérats sont de couleur noire sur fond blanc. Le logiciel procède à l'identification des zones sombres et détermine la surface occupée par chacune d'elles sur l'image (pixels²).

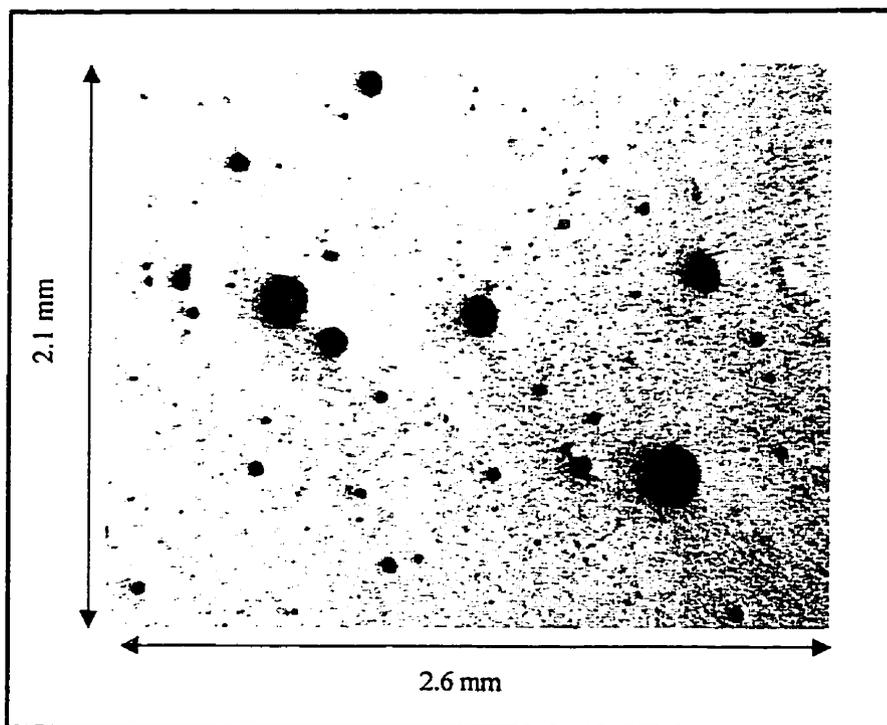


Figure 3-9 : saisie d'une image par le logiciel de traitement

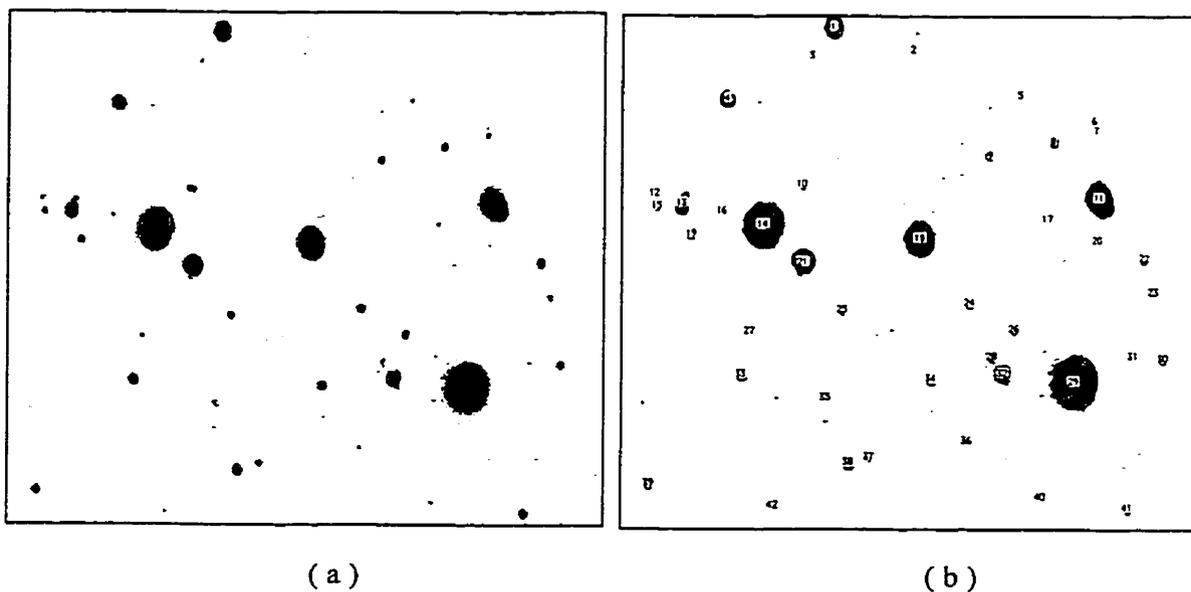


Figure 3-10 : traitement de l'image saisie, (a) soustraction du fond, (b) binarisation et dénombrement

Avant de lancer la procédure de dénombrement, il est possible d'introduire une surface limite de détection. Seules les particules dont la surface est supérieure à cette limite seront sélectionnées par le logiciel. Pour éviter toute confusion entre le fond de l'image et les agglomérats de petite dimension, la surface limite fixée, dans le cadre de notre étude, est 10 pixels^2 , ce qui représente, pour la lentille utilisée, un carré de côté $13 \mu\text{m}$ ou un disque de rayon $15 \mu\text{m}$. Cette procédure est répétée pour chacune des images (30 à 40) sélectionnées pour un mélange.

3.3.3. Distribution de taille et indices de dispersion

3.3.3.1. Distribution de taille

Les surfaces de tous les agglomérats obtenues par la procédure de dénombrement précédente sont introduites dans un chiffrier (Excel). En supposant les agglomérats de forme sphérique, les diamètres sont alors facilement calculés. Des classes de diamètre sont définies, par exemple la classe de 15 à 20 μm , et le nombre d'agglomérats par classe est déterminé. A partir de ces résultats, il est possible de tracer une distribution de taille, comme celle présentée sur la figure 3-11. Les résultats pour tous les mélanges étudiés sont consignés sous forme de tableaux et présentés en annexe D.

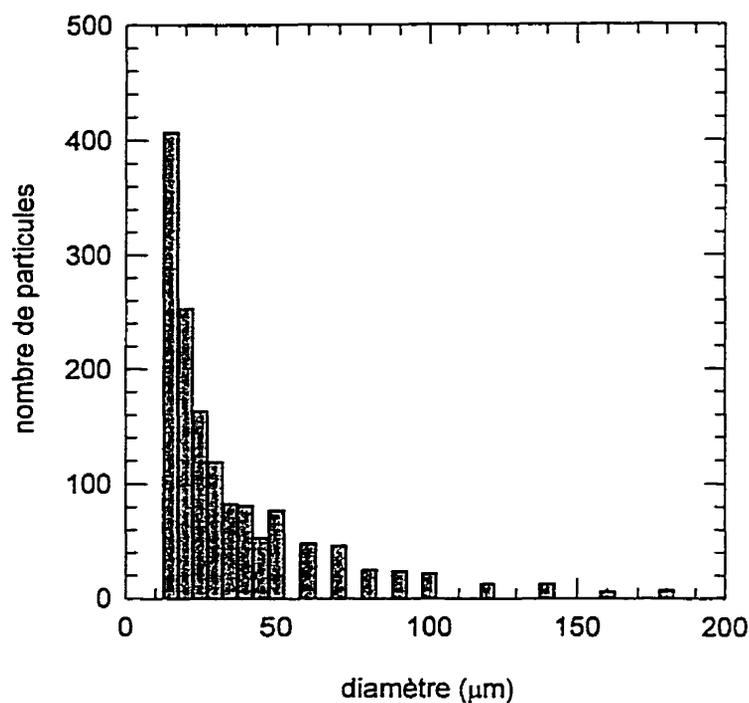


Figure 3-11 : distribution de taille (essai B1, configuration 3)

3.3.3.2. Indice de dispersion : fraction relative d'agglomérats (f)

Pour une technique d'observation par transmission, il est nécessaire d'introduire un indice de dispersion basé sur une fraction volumique d'agglomérats. En effet, puisque les agglomérats sont observés par transmission à travers l'épaisseur d'un film, la surface occupée par les particules n'est pas proportionnelle à la fraction volumique de solide. Il est donc impossible d'utiliser la fraction surfacique d'agglomérats (voir équation (2-25)) comme indice de dispersion. L'indice de Suetsugu, basé sur la fraction surfacique, permet uniquement de déterminer l'état de dispersion d'échantillons observés en coupe (microtomés). Dans ce cas, la surface des agglomérats est proportionnelle à la fraction volumique de solide. Ainsi, à partir de la connaissance de la dimension des agglomérats, un indice de dispersion « volumique » appelé, fraction relative d'agglomérats (f), est défini par l'équation :

$$f = \frac{\rho_f \pi \sum_i n_i d_i^3}{6 A_s W_f \phi_v} \quad (3-2)$$

n_i : nombre de particules de diamètre d_i (cm)

A_s : surface totale observée (correspondant à la somme des surfaces de toutes les images) (cm²)

W_f : masse par unité de surface de film (g/cm²)

ρ_f : masse volumique du film (g/cm³)

ϕ_v : fraction volumique de charge dans le film (5% en masse représente 1.75% en volume)

Cet indice de dispersion représente le rapport de la fraction volumique d'agglomérats de dimension supérieure à 15 μm sur la fraction volumique de charge dans le film. Il s'agit donc d'une fraction volumique relative d'agglomérats. L'indice peut varier entre deux valeurs extrêmes.

$$\text{(meilleure dispersion)} \quad 0 < f < \frac{\rho_{\text{minéral}}}{\rho_{\text{agglomérat}}} \quad \text{(pire dispersion)}$$

La valeur 0 est atteinte lorsque aucun agglomérat supérieur à 15 μm n'est observable sur le film. La valeur supérieure de l'indice de dispersion n'est pas connue et peut dépasser l'unité. En effet, un agglomérat est constitué par un réseau d'agrégats et de particules primaires maintenus ensemble sous l'effet des forces de cohésion. Il existe alors au sein de l'agglomérat un certain degré de vide occupé soit par de l'air soit par du polymère ou bien les deux. Par conséquent, la masse volumique de l'agglomérat est inférieure à celle du carbonate de calcium.

Une technique de mesure de la masse par unité de surface de film est développée. Trois échantillons de film de 30 cm de longueur sont découpés. Pour chacun d'entre eux, la largeur est relevée en trois points différents ; une largeur moyenne, \bar{l} , est calculée. Chaque morceau de film

est introduit dans un récipient préalablement taré, puis pesé à l'aide d'une balance analytique. La masse moyenne par unité de surface est calculée par l'équation :

$$W_f = \frac{\sum_{i=1}^3 m_i}{\sum_{i=1}^3 S_i} \quad \text{avec} \quad S_i = 2 \cdot 30 \cdot \bar{l}_i \quad (3-3)$$

Le facteur 2 est introduit pour tenir compte des deux épaisseurs de film (cylindre gonflé mis à plat par les rouleaux).

3.3.3.3. Indice de dispersion visuel et comparaison avec la fraction relative d'agglomérats (f).

Comme mentionné précédemment, une simple inspection visuelle du film donne une première information sur la qualité de la dispersion. Afin de déterminer notre capacité visuelle à comparer les états de dispersion, une méthode de classement relatif des films est mise en place. Une première inspection des films est réalisée afin de les classer en 4 catégories de A à D, A indiquant la meilleure dispersion. Suite à une deuxième inspection, les films dans chacune des catégories sont divisés en trois sous-catégories. Par exemple, pour la catégorie A, les 3 sous catégories sont : A⁺, A, et A⁻. Cette méthode permet de classer les films suivant 12 niveaux décroissants de dispersion. Le niveau 1, correspondant à la sous catégorie A⁺, regroupe les films qui semblent les mieux dispersés comparativement aux autres. Tandis que les films les moins bien dispersés appartiennent à la sous catégorie D⁻, niveau de dispersion 12. Un indice de dispersion visuel variant de 1 à 12 peut être défini. La figure 3-12 montre une très bonne corrélation entre la fraction relative d'agglomérats, f , et l'indice de dispersion visuel.

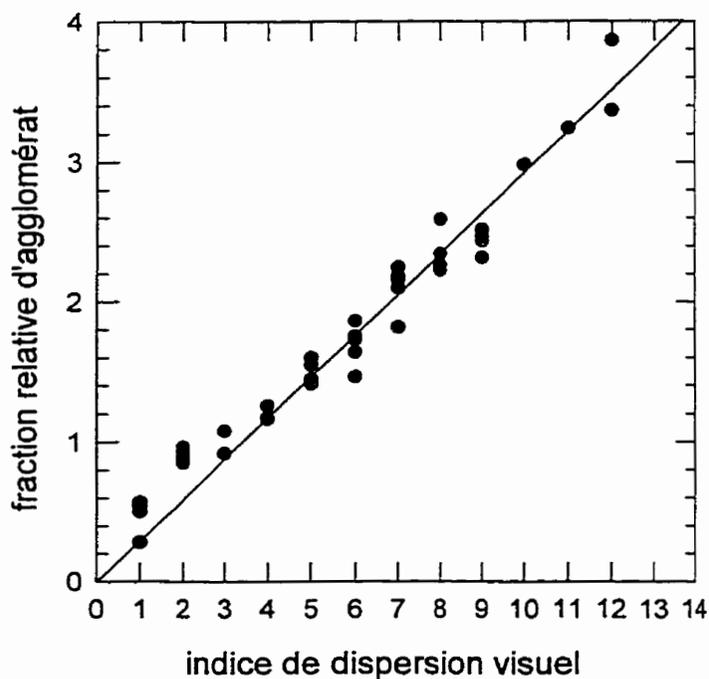


Figure 3-12 : comparaison de l'indice de dispersion f avec l'indice visuel

Cela montre que l'œil est un outil très performant, capable de comparer et de classer des états de dispersion entre eux. De plus, contrairement à la technique de microscopie optique, l'œil permet de distinguer les différences de texture entre les échantillons (voir annexe B).

3.3.3.4. Comparaison avec d'autres indices de dispersion.

La figure 3-13 montre une comparaison entre la fraction relative d'agglomérats (f) et les diamètres moyens en volume (d_v) et en nombre (d_n) (voir 2.4.8.2).

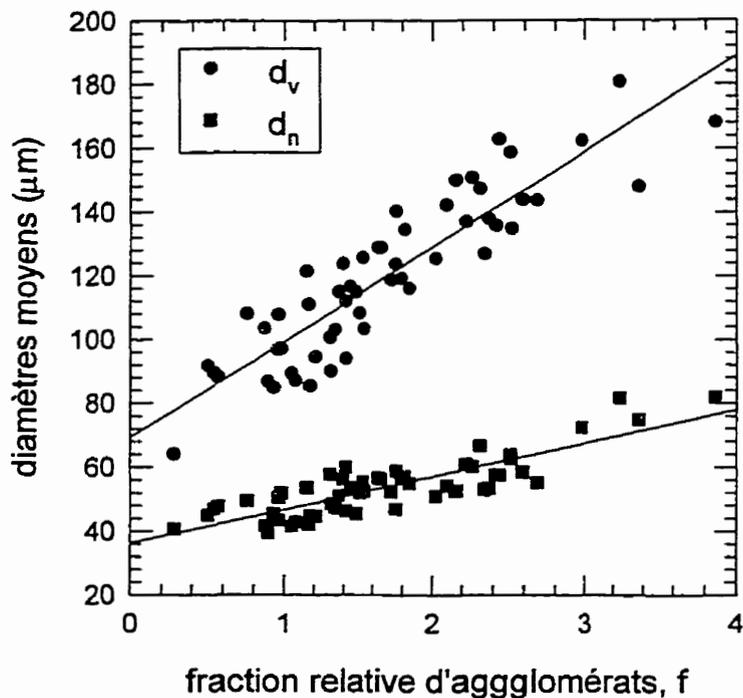


Figure 3-13 : comparaison entre l'indice (f) avec d'autres indices de dispersion

Une bonne corrélation entre les indices est obtenue. Les diamètres moyens en volume et en nombre augmentent avec l'indice (f). Une meilleure corrélation est observée entre (f) et (d_n), car le diamètre moyen en nombre est moins sensible à la taille des particules (voir équation (2-26)). Toutes les valeurs de ces indices sont consignées dans l'annexe D.

3.3.3.5. Validité de la fraction relative d'agglomérats (f)

La méthode de détermination du degré de dispersion par observation sur films gonflés repose sur l'hypothèse que l'état de dispersion n'est pas modifié au cours de l'extrusion-gonflage et de l'injection (préparation de pièces pour l'étude des propriétés mécaniques). Cela signifie que les contraintes de cisaillement subies par le mélange dans la monovis et dans le moule ne sont pas suffisamment élevées pour briser les agglomérats de carbonate formés lors de l'extrusion bivis.

Pour valider cette hypothèse, quelques mélanges de PP et de CaCO_3 sont préparés par extrusion monovis. La fraction massique de solide est fixée à 15%, la vitesse de rotation à 25 tr/min (donnant un débit d'environ 7kg/h) et la température du fourreau à 200°C.

Au cours de l'extrusion, le polymère fond très lentement et ne fait qu'englober le solide qui n'est ni distribué ni dispersé dans la matrice. Ce phénomène est clairement mis en évidence lorsque le fil d'extrudat (à la sortie de la filière) est brisé en deux. Du carbonate de calcium s'échappe des deux extrémités du fil montrant qu'aucun mélange (ou très faible) ne se produit dans l'extrudeuse monovis.

Par conséquent, en raison du faible niveau de cisaillement produit par l'extrudeuse monovis, les agglomérats formés au cours de l'extrusion bivis (très compacts) ne pourront être brisés dans l'extrudeuse monovis. L'hypothèse de travail semble vérifiée.

Pour le calcul de la fraction relative d'agglomérats f , il est nécessaire de préparer des films de faible épaisseur dans une gamme de 30 à 75 μm .

3.4. Injection et propriétés mécaniques

Des échantillons sont moulés par injection afin d'étudier l'influence de la dispersion sur diverses propriétés mécaniques.

3.4.1. Moulage par injection

Après pyrolyse, il est observé que le pourcentage massique de minéral contenu dans les mélanges varie de 55 à 60%. Afin d'éliminer toute influence de la concentration sur les propriétés mécaniques, tous les mélanges sont dilués à 55% en masse avant d'être injectés. De plus, certains d'entre eux sont sélectionnés pour être dilués jusqu'à 30% en masse par mélange à sec. Le moulage est réalisé dans une presse à injection BATTENFIELD avec les paramètres suivants :

Tableau 3-5 : conditions d'injection

Paramètre d'injection	valeur
vitesse d'injection (mm/s)	40
pression d'injection (bar)	80
pression de maintien (bar)	35
température du moule (°C)	60
durée de maintien (s)	15
durée de refroidissement (s)	25
Paramètre d'extrusion	valeur
vitesse de rotation (tr/min)	60
température du fourreau (°C)	200 à 220

3.4.2. Les essais mécaniques

3.4.2.1. Tests de traction

Des tests de traction sont réalisés conformément à la norme ASTM D638 sur des échantillons de type I. Les dimensions de ces échantillons en forme d'haltère sont rappelées ci-dessous :

- longueur d'engagement : 50 mm ;
- distance entre les mâchoires : 115 mm ;
- épaisseur : 3,15 mm ;
- largeur de la section fine : 12,5 mm ;
- largeur de la section large : 18,75 mm.

Pour ces essais, une machine de traction INSTRON 5500 R est utilisée. Les propriétés mécaniques relevées et la vitesse de traction dépendent de la concentration en charge des éprouvettes :

- le module élastique (30 et 55%) ;
- la contrainte et la déformation à la rupture (30 et 55%);
- la contrainte et la déformation au seuil (30%) ;
- pour les échantillons à 55%, une petite vitesse de traction permet d'éviter une rupture rapide de l'échantillon et d'obtenir ainsi des courbes de traction interprétables. La vitesse fixée est 1mm/min ;
- les échantillons à 30% présentent un comportement plus ductile. La vitesse de traction utilisée est celle préconisée par la norme ASTM D638, c'est à dire 5 mm/min.

Le module élastique est obtenu à l'aide d'un extensiomètre axial dont la longueur d'engagement est 25 mm. Quatre à cinq tests de traction sont réalisés avec extensiomètre pour obtenir un module élastique moyen. Cinq tests sont conduits, sans extensiomètre, pour obtenir les valeurs moyennes des autres propriétés désirées.

3.4.2.2. Test d'impact instrumenté

Les tests de résistance à l'impact en perforation, par masse tombante, sont conduits sur une tour d'impact DYNATUP GRC 8250 conformément à la norme ASTM D3763. Des éprouvettes rectangulaires de largeur 75 mm, de longueur 125 mm et de 4 mm d'épaisseur sont placées et maintenues, par serrage pneumatique, sur un trou de 5 cm de diamètre. Une masse, m , suspendue au dessus de la plaque est lâchée et vient perforer l'éprouvette en son centre. Un capteur, situé au dessus de la plaque, relève la vitesse instantanée, v_0 , du mobile juste avant l'impact. En négligeant les pertes par frottement dans le montage, l'énergie d'impact est calculée par, $E_0 = (1/2)m v_0^2$. Cette énergie est transférée à l'échantillon par le nez de l'impacteur qui est couplé à une cellule de force. Un ordinateur, relié à la cellule, enregistre l'évolution de la charge supportée par la plaque au cours du temps, $P(t)$. En appliquant le principe de la mécanique, Σ Forces

extérieures = $m \cdot w$ (accélération de la masse), la vitesse et le déplacement de la masse au cours du temps nécessaire à la perforation sont obtenus par :

$$v(t) = gt - \frac{1}{m} \int_0^t P(t) dt \quad \text{ainsi} \quad x(t) = \frac{gt^2}{2} - \frac{1}{m} \int_0^t \int_0^t P(t) dt \quad (3-4)$$

En supposant la conservation de l'énergie totale du système, l'énergie absorbée par l'échantillon, E_a , est donnée par :

$$E_a(t) = \frac{m}{2} [v_0^2 - v(t)^2] + mgx(t) \quad (3-5)$$

L'appareil utilise une règle trapézoïdale simple pour évaluer l'intégrale dans la formule de la vitesse $v(t)$ et du déplacement $x(t)$.

Les valeurs de la vitesse et de la déflexion sont alors générées et consignées, par le système d'acquisition de données, sous forme de tableaux. Finalement, l'équation (3-5) est utilisée pour générer le tableau de l'énergie absorbée par l'éprouvette. A l'issue de l'impact, le logiciel trace l'évolution de la force et de l'énergie absorbée en fonction du temps. Sur ces courbes, deux points sont particulièrement intéressants :

- Le point de charge maximale

Il correspond à la force maximale qu'un échantillon peut tolérer sous impact jusqu'à la déflexion maximale. A ce point, la rupture d'une surface majeure aura lieu à travers l'épaisseur. Ce point est normalement suivi par une réduction visible de rigidité de l'échantillon et se traduit sur la courbe force versus temps par une chute soudaine (pour des matériaux fragiles) ou graduelle de la force (pour des matériaux ductiles). En ce point, la force et l'énergie sont notées respectivement P_m et E_m .

- Le point total

Il s'agit du point final de l'évènement d'impact. La force retourne à zéro, et l'énergie a une valeur constante. La force et l'énergie en ce point sont dénotées respectivement par P_t et E_t . E_t indique l'énergie totale absorbée par l'échantillon, la différence entre E_t et E_m est l'énergie nécessaire pour propager la fissure.

Le test d'impact instrumenté présente l'avantage de suivre l'historique du test, ce qui permet dès lors de suivre la réponse du matériel et de mieux comprendre son processus de rupture (initiation, propagation, etc). De plus, lors de l'impact perpendiculairement à l'éprouvette, le matériau est sollicité dans toutes les directions du plan, ce qui permet de mettre en évidence les directions de plus grande faiblesse

Les essais mécaniques sont conduits avec une cellule de force de 3500 livres reliée au logiciel d'acquisition de données DYNATUP 830-I *Impact Testing System* en adoptant les paramètres suivants :

- masse totale du mobile : 5,5 kg ;
- vitesse d'impact : 2,6 m/s
- énergie totale d'impact : 18,6 J
- Le nombre de plaques perforées par mélange varie entre 8 et 10.

Pour chaque mélange, les valeurs moyennes de la force et de l'énergie au point de charge maximale ainsi que l'énergie totale sont obtenues.

3.4.2.3. Tests IZOD

Des tests IZOD sont conduits, conformément à la norme ASTM D256, sur une machine d'impact CUSTOM SCIENTIFIC INSTRUMENTS, modèle CS-137C-176, reliée au logiciel d'acquisition V2.3.

Une éprouvette de forme rectangulaire est placée entre les mâchoires de l'appareil d'impact (figure 3-14), la partie inférieure de l'éprouvette est encastrée, et la partie libre supérieure est frappée par un marteau. Les dimensions de l'éprouvette sont :

- largeur : 12,6mm
- épaisseur : 6,35mm
- longueur : 62,4mm
- rayon de l'entaille : 0,25mm

Le test d'impact IZOD renseigne sur l'absorption d'énergie en rupture totale au niveau de l'entaille. Deux types de test izod sont envisagés : un test où l'éprouvette est entaillée et un test où l'éprouvette ne présente pas d'entaille. Pour ce dernier cas, le test ressemble à un test d'impact à masse tombante où l'historique de la rupture n'est pas accessible.

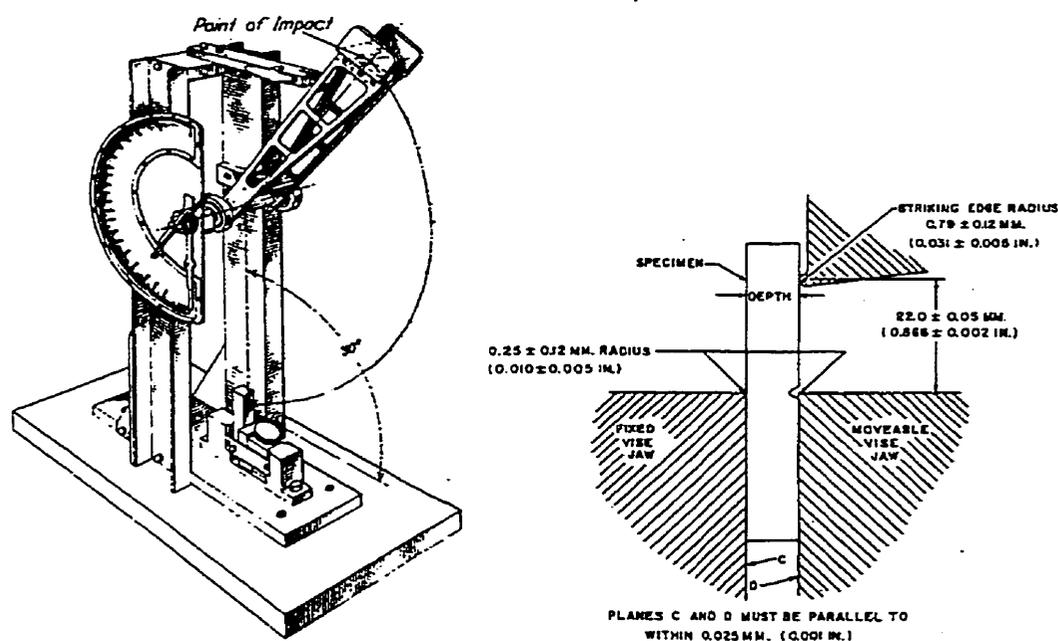


Figure 3-14 : test d'impact IZOD (source ASTM D256)

Le nombre d'éprouvettes brisées varie entre 7 et 10. Pour chacune d'elles, la force d'impact, exprimée en J/m, est relevée. Cette force d'impact est relative à l'épaisseur de l'échantillon. A partir des résultats obtenus, la moyenne et l'écart à la moyenne sont calculés.

CHAPITRE 4

INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES POUR UN PROFIL DE VIS FIXÉ

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence des conditions opératoires sur la dispersion de charges dans une extrudeuse bivis. Pour une configuration de vis, il est à noter l'existence de quelques travaux sur l'effet de certaines conditions opératoires d'extrusion sur la dispersion de charges (voir 2.6.1). Ce chapitre est divisé en deux parties :

1. Pour chacune des configurations de vis étudiées (voir 3.2.1), l'effet du débit de production, de la vitesse de rotation et de la position d'alimentation sur la fraction relative d'agglomérats (f) est déterminé. Pour la configuration 1, les effets de la température du fourreau et de la concentration de la charge sont également étudiés.
2. Une analyse statistique est ensuite menée afin de quantifier les effets de chacune des variables opératoires sur la fraction relative d'agglomérats (f). De plus, cette méthode d'analyse permet de mettre en évidence les interactions de variables qui ont un effet significatif sur la dispersion.

Remarque : sur les graphiques présentés dans ce paragraphe, les points sont reliés entre eux par des lignes. Celles-ci ne sont pas le résultat de modèles mais présentent seulement les tendances.

4.1. Influence des conditions opératoires par configuration

La figure 4-1 montre les effets de la vitesse de rotation, du débit et de la position d'alimentation sur l'indice de dispersion pour chacune des configurations de vis étudiées.

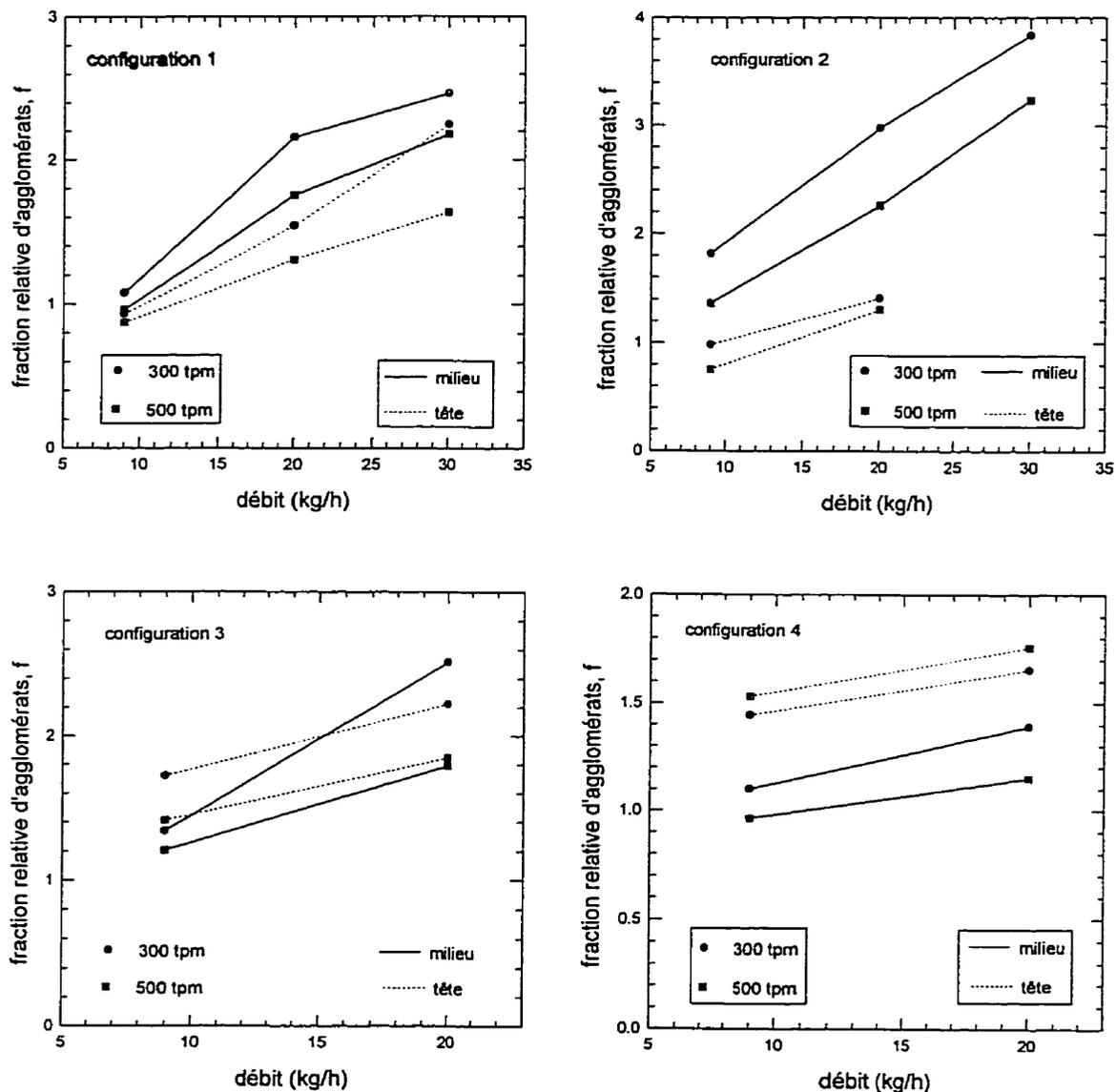


Figure 4-1 : influence des conditions opératoires sur la fraction relative d'agglomérats par configuration

4.1.1. Influence du débit sur la dispersion

Pour une configuration de vis donnée, la figure 4-1 montre que l'augmentation du débit de production entraîne une augmentation importante de la fraction relative d'agglomérats (f) ; et ce quelles que soient la position d'alimentation de la charge, et la vitesse de rotation des vis. Ceci a déjà été observé dans des études antérieures (Binet et Gendron, 1997 ; Ess et Hornsby, 1987).

Pour une vitesse de rotation et une position d'alimentation de la charge fixées, quel que soit le profil de la vis, l'augmentation du débit se traduit par une augmentation de la fraction relative d'agglomérats. La valeur de cette augmentation dépend de la configuration de vis (figure 4-2).

L'augmentation du débit de production entraîne :

- une importante diminution du temps de séjour dans l'extrudeuse (Binet, 1997 ; Huneault, 1997) ;
- une diminution de l'énergie mécanique spécifique transmise au mélange (figure 4-4) ;
- une augmentation du degré de remplissage.

Il est rappelé que l'intensité du mélange dispersif produit par un appareil est une fonction du temps de séjour, du degré de remplissage et de l'énergie mécanique transmise. Par conséquent la diminution du temps de séjour et de l'énergie mécanique transmise liée à l'augmentation du débit réduisent considérablement la capacité de la vis à produire un mélange dispersif efficace malgré l'augmentation du degré de remplissage.

Il a été démontré par résolution des équations de Navier-Stokes à l'aide d'une méthode de volumes finis que l'efficacité de mélange des blocs malaxeurs chutait considérablement avec l'augmentation du débit (voir 2.5.2.2).

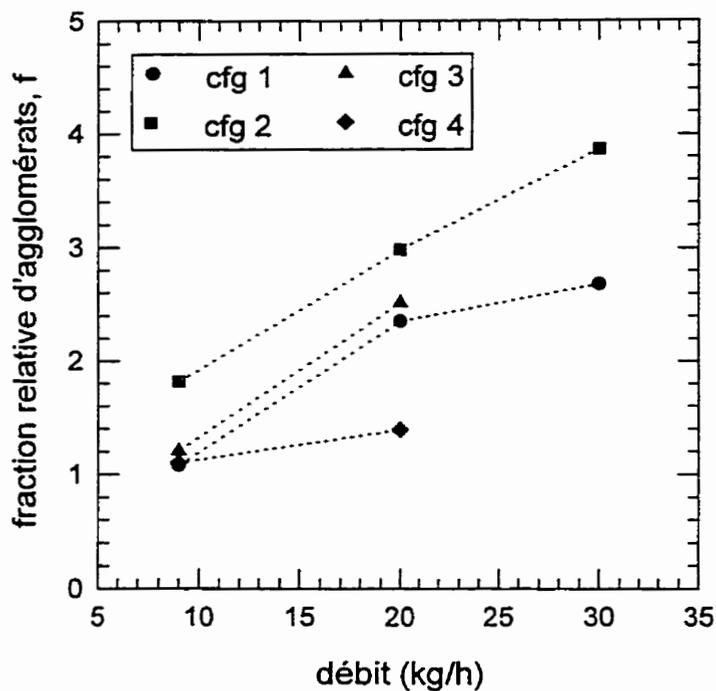


Figure 4-2 : effet du débit sur la dispersion (300 tr/min, alimentation de la charge : après la zone de fusion)

4.1.2. Influence de la vitesse de rotation des vis

De façon générale, il est observé que la rupture d'agglomérats s'accroît avec l'augmentation de la vitesse de rotation se traduisant par une meilleure dispersion (Binet et Gendron, 1997 ; Ess et Hornsby, 1987). Quels que soient la configuration de vis et le débit production, la figure 4-3 montre que la fraction relative d'agglomérats diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis.

L'effet de la vitesse de rotation sur la dispersion dépend de la géométrie de la vis et du débit. Ceci est clairement démontré sur la figure 4-3.

Pour un débit de 9kg/h, l'augmentation de la vitesse de rotation de 100 à 300 tr/min entraîne une chute importante de la fraction relative d'agglomérats (f). Le passage de 300 à 500 tr/min ne conduit qu'à une légère diminution supplémentaire de l'indice (f).

Pour un débit de 20 kg/h, la diminution de la fraction relative d'agglomérats (f) avec l'augmentation de la vitesse de rotation est progressive et ne présente pas de chute brutale. De plus, le passage de 300 à 500 tr/min entraîne une rupture d'agglomérats plus importante qu'à faible débit. L'influence des hautes vitesses de rotation (de 300 à 500 tr/min) semble plus importante à fort débit qu'à faible débit. Cet effet du degré de remplissage sera expliqué ultérieurement.

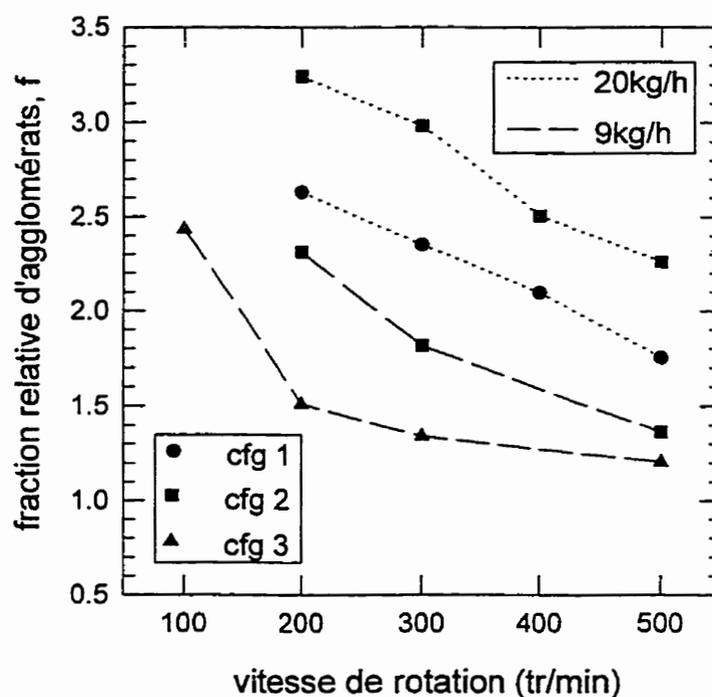


Figure 4-3 : effet de la vitesse de rotation sur la dispersion (alimentation de la charge : après la zone de fusion du polymère)

L'augmentation de la vitesse de rotation conduit à une diminution du temps de séjour (Huneault, 1997 ; Binet et Gendron, 1997), à une augmentation de l'énergie mécanique spécifique (voir équation(4-2)) et surtout à **une augmentation du niveau de cisaillement dans les blocs malaxeurs** (Huneault, 1996). Toutefois, il est observé que la diminution du temps de séjour induite par l'augmentation de la vitesse de rotation n'est pas très importante comparativement à celle induite par l'augmentation du débit (Keungjin et al., 1998). Par conséquent, il est normal que l'augmentation de la vitesse de rotation favorise la rupture des agglomérats.

Comme pour le débit, des travaux ont montré, par résolution des équations de Navier-Stokes, que l'efficacité de mélange des blocs malaxeurs augmentait avec la vitesse de rotation (voir 2.5.2.2).

4.1.3. Effet de l'énergie mécanique spécifique sur la dispersion.

Il est possible d'expliquer l'influence du débit de production et de la vitesse de rotation sur la dispersion en termes d'énergie spécifique transmise au mélange durant son extrusion.

Andersen (1997) rappelle que l'énergie mécanique spécifique (EMS) transmise par la vis est une fonction de la viscosité du matériau, du carré de la vitesse de cisaillement et du temps de résidence, donc directement de la vitesse de rotation et du débit. Ainsi, pour une vitesse de rotation fixée, une augmentation du débit se traduit par une diminution de l'EMS en raison de la diminution de la vitesse moyenne de cisaillement et du temps de séjour.

Pour calculer l'EMS (exprimée en kWh/kg) transmise au mélange, il est possible d'utiliser l'équation suivante :

$$EMS = \frac{\text{ampérage}}{100} \cdot \frac{N}{N_{\max}} \cdot P_{\text{moteur}} \cdot \frac{1}{Q_m} \quad (4-1)$$

où N: vitesse de rotation des vis (tr/min)

N_{\max} : vitesse de rotation maximum des vis (tr/min)

P_{moteur} : puissance du moteur (kW)

Q_m : débit d'alimentation (kg/h)

ampérage : consommation de courant de l'appareil au cours de l'extrusion

L'extrudeuse utilisée pour cette étude est équipée d'un moteur de 20 HP (15 kW) dont la vitesse de rotation est 1750 tr/min. Un réducteur de ratio 1/3,5 est placé sur le moteur afin de réduire la vitesse de rotation des vis à 500 tr/min. Un contrôleur permet d'ajuster la vitesse de rotation à une valeur comprise entre 0 et 500 tr/min. L'équation (4-1) s'écrit alors :

$$\text{EMS} = \frac{\text{ampérage}}{100} \cdot \frac{15}{500} \cdot \frac{N}{Q_m} \quad (4-2)$$

L'équation (4-2) montre clairement que l'EMS est proportionnelle à la vitesse de rotation des vis et inversement proportionnelle au débit de production.

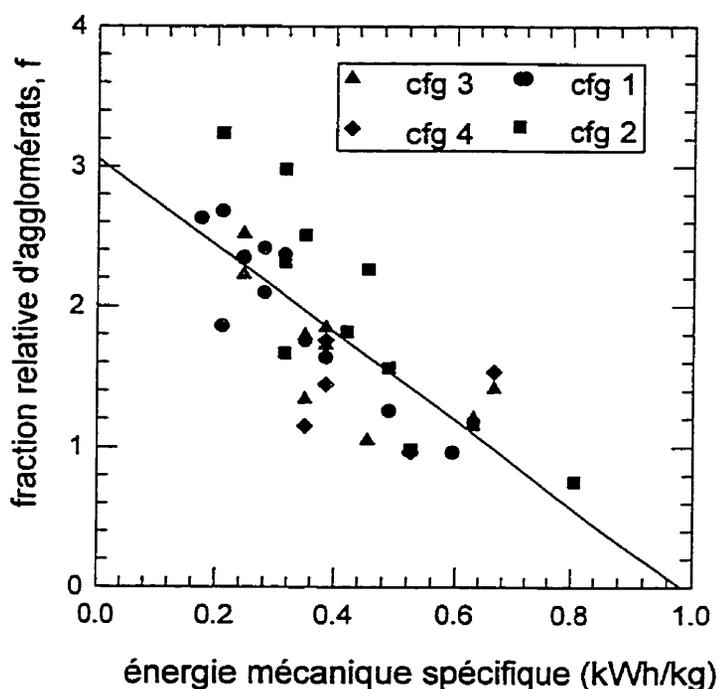


Figure 4-4 : évolution de la fraction relative d'agglomérats (f) en fonction de l'énergie mécanique spécifique

La figure 4-4 montre l'évolution de l'EMS en fonction de la fraction relative d'agglomérats. Le nombre d'agrégats de taille supérieure à 15 μm semble diminuer légèrement avec l'augmentation de l'énergie mécanique spécifique. Toutefois, il est observé que pour une valeur de l'EMS, les valeurs de (f) correspondantes fluctuent considérablement. En d'autres termes, pour une certaine quantité d'énergie transmise, les mélanges présentent un niveau d'agglomération variable, allant d'une bonne à une très mauvaise dispersion. Ceci s'explique par le fait que l'énergie transmise ne sert pas uniquement à briser les particules de solide. En effet, l'énergie nécessaire pour briser les agglomérats est très faible comparativement à la quantité d'énergie nécessaire pour la fusion et la mise en pression du polymère. L'excédent d'énergie mécanique est dissipé sous forme de chaleur. Dès lors, l'énergie mécanique transmise par la vis peut également compacter les agrégats et les particules primaires pour en faire des agglomérats. Ainsi, pour certaines configurations de vis, l'augmentation de l'énergie mécanique transmise peut favoriser l'agglomération de la charge au détriment de la rupture des agglomérats.

4.1.4. Effet de la position d'alimentation

Comme présenté sur la figure 3-1, l'alimentation du minéral dans l'extrudeuse peut se faire par deux ports différents. La charge et le polypropylène peuvent être introduits simultanément à l'aide de deux alimentateurs en tête d'extrudeuse, ou bien le minéral est introduit au niveau d'une zone de transport entre les sections de fusion du polymère et de mélange (éléments malaxeurs directs et inverses).

Comme observé sur la figure 4-1, l'influence de la position d'alimentation sur la dispersion dépend fortement de la géométrie de la vis considérée. L'influence de cette variable opératoire sera discutée en détails dans la partie analyse statistique (voir 4.2) visant à quantifier les effets des diverses conditions opératoires sur la fraction relative d'agglomérats (f).

4.1.5. Effet de la température du fourreau sur la dispersion

La mise en température du fourreau assure la fusion du polymère dans la première partie de l'extrudeuse. Cependant, une fois le polymère fondu, en raison de la dissipation visqueuse, la température mesurée le long du fourreau est généralement inférieure à la température au sein du matériau. Cet écart peut varier considérablement suivant la sévérité du profil de la vis, la vitesse de rotation et le débit. Une étude sommaire de l'effet de la température du fourreau sur la dispersion a été menée. Les paramètres opératoires considérés sont les suivants :

- configuration 1 : zone de fusion (+), zone de mélange (-) (voir 3.2.1) ;
- trois profils de température différents imposés le long du fourreau (voir le détail des essais en annexe D) ;
- débits d'alimentation : 9 kg/h et 20 kg/h ;
- position d'alimentation de la charge : après la zone de fusion du polypropylène ;
- vitesse de rotation de la vis : 300 tr/min.

La figure 4-5 montre qu'une augmentation de la température du fourreau permet d'obtenir une meilleure dispersion. Ceci est sans doute lié à un meilleur mouillage des particules de carbonate. En effet, lorsque la température augmente, la viscosité du polymère diminue, facilitant le mouillage et la pénétration du fluide dans les agglomérats. Toutefois, cette diminution de viscosité du fluide n'est pas suffisante pour diminuer de manière significative le niveau des contraintes hydrodynamiques appliquées sur la surface des agglomérats.

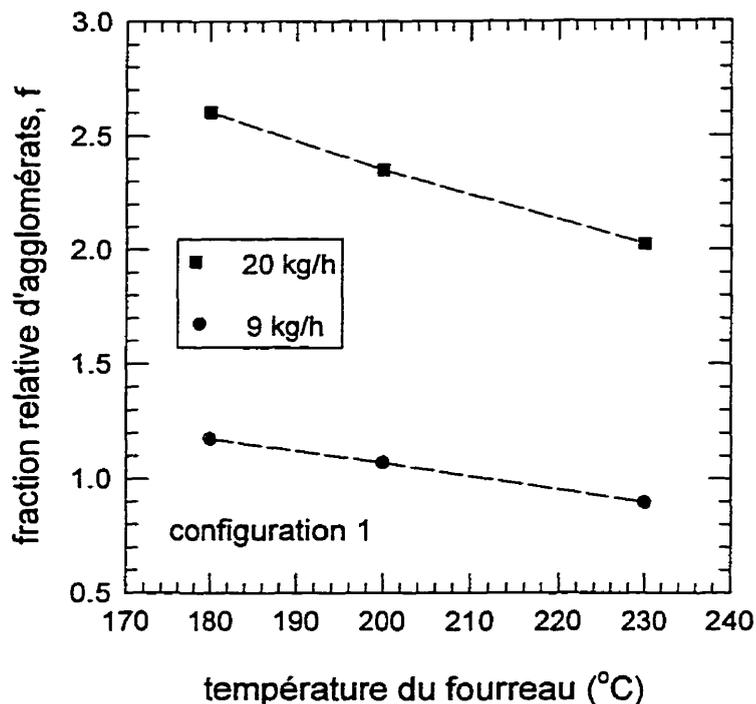


Figure 4-5: effet de la température du fourreau sur la dispersion (configuration 1, 300 tr/min, alimentation de la charge après la zone de fusion)

4.1.6. Effet de la concentration sur la dispersion

Pour mettre en évidence l'effet de la concentration de la charge sur la fraction relative d'agglomérats (f), trois mélanges chargés à 30% en masse sont préparés à l'aide de la configuration 1. Les débits de production sont respectivement de 9, 20 et 30 kg/h, la charge est introduite au milieu de l'extrudeuse et la vitesse de rotation est fixée à 300 tr/min. Les fractions relatives d'agglomérats (f) de chacun de ces trois mélanges sont calculées et sont comparées à ceux des mélanges extrudés dans les mêmes conditions mais contenant 60% de solide.

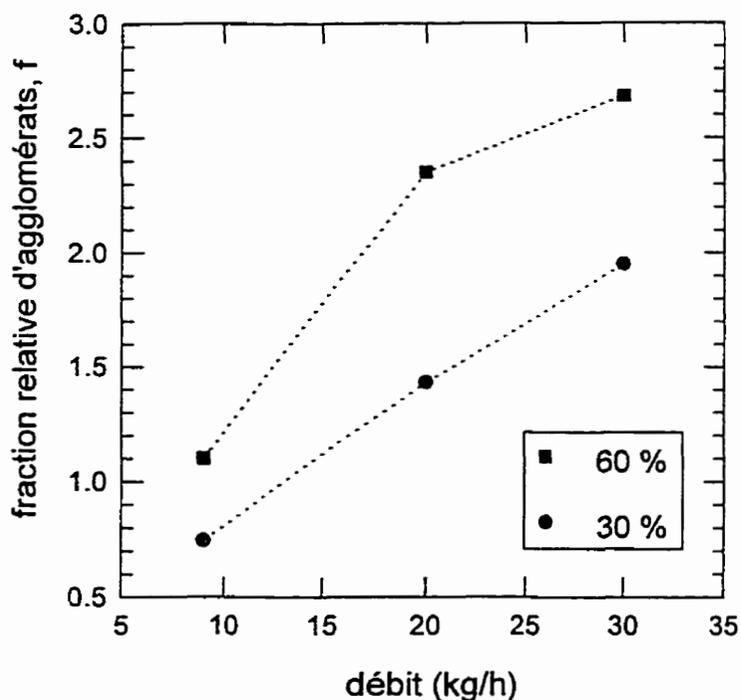


Figure 4-6 : effet de la fraction massique de charge sur fraction relative d'agglomérats (f)

La figure 4-6 montre que la fraction relative d'agglomérats est plus faible pour des mélanges présentant une fraction massique de 0,3. L'écart d'indice de deux mélanges de concentration différente est d'autant plus important que le débit est élevé. Sans doute, ce phénomène est-il lié au degré de remplissage des vis. En effet, à débit élevé, les vis présentent un taux de remplissage plus important qu'à faible débit, et plus particulièrement dans les zones restrictives (éléments malaxeurs) où les pressions générées sont alors très élevées. Par conséquent, il semble que pour une concentration de solide élevée, l'augmentation de la pression avec le débit favorise l'agglomération de la charge.

Il est possible de faire une analogie avec le domaine des mélanges de polymères. Lorsque deux polymères immiscibles sont mélangés, deux mécanismes sont en compétition : la rupture des gouttes constituant la phase mineure et la coalescence des gouttes de plus faible dimension. Ces deux mécanismes se produisent simultanément dans l'extrudeuse. Toutefois, il est bien connu que

l'augmentation de la concentration de la phase mineure favorise la coalescence conduisant à un diamètre moyen des sphères plus élevé en fin d'opération.

Dès lors, il est possible de supposer que dans les zones où règne une pression très élevée (éléments malaxeurs), l'augmentation de la fraction massique de solide conduit préférentiellement à la formation d'agglomérats plutôt qu'à la rupture de ceux formés en amont des zones sous pression.

De plus, l'agglomération des charges est facilitée lorsque les forces de cohésion du solide sont importantes. Celles-ci dépendent du type et de la dimension du minéral. Or, le carbonate de calcium sélectionné pour cette étude (voir tableau 3-1) est constitué par des particules de faible dimension (diamètre moyen de $0,7 \mu\text{m}$) dont la surface n'est pas traitée. Par conséquent, les forces de cohésion du solide sont très élevées favorisant son agglomération au cours de l'extrusion.

4.2. Analyse statistique des effets des conditions opératoires sur la dispersion.

Pour chacune des configurations de vis, il est possible de quantifier l'effet des variables opératoires sur la fraction relative d'agglomérats en recourant à la méthode d'analyse factorielle de plans expérimentaux décrite dans l'annexe E.

Dans le cadre de cette étude, les variables retenues sont : le débit, la vitesse de rotation, et la position d'alimentation du solide. Chacune de ces variables peut prendre deux modalités (valeurs) différentes et sont détaillées dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1 : variables considérées pour l'analyse factorielle des effets des conditions opératoires sur la dispersion pour les 4 géométrie de vis

variable	nom	valeur minimum (-)	valeur maximum (+)
débit (kg/h)	A	9	20
vitesse de rotation (tr/min)	B	300	500
position d'alimentation	C	tête	milieu

La position de l'alimentation est une variable qualitative. Pour cette variable, le passage de la modalité (-) à la modalité (+) signifie que la position d'alimentation est déplacée de la tête au centre de l'extrudeuse. Pour l'analyse statistique, un plan complet à 8 essais est alors établi et présenté dans le tableau E-1. Afin d'éviter de surcharger les graphiques et les tableaux, il est attribué à chacune des variables une lettre. Par exemple, comme indiqué dans le tableau précédent, le débit est identifié par la lettre A.

4.2.1. Présentation des résultats

A l'aide des graphiques de Daniel et des diagrammes d'éboulements de Paréto (test de signification des contrastes) présentés en annexe E, il est possible de déterminer quelles variables ont un effet très significatif, modéré ou négligeable sur la fraction relative d'agglomérats (f). Les résultats de l'analyse sont résumés dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2 : variables qui ont un effet significatif sur la dispersion, (>>) : effet positif significatif, (>) : effet positif modéré, (<<) : effet négatif significatif, (<) : effet négatif modéré, vide : négligeable, $\hat{\beta}$: demi-effet

fusion / mélange	(+ / -)		(+ / +)		(- / +)		(- / -)	
	configuration 1		configuration 2		configuration 3		configuration 4	
contraste	test	$\hat{\beta}$	test	$\hat{\beta}$	test	$\hat{\beta}$	test	$\hat{\beta}$
A	(>>)	0.389	(>>)	0.381	(>>)	0.337	(>>)	0.114
B	(<)	-0.124	(<)	-0.188	(<<)	-0.193		-0.023
C	(>)	0.185	(>>)	0.496		-0.044	(<<)	-0.223
A*B		-0.083		-0.018		-0.082		-0.011
A*C	(>)	0.128	(>)	0.135	(>)	0.103		0.005
B*C		-0.052		-0.105		-0.022	(<)	-0.071
A*B*C		0.012		-0.049		-0.066		-0.015

4.2.2. Discussion des résultats

- Débit

L'augmentation du débit a pour effet de diminuer de manière drastique le temps de séjour dans l'extrudeuse et l'énergie mécanique spécifique transmise par les vis (voir équation (4-2) et figure 4-4). C'est pourquoi, quelle que soit la géométrie de la vis, le débit a un très fort effet positif sur la fraction relative d'agglomérats (f). Cela signifie qu'une augmentation du débit induit une augmentation du nombre et de la dimension des agglomérats dans le mélange. Pour les configurations 1, 2 et 3, le débit est la variable qui a la plus forte influence sur l'indice (f).

De plus, l'effet de cette variable opératoire s'accroît avec la sévérité de la zone de mélange. Comme mentionné auparavant (voir 4.1.6), le degré de remplissage de la vis augmente avec le débit de production. Par conséquent, dans les zones précédant un élément restrictif (élément inverse), les pressions générées deviennent très élevées. **Pour des charges de faible dimension qui présentent une forte tendance à l'agglomération**, cette zone de haute pression, où le temps de séjour est élevé, favorise davantage la formation que la rupture d'agglomérats.

- Vitesse de rotation des vis

Pour toutes les configurations, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis conduit à une diminution de la fraction relative d'agglomérats (f) (effet négatif). Son effet est modéré pour les configurations 1 et 2, très significatif pour la configuration 3 et négligeable pour la configuration 4. Cette augmentation d'efficacité de mélange des blocs malaxeurs avec la vitesse de rotation est liée à l'augmentation de l'énergie mécanique transmise et du niveau de cisaillement dans les zones de mélange. Ceci a été démontré de manière théorique par de nombreux auteurs (voir 2.5.2.3).

Comme pour le débit, l'effet de la vitesse de rotation est plus important lorsque le profil de la vis est plus sévère. Ceci peut être expliqué par :

- la présence d'un élément inverse entraîne l'augmentation du temps de séjour et du degré de remplissage des diverses sections de la vis augmentant la quantité de travail fourni au mélange polymère solide ;
- l'effet combiné de la vitesse de rotation et de la sévérité du profil (plus de blocs malaxeurs) cause une importante augmentation du niveau de cisaillement dans les sections de mélange de la vis (favorable à la rupture d'agglomérats).

- Position d'alimentation

L'effet de cette variable, comme mentionné précédemment (figure 4-1), dépend de la géométrie de la vis.

Pour les configurations 1 et 2, la fraction relative d'agglomérats (f) diminue fortement lorsque la charge est alimentée en tête d'extrudeuse. Cette diminution de taille est plus accentuée pour la configuration 2. Ceci est prévisible car ces deux configurations présentent une zone de fusion sévère, composée de plusieurs blocs malaxeurs, où les agglomérats peuvent subir une première réduction de taille. De plus, l'intensité du mélange dispersif est fortement accrue par la viscosité élevée du polymère lors du passage de l'état solide à l'état liquide. Cette importante réduction de taille induite au cours de la fusion du polymère a été déjà observée par Ess et Hornsby (1987).

Il est intéressant de noter que l'effet de la position d'alimentation sur la configuration 2 est très supérieur à la configuration 1. En d'autres termes, lorsque la charge est introduite au milieu des vis qui présentent une section de fusion sévère, l'augmentation de la sévérité de la zone de mélange entraîne une augmentation drastique de la fraction relative d'agglomérats. Ce phénomène sera expliqué dans le chapitre suivant (voir 5.1.2.2).

En ce qui concerne la configuration 3, l'effet de la position d'alimentation sur la dispersion est négligeable. Ce résultat est prévisible puisque la zone de fusion de cette vis n'est constituée que par des éléments de transport de pas décroissant et de deux blocs malaxeurs de très faible épaisseur. Avant de pénétrer dans la zone de mélange, selon le débit de production (temps de séjour), les granules de polymère peuvent être fondus (liquide très visqueux), ou seulement ramollis et collés ensemble.

L'effet de la position d'alimentation sur la configuration 4 est un peu particulier. En effet, l'alimentation de la charge **en tête d'extrudeuse** conduit à une forte augmentation de la fraction relative d'agglomérats (f). Après introduction, les matériaux sont transportés par les éléments de vis sans subir de mélange intense (absence de blocs malaxeurs dans la zone de fusion). Ces derniers sont alors totalement séparés. Ainsi, des poches de solide ou des agglomérats peuvent se former par contacts et compactage dans les éléments de petit pas. La zone de mélange ne possédant pas d'élément inverse, le temps de séjour devient trop court pour assurer la rupture des agglomérats formés au cours du convoyage.

Pour la configuration 3, cet effet de la position d'alimentation n'est pas observé en raison de l'augmentation du temps de séjour liée à la présence d'un élément inverse à l'aval des blocs malaxeurs.

- Interactions de variables

Quasiment aucune interaction de variables significative n'est observée. Pour les configurations 1, 2 et 3, seule l'interaction débit*position d'alimentation présente un effet positif modéré sur la dispersion. L'existence de cette interaction est liée au fait que les effets sur la dispersion des contrastes principaux (débit et position d'alimentation) sont significatifs ou modérés. Pour la configuration 3, l'effet de cette interaction est moins important que pour les deux autres configurations car l'effet du contraste principal position d'alimentation est négligeable. Il en est de même pour l'interaction vitesse de rotation*position d'alimentation observée à l'issue de l'analyse factorielle des effets de conditions opératoires sur la configuration 4.

- Conclusion

Le tableau 4-2 montre que l'effet des conditions opératoires (débit, vitesse de rotation et position d'alimentation) sur la dispersion dépend de la géométrie de la vis et plus précisément de la sévérité des sections de fusion et de mélange. Par conséquent, il est nécessaire de comparer les capacités de dispersion de ces configurations de vis afin d'identifier les conditions opératoires et la géométrie permettant de minimiser l'indice de dispersion. De plus, une analyse statistique prenant en compte non seulement les conditions opératoires mais aussi la sévérité des sections de fusion et de mélange permettra de mettre en évidence les effets couplés de ces diverses variables et de comprendre les différences observées entre les quatre géométries de vis étudiées.

CHAPITRE 5

INFLUENCE DE LA GÉOMETRIE DE LA VIS SUR LA DISPERSION

Dans ce chapitre, l'efficacité des diverses géométries de vis considérées est comparée et discutée. Dans un second temps, une analyse factorielle est réalisée afin de quantifier les effets induits par la sévérité des zones de fusion et de mélange sur la fraction relative d'agglomérats (f). Pour ce faire, deux niveaux d'intensité de fusion et de mélange sont introduits : modéré et sévère. La différence entre ces deux niveaux est liée au nombre d'éléments restrictifs qui sont soit des blocs malaxeurs soit des éléments inverses (voir 3.2.1). De plus, l'analyse factorielle nous permettra de mettre en évidence les interactions des variables (simples ou multiples) qui induisent un effet significatif sur la dispersion.

En dernier lieu, une étude sur la capacité d'un mélangeur interne type FCM à disperser une charge minérale de très faible dimension est menée. L'influence du degré d'ouverture de la porte de la chambre de mélange sur la fraction relative d'agglomérats est évaluée.

5.1. Comparaison des diverses configurations de vis

Les diagrammes décrits dans ce paragraphe comparent les indices de dispersion (f) obtenus pour des essais réalisés sur des vis de profil différent mais dans des conditions de débit, vitesse de rotation et position d'alimentation identiques. L'axe des ordonnées représente fraction relative d'agglomérats (f) et l'axe des abscisses les essais pour lesquels les conditions opératoires sont identiques. Les essais sont identifiés par les valeurs du débit et de la vitesse de rotation et sont préparés selon la position d'alimentation. Par exemple, l'identification 20/300 représente un essai pour lequel le débit est fixé à 20 kg/h et la vitesse de rotation à 300 tr/min.

Les profils de chaque configuration sont rappelés sur chacun des diagrammes. Par exemple, la configuration 1 qui présente des sections de fusion et de mélange respectivement sévère et modérée sera représentée par le sigle (+ / -).

5.1.1. Présentation des résultats

Afin d'éviter des répétitions, toutes les comparaisons des configurations prises deux à deux sont montrées ci-après. La discussion des résultats et en particulier des tendances observées est présentée dans le paragraphe suivant.

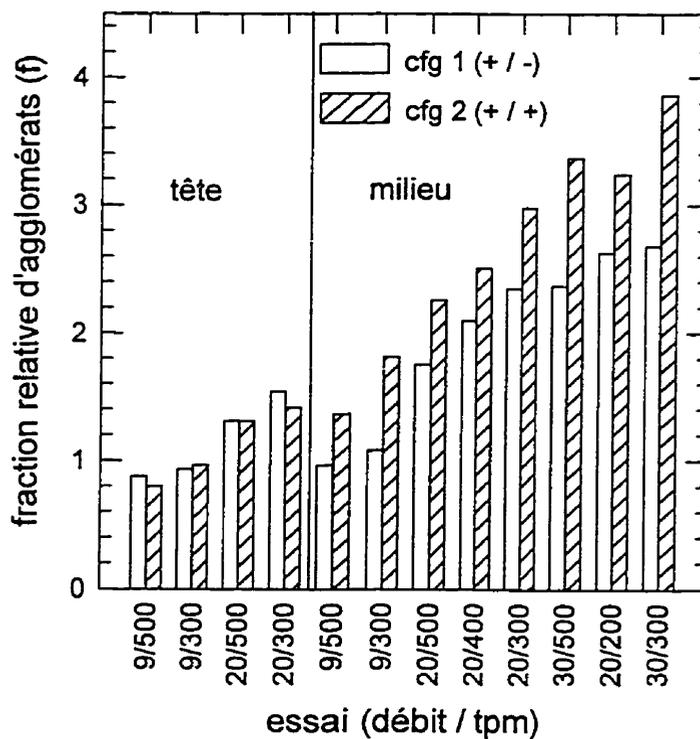


Figure 5-1 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 1 et 2

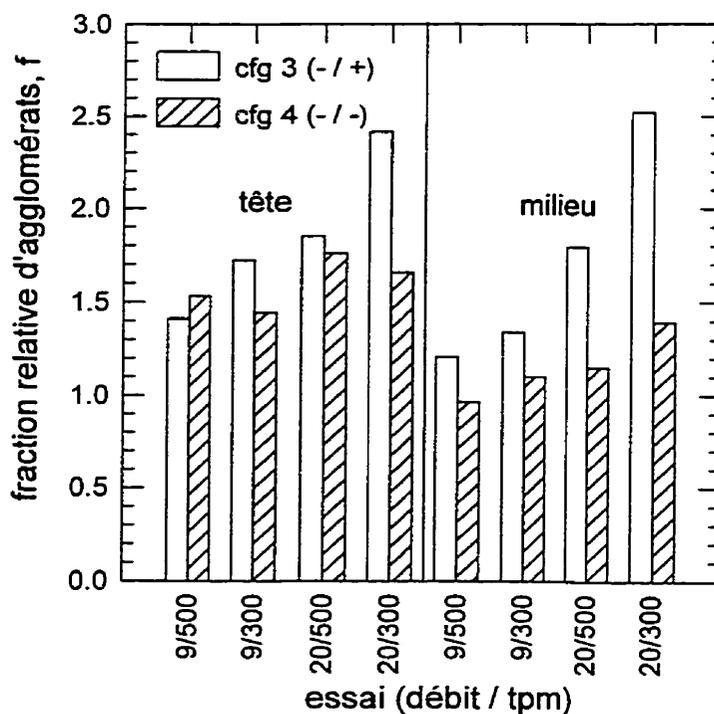


Figure 5-2 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 3 et 4

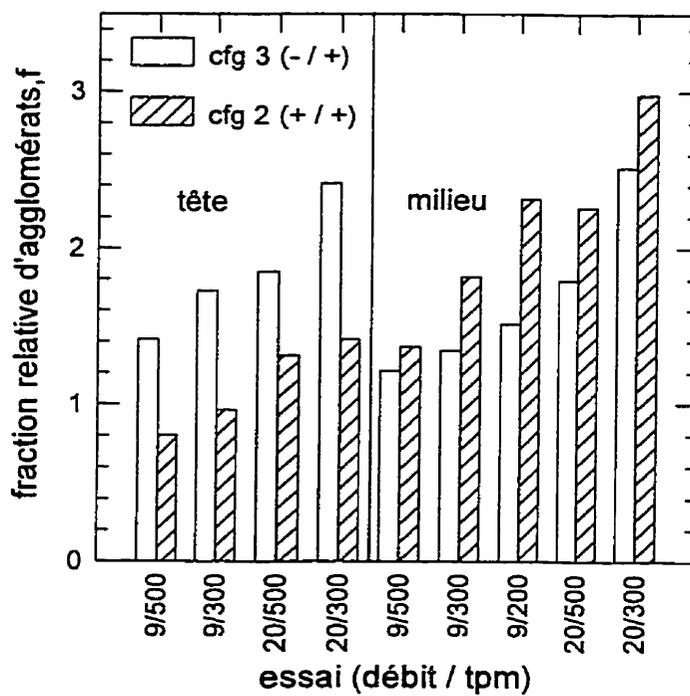


Figure 5-3 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 2 et 3

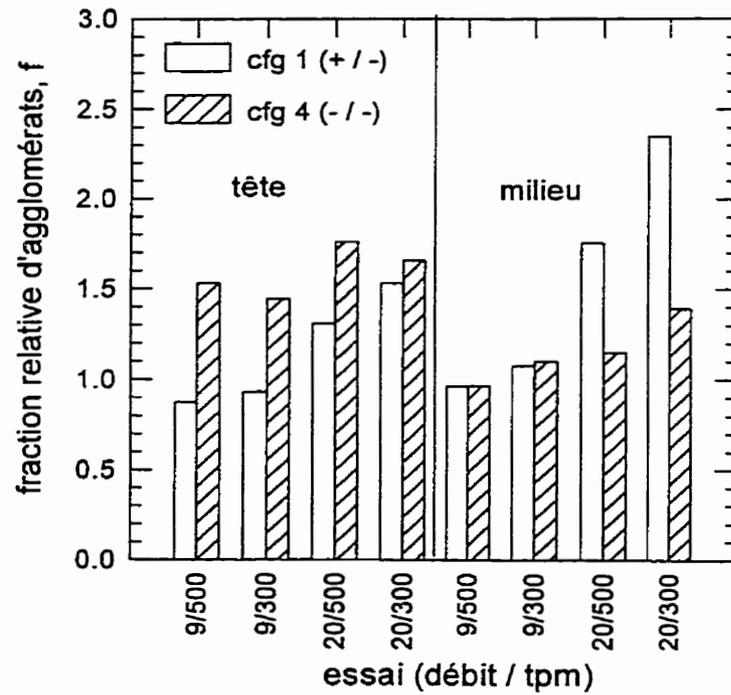


Figure 5-4 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 1 et 4

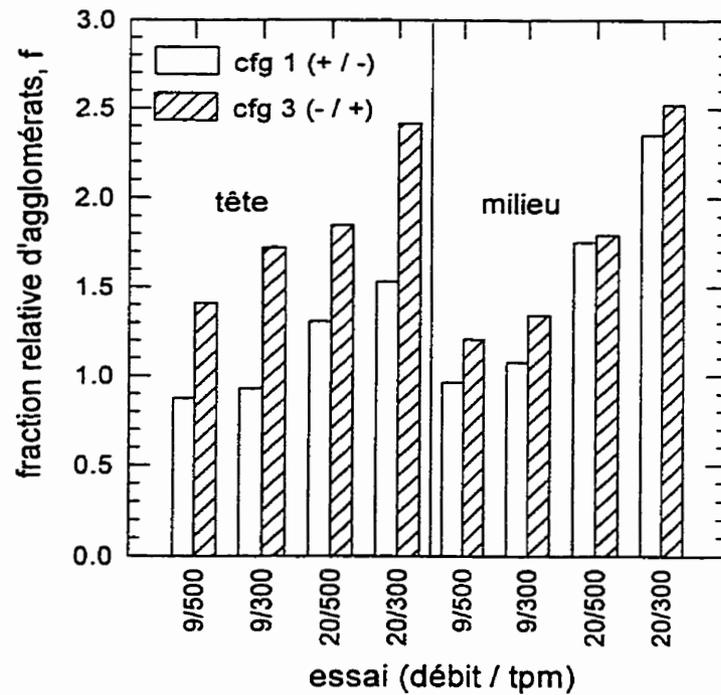


Figure 5-5 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 1 et 3

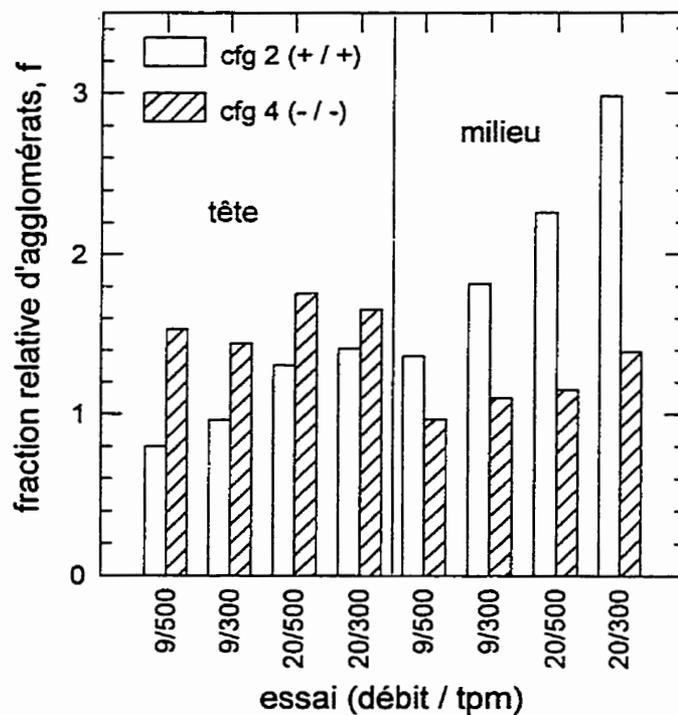


Figure 5-6 : comparaison de l'efficacité de dispersion des configurations 2 et 4

A l'aide de ces comparaisons, il est possible de faire une synthèse des résultats. Suivant la position d'alimentation, toutes les configurations présentent une capacité différente à disperser la charge. Le tableau suivant indique la configuration qui conduit aux fractions relatives d'agglomérats les plus élevés ou les plus faibles suivant le lieu d'introduction de la charge dans l'extrudeuse.

Tableau 5-1 : comparaison des efficacités de dispersion des configurations étudiées

position d'alimentation	tête d'extrudeuse	milieu d'extrudeuse
meilleure dispersion	cfg 2 : fusion (+), mélange (+)	cfg 4 : fusion (-), mélange (-)
pire dispersion	cfg 3 : fusion (-), mélange (+)	cfg 2 : fusion (+), mélange (+)

5.1.2. Discussion des résultats

L'analyse des résultats détaillés ci-dessus fait apparaître plusieurs tendances suivant le lieu d'introduction de la charge.

5.1.2.1. Alimentation en tête d'extrudeuse

Lorsque la charge est introduite en tête, les configurations qui présentent une section de fusion modérée (configurations 3 et 4) conduisent de manière systématique à des fractions relatives d'agglomérats supérieures aux configurations présentant une zone de fusion sévère (configurations 1 et 2, figures 5-3 et 5-4). Ceci est lié à la présence de blocs malaxeurs placés sur les configurations 1 et 2 afin d'assurer une fusion rapide et complète du polymère. Ainsi, lors du passage du PP de l'état solide à l'état liquide, la forte augmentation de la viscosité et de la pression entraîne une forte augmentation des contraintes mécaniques appliquées sur la surface des agglomérats et des poches de solide conduisant à leur rupture. Le polymère, parfaitement fondu, peut alors mouiller les agglomérats et les agrégats issus de cette rupture. Cette importante réduction de taille induite au cours de la fusion du polymère a déjà été observée par Hornsby et Ess (1987).

Les résultats obtenus pour les configurations 3 et 4 (figure 5-2) montrent que, lorsque la charge est introduite en tête d'une vis présentant une section de fusion modérée, celle-ci s'agglomère au cours du transport solide. En effet, les fractions relatives d'agglomérats (f) obtenues lorsque les matériaux sont introduits en tête sont supérieures au cas où l'alimentation du solide est réalisée au milieu de l'extrudeuse. Ces deux configurations ne présentant pas de blocs malaxeurs dans la section de fusion, la plastification du polymère est alors très lente. De plus, la fusion est retardée par la présence de la charge qui limite le transfert thermique entre le fourreau et le PP. Ainsi, au cours du transport, le polymère n'est pas suffisamment ramolli pour assurer le mouillage de la charge. Les deux matériaux sont totalement séparés favorisant le contact des particules de minéral et conduisant à la formation d'agglomérats. Cette agglomération est facilitée par les

forces de cohésion très élevées du solide liées à la faible dimension des particules primaires de CaCO_3 et à l'absence de traitement de surface.

La comparaison des configurations 1 et 2 (figure 5-1) montre que les mélanges préparés sur la configuration 2 présentent un niveau d'agglomération légèrement inférieur à ceux issus de la configuration 1. Cette légère amélioration est liée à la zone de mélange qui est plus sévère pour la configuration 2. Toutefois, l'augmentation de l'intensité de mélange par l'ajout de blocs malaxeurs et d'un élément inverse ne conduit pas à une diminution de taille supplémentaire importante. **Pour ces deux configurations, cela montre que la morphologie finale du mélange est quasiment atteinte à l'issue de la fusion du polymère.**

5.1.2.2. Alimentation au centre de l'extrudeuse

Lorsque les vis possédant **la même zone de fusion** sont comparées (figures 5-1 et 5-2), les vis qui présentent une section de mélange **sévère** conduisent à un niveau d'agglomération très supérieur aux vis dont la section de mélange est modérée. **Par conséquent, un mélange très intense ne conduit pas à une amélioration de la dispersion.** Ce résultat est inattendu dans la mesure où le mélange dispersif est une fonction du temps de séjour, du degré de remplissage et de l'énergie mécanique spécifique. Par conséquent, en plaçant un élément inverse à l'aval des blocs malaxeurs et en augmentant leur nombre (voir 3.2.1), le temps de séjour, le degré de remplissage et l'énergie mécanique transmise augmentent favorisant la rupture d'agglomérats.

Cependant, pour des charges très cohésives dont la fraction massique dans le mélange est très élevée, l'augmentation du degré de remplissage et du temps de séjour conduit à l'agglomération des particules plutôt qu'à leur rupture. Dans la section en amont de l'élément inverse, il est nécessaire de bâtir une pression suffisamment élevée afin que la matière puisse s'écouler vers l'aval (voir 2.5.2.1). Pour des charges cohésives, cette augmentation de pression conduit à la formation d'agglomérats très compacts. De plus, pour une fraction massique de charge élevée, l'augmentation du temps de séjour et du flux de recirculation causée par l'élément inverse

favorise les contacts des particules et des agrégats. Ces deux effets se combinent pour conduire à une agglomération importante dans les sections de mélange intenses.

Ce phénomène d'agglomération est confirmé par l'effet couplé du débit et de la concentration sur l'indice de dispersion (voir 4.1.6). Pour un faible débit (faible degré de remplissage), les fractions relatives d'agglomérats pour les mélanges à 30 et à 60% sont quasiment identiques. L'écart s'accroît avec l'augmentation du débit montrant que le degré de remplissage conduit à une agglomération plus importante pour les mélanges fortement concentrés.

Les comparaisons des vis qui présentent des sections de **fusion différentes** mais des sections de **mélange identiques** (configurations 2 et 3, figure 5-3 et configurations 1 et 4, figure 5-4) montrent que les vis dont la section de fusion est modérée conduisent à des fractions relatives d'agglomérats (f) plus faibles. Ceci est lié à la viscosité du polymère à la sortie de la zone de fusion. En effet, les forces hydrodynamiques appliquées sur les agglomérats sont proportionnelles à la viscosité du fluide (voir annexe C). Dès lors, une viscosité de fluide élevée facilitera la rupture des agrégats. À l'inverse, si le polymère est peu visqueux, le transfert des contraintes mécaniques depuis les vis jusqu'à la surface du solide est fortement diminué. La charge est alors encapsulée par le polymère.

La comparaison des configurations 1 et 2 (figure 5-1) montre que, pour une alimentation au centre, la configuration 2 conduit à des valeurs de la fraction relative d'agglomérats très supérieures à la configuration 1. Cette différence peut être expliquée par le phénomène d'encapsulation et d'agglomération de la charge dans la section de mélange. À la sortie de la section de fusion (sévère pour les deux vis), la viscosité du polymère, lorsqu'il rencontre le solide, est relativement faible conduisant à l'encapsulation de la charge. Dans la section de mélange, **en raison du faible transfert des contraintes mécaniques**, il est difficile de briser ces amas de solide "piégés" dans la matrice. De plus, en raison des forces de cohésion et de la concentration en solide élevées, l'augmentation du temps de séjour et du degré de remplissage (section de mélange sévère) favorise le compactage des agrégats encapsulés et la formation d'agglomérats au détriment de la rupture.

Cet effet combiné de l'état de fusion du polymère et de l'agglomération dans la section de mélange est à l'origine de l'importance observée (voir tableau 4-2) de l'effet induit par la position d'alimentation sur la dispersion pour la configuration 2. Ceci peut également expliquer que pour une alimentation au centre, la configuration 4 donne les indices de dispersion les plus faibles et la configuration 2 les plus élevés (voir tableau 5-1 et figure 5-6). En effet, pour la configuration 4, la viscosité élevée du polymère, à la sortie de la section de fusion modérée, favorise la rupture des amas de solide, alors que la section de mélange modérée limite l'agglomération du solide.

Pour une alimentation au centre, les configurations 1 et 3 donnent des fractions relatives d'agglomérats quasiment identiques (figure 5-5). Pour ces géométries, les effets de l'état de fusion du polymère, du degré de remplissage et du temps de séjour (tous deux liés à la sévérité de la zone de mélange et au débit) sur les mécanismes de rupture et d'agglomération se compensent. :

- pour la configuration 1, l'importante agglomération, suite à l'encapsulation de la charge par le polymère peu visqueux, est limitée par les faibles degré de remplissage et temps de séjour dans la section de mélange modérée ;
- pour la configuration 3, la rupture des agglomérats est favorisée par la viscosité élevée du polymère. Cependant, l'élévation importante du degré de remplissage et du temps de séjour provoque l'agglomération des agrégats dans la section de mélange sévère. Le mécanisme de rupture est équilibré par l'agglomération.

5.2. Analyse factorielle des effets des conditions opératoires et de la sévérité des zones de fusion et de mélange sur la dispersion

Dans le paragraphe précédent, les résultats obtenus montrent clairement que l'effet de la position d'alimentation sur la dispersion dépend fortement de la géométrie de la vis. Afin d'identifier l'existence d'interactions entre la position d'alimentation et la sévérité des zones de fusion et de mélange, il est nécessaire de recourir à une méthode d'analyse factorielle.

Pour cette étude, cinq variables sont retenues : le débit, la vitesse de rotation, la position de l'alimentation et la sévérité des zones de fusion et de mélange. Ces variables peuvent prendre deux valeurs différentes (détaillées dans le tableau 5-2) conduisant à l'établissement d'un plan expérimental complet comprenant 32 essais (voir annexe E).

Tableau 5-2 : variables considérées pour l'analyse factorielle globale

variable	nom	valeur minimum (-)	valeur maximum (+)
débit (kg/h)	A	9	20
vitesse rotation (tr/min)	B	300	500
position alimentation	C	tête	milieu
zone de fusion	D	modérée	sévère
zone de mélange	E	modérée	sévère

La position d'alimentation, la sévérité des zones de fusion et de mélange sont des variables qualitatives. Afin d'éviter de surcharger les diagrammes, une lettre est attribuée à chacune des variables considérées.

5.2.1. Présentation des résultats de l'analyse factorielle

Pour un plan expérimental comprenant 32 essais, il est possible de calculer 31 contrastes différents et orthogonaux entre eux. Toutefois, un grand nombre d'entre eux ne présente pas d'effet significatif sur la dispersion. Afin d'identifier les contrastes qui sont significatifs, il faut recourir au diagramme d'éboulements de Paréto et au graphique de Daniel qui sont présentés ci-dessous.

Remarque : la méthode et les différents résultats permettant de construire ces diagrammes sont détaillés en annexe E.

La figure 5-7 montre que seuls sept points n'appartiennent pas à la droite. Ces contrastes présentent un effet significatif sur la dispersion. Le diagramme d'éboulements permet de déterminer si les effets induits par ces contrastes sont très significatifs ou seulement modérés.

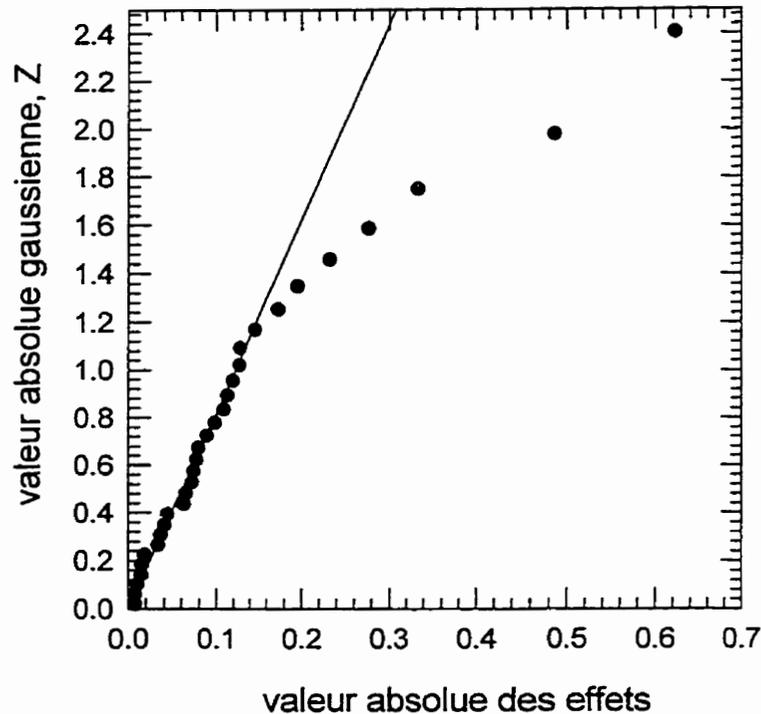


Figure 5-7 : graphique de Daniel (test de signification des contrastes)

A l'aide des graphiques de Daniel (figure 5-7) et d'éboulements de Pareto (figure 5-8), et de l'analyse factorielle détaillée en annexe E, il est possible d'établir quels contrastes sont significatifs et de calculer si les effets induits sur la dispersion sont positifs ou négatifs.

Dans le tableau 5-3, plus le nombre de signes > ou < est important, plus l'influence induite par le contraste sur la dispersion est importante. Si la valeur du demi-effet est positive, cela signifie que le passage de la modalité (-) à la modalité (+) entraîne une augmentation de fraction relative d'agglomérats (f). Par exemple, lorsque le débit (contraste A) passe de 9 kg/h à 20 kg/h, cela conduit à une forte augmentation de l'indice de dispersion. On dira que le débit est un contraste significatif.

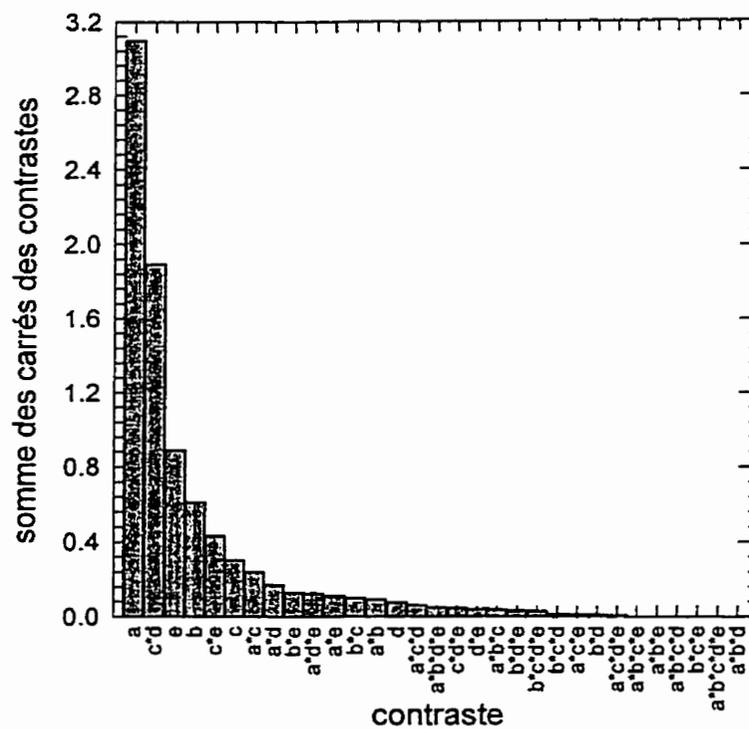


Figure 5-8 : diagramme d'écroulements de Paréto

Tableau 5-3 : demi-effets et contrastes qui ont un effet significatif sur la dispersion

contraste	test	demi-effet
A	(>>>)	0.311
C*D	(>>>)	0.243
E	(>>)	0.167
B	(<<<)	-0.138
C*E	(>>)	0.116
C	(>)	0.098
A*C	(>)	0.087
A*D	(>)	0.073

5.2.2. Discussion des résultats

- Débit et vitesse de rotation des vis

L'augmentation du débit entraîne une augmentation drastique de la fraction relative d'agglomérats. L'effet de cette variable a déjà été discuté dans le chapitre 4 (voir 4.2.2). Il est observé que la diminution du temps de séjour et de l'énergie mécanique spécifique avec l'augmentation du débit limite le mélange dispersif. De plus, dans les sections restrictives, l'augmentation du taux de remplissage avec le débit peut conduire à la formation d'agglomérats (voir 5.1.2 et 4.1.6).

Comme pour le débit, l'effet de la vitesse de rotation a déjà été discuté dans le chapitre précédent (voir 4.2.2). Pour tous les profils de vis étudiés, une augmentation de la vitesse de rotation entraîne une diminution de la fraction relative d'agglomérats. Cette amélioration du niveau de dispersion est associée à l'augmentation de l'énergie mécanique spécifique et de l'efficacité des blocs malaxeurs (niveau de cisaillement plus élevé).

- Position d'alimentation

Le tableau 5-3 montre que l'effet de la position d'alimentation sur la dispersion est positif et modéré. En consultant le tableau 4-2, il apparaît que l'effet de la position d'alimentation dépend de la configuration considérée. Ainsi, le passage de la position d'alimentation en tête à la position au centre de l'extrudeuse conduit à une augmentation importante de la fraction relative d'agglomérats (f) pour les configurations 1 et 2 (figure 5-1), une forte diminution de l'indice (f) pour la configuration 4 et à une légère diminution pour la configuration 3 (figure 5-4). Dès lors, en considérant toutes les configurations, il semble que les effets précédents se cumulent de manière à ce que l'effet global de la position sur la dispersion reste positif mais seulement modéré.

- Sévérité de la zone de fusion

La sévérité de la zone de mélange est un contraste significatif et l'effet induit sur la dispersion est positif. Contrairement à ce qui est attendu, une section de mélange plus sévère conduit à une augmentation du nombre et de la taille des agglomérats. Les comparaisons entre les vis montrent que, pour une alimentation au centre de l'extrudeuse, quelle que soit la zone de fusion, les configurations qui présentent une section de mélange plus sévère conduisent à des fractions relatives d'agglomérats (f) plus élevées (figures 5-1, 5-2, 5-5 et 5-6). Ceci est attribué au fait que l'augmentation du temps de séjour et du degré de remplissage avec la sévérité de la zone de mélange conduisent à l'agglomération du solide (voir 5.1.2.2).

- Interaction position d'alimentation*sévérité de la zone de fusion (C*D)

L'analyse factorielle montre que l'interaction des variables position d'alimentation et sévérité de la zone de fusion présente un effet positif très significatif sur l'indice (f). En fait ce résultat traduit quantitativement les observations faites lors de la comparaison des diverses configurations de vis (diagrammes détaillés plus haut, 5.1). Cette interaction montre que pour atteindre une fine dispersion, il ne faut surtout pas introduire la charge au centre (après la zone de fusion) d'une vis qui présente une section de fusion sévère (présence de plusieurs blocs malaxeurs). Cette importante agglomération est attribuée à la faible viscosité du polymère (voir 5.1.2.2).

- Interaction position d'alimentation*sévérité de la zone de mélange (C*E)

Comme précédemment, la présence de cette interaction n'est que le reflet des résultats obtenus pour les diverses configurations de vis. Il est observé que pour une alimentation au centre, l'augmentation de la sévérité de la zone de mélange conduit à une augmentation de la fraction relative d'agglomérats. Celle-ci est liée à l'agglomération qui se produit dans des zones sous pression où le temps de séjour est élevé.

- Les autres interactions

Le tableau 5-3 montre que plusieurs interactions présentent un effet sur la dispersion positif plus ou moins important. Les deux contrastes d'interaction A*C (débit*position d'alimentation) et A*D (débit*sévérité de la zone de fusion) sont significatifs car les contrastes principaux qui les constituent (en particulier le débit) sont très significatifs.

5.3. Dispersion de charges dans un mélangeur type FCM

Des mélanges PP/CaCO₃ sont préparés dans un *FARREL CONTINUOUS MIXER* de type CP-23. Le principe de fonctionnement de cet appareil est décrit dans le chapitre 3 (voir 3.2.2.1). Les conditions de fonctionnement sont rappelées ci-dessous :

- débit de production : 60 kg/h ;
- vitesse de rotation des vis : 500 tr/min ;
- pourcentage massique de charge : 50 et 60% ;
- température des parois de la chambre : 200°C.

Plusieurs essais sont menés afin de mettre en évidence l'effet du degré d'ouverture de la porte et de la fraction massique de solide sur fraction relative d'agglomérats (f).

Les différents résultats obtenus sont décrits dans le tableau 5-4.

Les résultats présentés dans le tableau 5-4 montrent que l'indice (f) diminue légèrement avec l'augmentation du degré d'ouverture de la porte. Ce résultat est inattendu puisque l'augmentation du degré d'ouverture de la porte s'accompagne d'une diminution du temps de séjour et du degré de remplissage conduisant à une diminution du mélange dispersif produit dans la chambre de mélange.

Tableau 5-4 : résultats pour les essais réalisés dans le FCM

essai	ouverture de la porte (pouce)	% massique CaCO ₃	(f)
F1	4/32	60	0.57
F2	4.5/32	50	0.28
F3	4.5/32	60	0.54
F4	6/32	60	0.50

En fait, ce résultat confirme ce qui a été observé pour l'extrudeuse bivis. En effet, l'analyse factorielle précédente a montré que l'augmentation de la sévérité de la zone de mélange entraînait une augmentation importante de la fraction relative d'agglomérats. Cela confirme que, pour une charge de très faible dimension dont la fraction massique est élevée, l'augmentation du temps de séjour et du degré de remplissage (donc des pressions générées dans la section de mélange), favorisent le mécanisme d'agglomération du solide.

Comme pour l'extrudeuse (voir 4.1.6), la diminution de la concentration entraîne une diminution de l'indice de dispersion. Pour une diminution de la concentration de seulement 10%, l'indice de dispersion chute de 50%. Pour des charges cohésives, l'effet de la concentration semble jouer un rôle déterminant sur la dispersion.

Si le FCM est comparé à l'extrudeuse bivis (voir annexe D), à température de chauffage, fraction massique et vitesse de rotation équivalentes, le mélangeur interne semble conduire à des fractions relatives d'agglomérats plus faibles. Cette efficacité supérieure de dispersion est sans doute liée à l'absence de mise en pression de la chambre de mélange du FCM puisque celle-ci est ouverte à l'atmosphère (voir figure 3-7). Ceci montre que l'augmentation du degré de remplissage et donc de la pression dans la section de mélange favorise l'agglomération de charges très cohésives.

CHAPITRE 6

INFLUENCE DE LA DISPERSION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

De nombreuses études ont montré que l'état de dispersion de la charge influence directement les propriétés mécaniques du composite. Suetsugu (1990) et Coran (1994) supposent que des agglomérats dont la dimension est supérieure à 10 μm peuvent initier des fractures par accumulation de contraintes sur la surface lors de la sollicitation mécanique du matériau.

Dans ce chapitre, nous allons montrer que les propriétés mécaniques de traction et d'impact dépendent de la fraction relative d'agglomérats et augmentent de manière significative lorsque le nombre d'agglomérats supérieur à 15 μm diminue. Deux tests d'impact sont envisagés : un test izod sur des éprouvettes entaillées et non entaillées et un test d'impact instrumenté à masse tombante (voir 3.4.2). Les tests izod et de traction ne sont menés que sur un certain nombre d'échantillons sélectionnés présentant des fractions relatives d'agglomérats différentes.

Tableau 6-1 : échantillons sélectionnés pour les essais mécaniques

essai sélectionné	indice (f)
F1	0.568
A6-C3	1.206
A5-C3	1.381
B2-C3	1.792
B1-C3	2.624
C1-C2	3.862

Des essais mécaniques sont également conduits sur des éprouvettes de ces échantillons préalablement dilués à 30% massique de charge.

6.1. Dégradation thermomécanique du polymère au cours de l'extrusion

Lors d'une opération d'extrusion, en particulier en extrusion bivis, le polymère subit des contraintes très intenses dans les éléments malaxeurs conduisant à un échauffement très important lié à la dissipation visqueuse. Le polymère subit une dégradation thermomécanique qui se traduit par une perte de ses propriétés mécaniques. Les chaînes macromoléculaires sont coupées et le poids moléculaire moyen diminue. Cette diminution de poids moléculaire se traduit par une chute de la viscosité du matériau à cisaillement nul. Des mesures dynamiques sont réalisées sur un rhéomètre à plateaux de type BOHLIN. Des tests en oscillation permettent d'obtenir la viscosité complexe (η^*), les modules élastique (G') et de perte (G'') du matériau en fonction de la fréquence de la déformation. L'amplitude de la déformation est préalablement choisie afin de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Une courbe obtenue à 200°C montrant l'évolution des caractéristiques dynamiques du PP SM 6100 vierge (sortant du sac) est montrée sur la figure 6-1.

Le comportement du polypropylène, comme la grande majorité des polymères, présente un comportement rhéofluidifiant. Cela signifie que sa viscosité diminue lorsque le cisaillement augmente. Cette courbe présente deux sections caractéristiques : un plateau appelé plateau newtonien à faible cisaillement, et une diminution linéaire de la viscosité complexe (η^*) du matériau pour des cisaillements plus élevés. Une ligne horizontale, passant par les points définissant le plateau newtonien, est extrapolée jusqu'à l'axe des ordonnées. La valeur de la viscosité complexe à l'intersection est appelée viscosité à cisaillement nul (η_0). Ainsi, plus le polymère est dégradé, plus la viscosité à cisaillement nul est faible.

Pour estimer la dégradation de la matrice induite au cours de l'extrusion, le polymère vierge est extrudé en adoptant les conditions de débit volumétrique, de vitesse de rotation et de température identiques à celles lors de la préparation des mélanges de PP et de charge.

Seule la dégradation induite par la configuration de vis numéro 1 est étudiée. Considérons l'exemple suivant. Un mélange de PP et de CaCO_3 est préparé (essai B5, voir annexe D). La concentration en solide est de 60%, la température le long du fourreau est fixée à 200°C , le débit total est de 20 kg/h, la vitesse de rotation est fixée à 300 tr/min et enfin les matériaux sont alimentés en tête d'extrudeuse. Il est nécessaire de calculer le débit volumétrique équivalent à un débit massique de 20 kg/h de charge et de PP. Il est rappelé que la densité de la charge est de 2,1 et celle du PP est de 0,9.

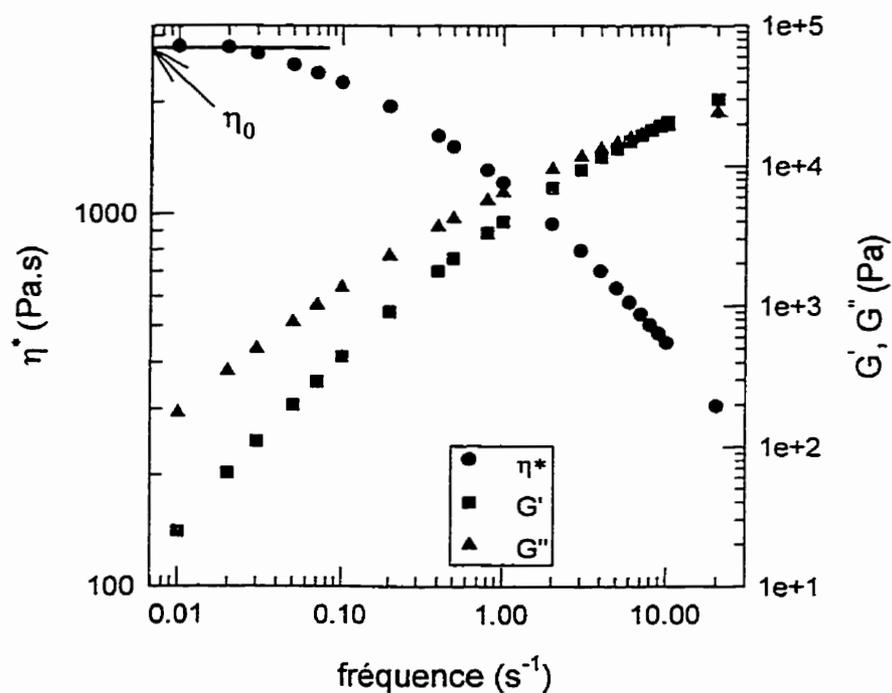


Figure 6-1 : courbe rhéologique obtenue pour le PP "vierge" à 200°C

Tableau 6-2 : exemple de calcul de débit volumétrique

débit	PP	CaCO_3	total
débit massique (kg/h)	8	12	20
débit volumétrique (m^3/h)	8.9	4.4	13.3

Pour quantifier la dégradation de la matrice qui a eu lieu au cours de la préparation du mélange considéré, du PP vierge est extrudé dans les conditions décrites précédemment mais avec un débit massique de 12 kg/h (soit 13,3 m³/h). Les granulés sont récupérés puis comprimés sous forme de pastilles sur lesquelles sont réalisés des tests dynamiques à 230°C. Tous les essais d'extrusion du PP vierge sont décrits dans le tableau 6-3 ainsi que les viscosités à cisaillement nul correspondantes.

Il est à noter que cette méthode ne permet pas de tenir compte de la dégradation liée à la présence de la charge (abrasion et dissipation visqueuse).

Tableau 6-3 : dégradation thermomécanique du polymère induite par la configuration 1

essai	T (°C)	Q (kg/h)	vitesse de rotation (tpm)	η_0 (kPa.s)
PP vierge	--	--	--	1.56
A1	200	5.5	300	1.66
A2	200	5.5	500	1.38
A3	180	5.5	300	1.59
A4	230	5.5	300	1.23
B1	200	12	200	1.48
B2	200	12	300	1.53
B3	200	12	500	1.55
B4	180	12	300	1.6
B5	230	12	300	1.4
C1	200	18	300	1.53
C2	200	18	500	1.52

Le tableau 6-3 montre que la vitesse de rotation induit une faible dégradation mécanique, tandis que l'augmentation de la température du fourreau provoque une dégradation thermique plus importante. Les modifications de η_0 demeurant faibles, il est possible de supposer que les variations des propriétés mécaniques observées à la suite des différents tests sont directement liées à l'état de dispersion de la charge et ne sont pas la conséquence de la dégradation de la matrice. Dans le domaine du recyclage des polymères, il est observé que les grades commerciaux de PP recyclé sont quasiment indiscernables de la résine vierge après une nouvelle histoire thermomécanique (Ehrig, 1992). En d'autres termes, la dégradation thermomécanique du PP au cours de la mise en forme reste faible.

6.2. Tests de traction

Des tests de traction sont réalisés (voir 3.4.2.1) afin de déterminer l'influence de la dispersion sur le module, la contrainte et le pourcentage d'élongation à la rupture. Les résultats obtenus pour les échantillons retenus (tableau 6-1) sont détaillés en annexe F. Des courbes de traction (sans extensiomètre) donnant l'évolution de la force de tension en fonction de la déformation obtenues pour des éprouvettes de 30 et 55 % sont représentées sur la figure 6-2.

La figure 6-2 montre que les échantillons ont un comportement fragile à 55% et légèrement plus ductile à 30%. Cette diminution de ductilité avec l'augmentation de la concentration se traduit par une augmentation du module élastique et s'accompagne d'une diminution de la contrainte maximum et du pourcentage d'élongation. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature pour un mélange de PP et de mica (Marshall et al., 1987 ; Pushpa et al., 1989), pour un mélange de PP et de CaCO_3 (Jilken et al., 1991 ; Mitsubishi et al., 1985 ; Maiti, 1991) et pour un mélange de LLDPE et de TiO_2 (Schreiber et al., 1990 et Lee et al., 1995).

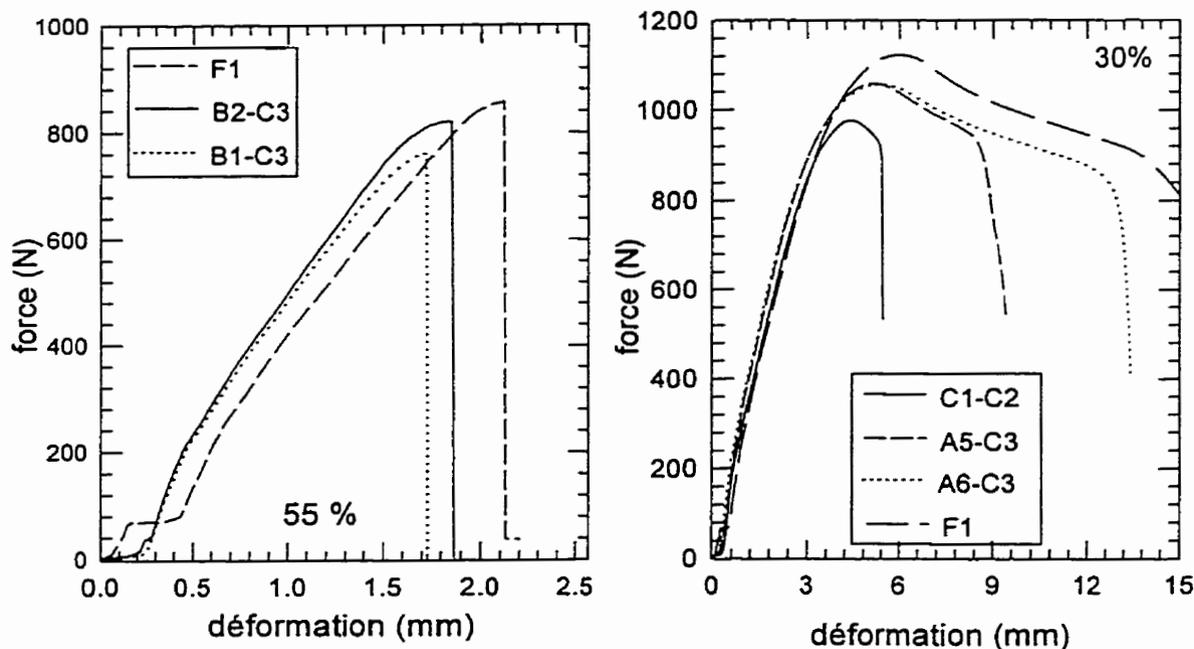


Figure 6-2 : courbes de traction

La figure 6-2 montre également un premier aperçu de l'effet de l'état de dispersion de la charge sur la contrainte maximum et sur l'élongation à la rupture. Pour les éprouvettes à 30%, l'élongation à la rupture augmente de manière significative avec la diminution de la fraction relative d'agglomérats (f). En effet, l'échantillon F1, présentant la meilleure dispersion, peut être étiré au delà de 15 mm sans briser, tandis que l'échantillon le moins bien dispersé, C1-C2, brise prématurément vers 5mm, peu après avoir atteint son seuil d'écoulement. Toutefois, au cours des tests, les éprouvettes d'un même échantillon dilué à 30% ont montré une importante variabilité des élongations à la rupture. C'est pourquoi, le pourcentage d'élongation au point de contrainte maximum (au seuil) a été retenu pour l'étude de l'effet de la dispersion.

Les figures 6-3 à 6-5 tracent l'évolution respectivement de la contrainte maximum (au seuil d'écoulement), du pourcentage d'élongation au seuil et du module élastique en fonction de la fraction relative d'agglomérats (f).

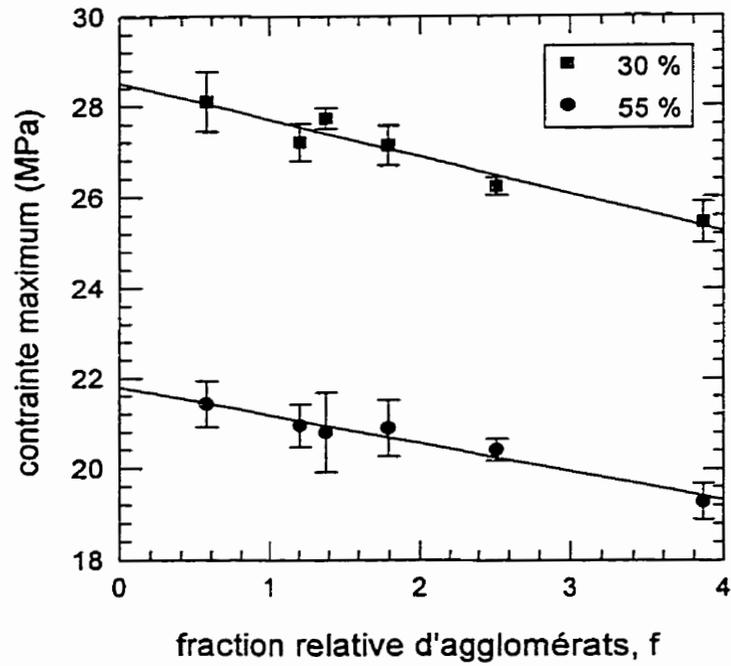


Figure 6-3 : évolution de la contrainte maximum en fonction de la dispersion

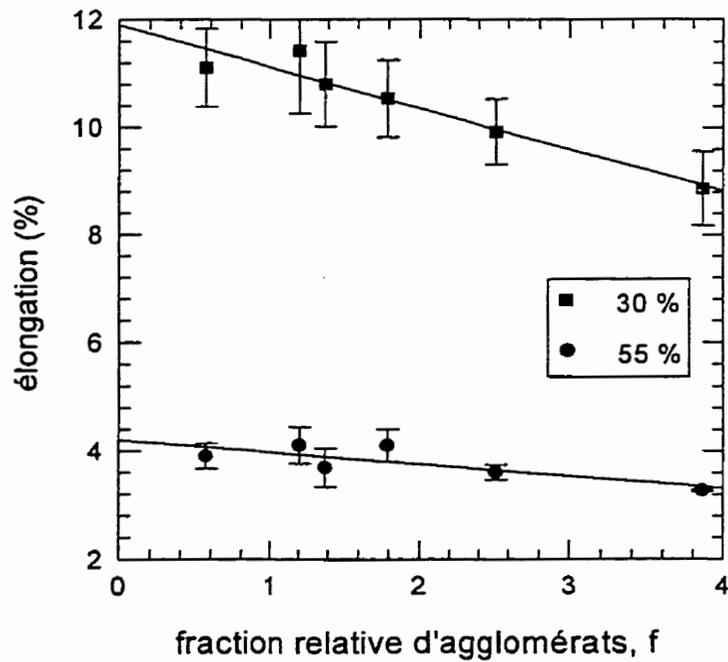


Figure 6-4 : évolution de l'élongation maximum en fonction de la dispersion

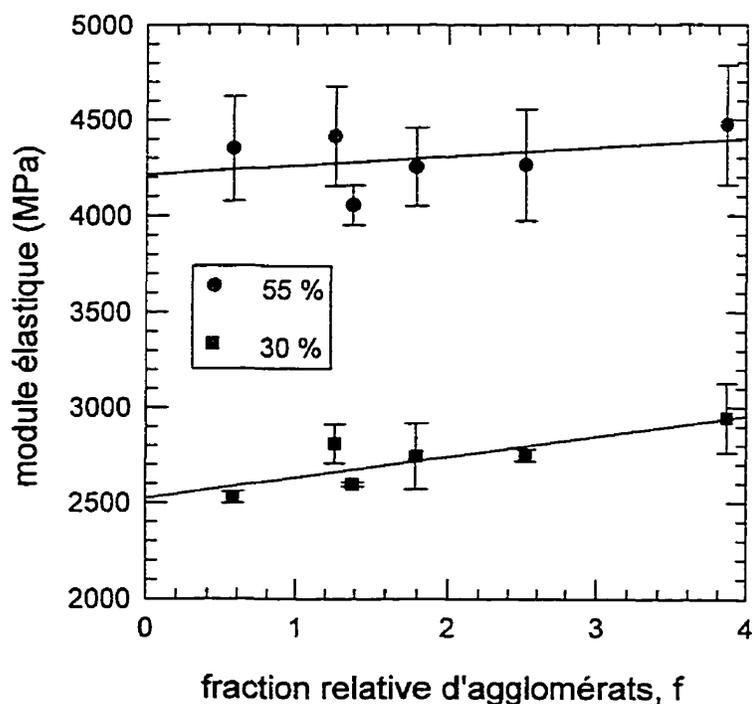


Figure 6-5 : évolution du module élastique avec la dispersion

La figure 6-3 montre clairement que la contrainte maximum augmente avec la diminution de la fraction relative d'agglomérats. Il en est de même pour le pourcentage d'élongation au seuil présenté sur la figure 6-4. Ces tendances ont été observées dans la littérature par Suetsugu (1990), Jilken et al. (1991), Baker et Herzig (1993) et Lee et Manas-Zloczower (1995). Il est également à noter, sur la figure 6-5, que le module élastique augmente légèrement avec l'indice (f).

Maiti et al. (1991) et Jancar et Kucera (1990) associent l'augmentation du module élastique et la diminution de la contrainte au seuil avec la fraction volumique de solide à :

- une augmentation de la fraction de polymère immobilisé par le solide. La mobilité des segments est réduite par restriction mécanique liée à la présence du solide et par augmentation de l'aire interfaciale et des interactions avec le polymère au fur et à mesure que la fraction volumique augmente ;

- une augmentation de la concentration des contraintes à l'interface solide-polymère. Au delà d'une certaine fraction volumique, la contrainte au voisinage des particules devient supérieure à la contrainte seuil du polymère conduisant à une déformation micro-plastique. Ces déformations contribuent à propager rapidement une fissure majeure au sein du matériau (Jancar et al., 1990).

Ainsi, l'augmentation de la fraction volumique de solide entraîne :

- à faible déformation, une augmentation du module élastique qui est la conséquence d'une augmentation de l'aire interfaciale et des interactions entre le polymère et la charge ;
- à forte déformation, une diminution de la contrainte seuil du composite liée à une augmentation de concentrations de contraintes au voisinage des particules et à une augmentation de la fraction de polymère immobilisé.

L'influence de la dispersion sur les propriétés mécaniques en tension peut être expliquée par un effet de concentration de solide. Sur une section transversale de l'éprouvette, la *fraction volumique de solide apparente* (vue par le polymère) augmente avec la dimension des agglomérats. Par conséquent, le module élastique du composite aura tendance à augmenter avec la fraction relative d'agglomérats (f) (figure 6-5). Une autre conséquence de l'augmentation de la *fraction volumique apparente* est une réduction de la mobilité des chaînes de polymère (augmentation de la fraction de polymère immobilisé). De plus, les contraintes à l'interface polymère-charge augmentent avec la taille des agglomérats. En effet, si les particules sont de faible dimension, la contrainte subie par le matériau, lorsque celui-ci est étiré, se répartira de façon homogène dans le composite. Alors que si ces petites particules s'unissent pour former un petit nombre d'agglomérats, la contrainte se répartira sur ces quelques particules. La *concentration* de contrainte subie par chacune d'elles est alors très élevée pouvant initier une fracture. Ainsi, à forte déformation, la contrainte et l'élongation au seuil diminueront avec l'augmentation de la fraction relative d'agglomérats (f) (figures 6-3 et 6-4).

Dans la littérature, Baker et Herzig (1993), Suetsugu (1990) et Lee et al. (1995) supposent que la diminution de la contrainte et l'élongation à la rupture avec la dispersion est liée à la diminution de l'aire interfaciale entre la matrice et la charge lorsque le diamètre des agglomérats augmente et au fait que les agglomérats de dimension importante peuvent accumuler les contraintes sur leur surface et initier des fractures.

6.3. Tests d'impact instrumenté

Des tests d'impact instrumenté (voir 3.4.2.2) ont été réalisés sur un grand nombre d'échantillons (tous ceux préparés à l'aide des configurations 1 et 3, et une grande partie issue de la configuration 2). Tous les résultats sont présentés en annexe F.

La figure 6-6 représente quelques courbes d'impact traçant l'évolution de la charge supportée et de l'énergie totale absorbée par l'éprouvette en fonction du temps. Ces courbes montrent l'influence de la concentration sur le mode de rupture du matériau. Pour le polymère vierge, l'énergie au point de charge maximum (E_m) et l'énergie au point de rupture (E_t) sont très différentes (voir 3.4.2.2). La courbe d'énergie absorbée présente deux phases : initiation et propagation de la rupture. La différence entre E_t et E_m représente l'énergie de propagation.

Le temps requis pour atteindre le point de charge maximal est inférieur à 1 ms et la rupture totale du matériau est généralement obtenue après 3ms. Par conséquent, le polymère vierge présente une importante déformation plastique avant de briser. Pour les éprouvettes à 55%, les points de charge maximal et de rupture sont très proches et sont généralement observés respectivement vers 1,5ms et 2ms après contact de l'impacteur et de l'éprouvette.

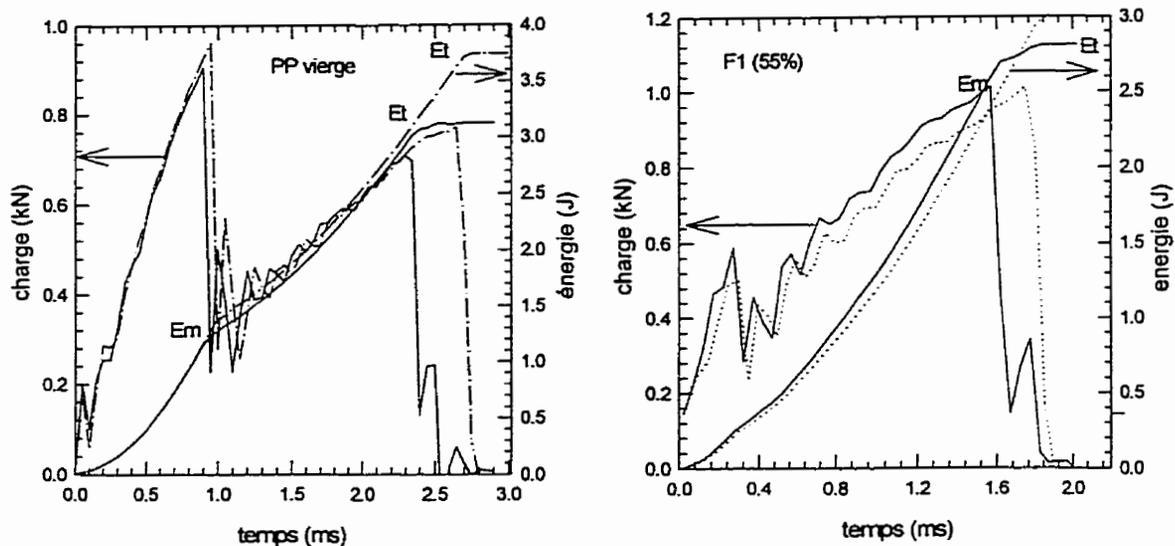


Figure 6-6 : courbes d'impact instrumenté

A l'instar du PP, l'énergie absorbée augmente progressivement sans changement de pente. Par conséquent, il est possible de supposer que la charge renforce le composite de manière à ce que toute l'énergie dissipée corresponde à l'énergie nécessaire pour initier une fracture. En contrepartie, le matériau est devenu si fragile qu'il ne présente aucune capacité à dissiper l'énergie d'impact par déformation et propagation de fissures.

La figure 6-7 trace l'évolution de la charge maximum supportée par les éprouvettes (chargées à 55% en masse de solide) et de l'énergie totale d'impact en fonction de la fraction relative d'agglomérats (f). Ces deux quantités diminuent avec l'augmentation de l'indice (f).

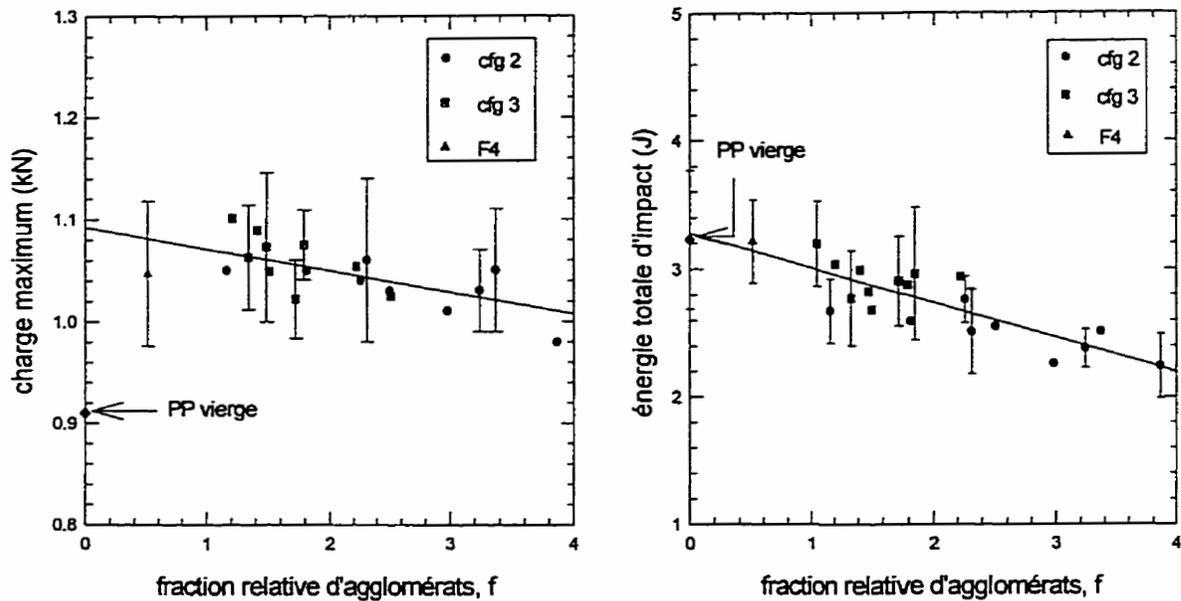


Figure 6-7 : énergie totale d'impact et charge maximum en fonction de fraction relative d'agglomérats (f)

La figure 6-7 confirme que la charge permet de renforcer le matériau . En effet, le PP non chargé présente un point de charge maximum inférieur à celui du PP chargé à 55% de solide.

Les figures 6-6 et 6-7 montrent que l'augmentation de la fraction massique de solide entraîne respectivement une modification du mode de rupture du matériau (de ductile à fragile) et une diminution de la résistance à l'impact. Des résultats identiques sont retrouvés dans la littérature. Baker et Herzig (1993) et Jilken et al. (1991) observent que l'énergie totale d'impact augmente initialement avec la fraction volumique de solide, atteint un maximum puis diminue et finit par atteindre une valeur inférieure à celle du polymère non chargé. La fraction volumique pour laquelle l'énergie totale absorbée est maximum dépend du type de charge (rapport de forme, taille des particules), de l'adhésion avec la matrice, et du niveau d'agglomération du solide dans la matrice.

L'effet de la dispersion sur la charge maximum et l'énergie totale d'impact, mis en évidence sur la figure 6-7, a été observé dans la littérature par Baker et Herzig (1993), Suetsugu (1990) et Riley, Paynter et al. (1990).

Suetsugu (1990) a observé sous microscope électronique à balayage une vingtaine d'éprouvettes d'un même échantillon brisées par impact à masse tombante. Il constate que la fracture naissante est induite autour d'un agglomérat (généralement de dimension supérieure à 10 μm), puis est propagée radialement à travers l'épaisseur de l'éprouvette. De plus, comme sur la figure 6-7, Suetsugu obtient un écart type très important au sein d'un même échantillon. L'auteur relie ce phénomène à l'augmentation de l'énergie nécessaire pour briser l'éprouvette avec la distance entre le point d'impact et l'agglomérat initiant la fracture.

D'un point de vue physique, cette explication est cohérente. En effet, les contraintes se propagent radialement depuis le point d'impact. Au cours du test, le niveau de contraintes et l'énergie absorbée par l'éprouvette augmentent avec le temps jusqu'à ce que l'onde de choc rencontre un agglomérat autour duquel se concentrent les contraintes. Par conséquent, l'énergie totale d'impact est d'autant plus élevée que la distance entre le point d'impact et l'agglomérat, de taille suffisante pour initier la fracture, est grande. Ceci pourrait également expliquer la légère augmentation de la charge supportée par l'éprouvette avec la diminution de la fraction relative d'agglomérats (f) observée sur la figure 6-7.

Pour étudier l'effet du niveau d'agglomération sur les propriétés mécaniques du composite sous impact (masse tombante et Charpy), Riley et al. (1990) ont préparé des échantillons à l'aide d'un Brabender et d'une extrudeuse bivis. Ils mettent en évidence que la résistance au choc des échantillons issus du mélangeur interne est très inférieure à celle des échantillons préparés dans l'extrudeuse. Les auteurs observent, à l'aide d'un microscope électronique à balayage, que les échantillons issus du Brabender présentent des agglomérats de grosse dimension contrairement aux échantillons issus de la bivis.

6.4. Tests d'impact izod

Des tests d'impact IZOD sont effectués sur des éprouvettes entaillées et non entaillées chargées à 30% et à 55% (voir 3.4.2.3). Les échantillons considérés sont les mêmes que pour les tests de traction et sont détaillés dans le tableau 6-1. Les résultats sont consignés en annexe F.

La figure 6-8 présente l'évolution de la résistance à l'impact des éprouvettes **non entaillées** en fonction de la fraction relative d'agglomérats (f) pour deux fractions massiques différentes.

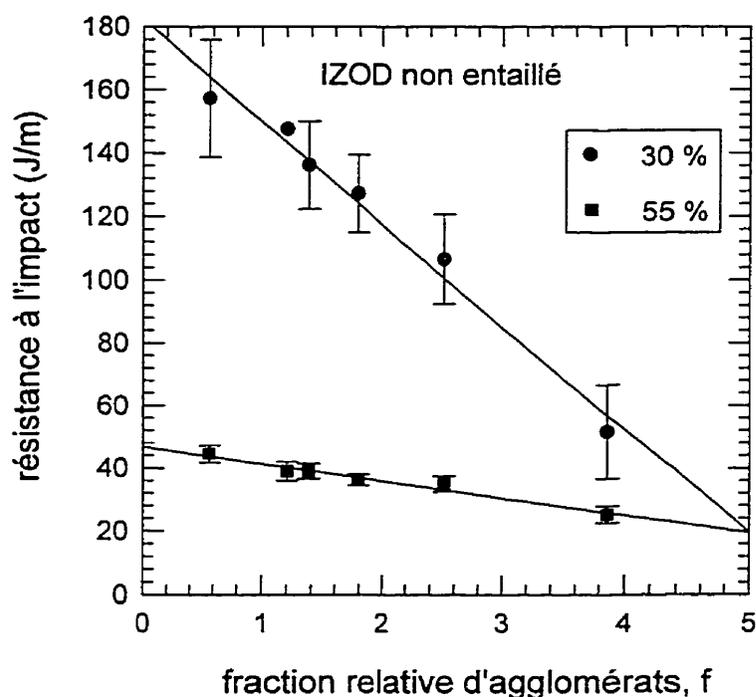


Figure 6-8 : force d'impact en fonction de la dispersion (izod non entaillé)

La figure 6-8 montre que la résistance à l'impact diminue avec l'augmentation de la fraction relative d'agglomérats et de la fraction massique de solide.

La force d'impact du polymère non chargé n'est pas reportée sur la figure 6-8. Toutefois, la force d'impact moyenne trouvée est de 765,2 J/m avec un écart type de 48,7 J/m. Comme pour les tests

à masse tombante, la présence de charge, en quantité non négligeable, dans les échantillons a pour effet de réduire considérablement la résistance à l'impact du composite.

Les résultats des tests d'impact à masse tombante permettent de supposer que l'indice (f) aura un effet non négligeable sur la résistance à l'impact d'éprouvettes **non entaillées**. En effet, le test d'impact izod sur des éprouvettes non entaillées est très similaire à un test d'impact à masse tombante pour lequel l'historique du choc n'est pas accessible. C'est pourquoi, il n'est pas surprenant de constater que l'énergie d'impact augmente considérablement (pour les éprouvettes chargées à 30%) avec la diminution de la fraction relative d'agglomérats.

Il est possible de conclure que l'influence de la dispersion sur les tests d'impact à masse tombante et izod non entaillé est similaire. La position de la fissure naissante et de la propagation de celle-ci dans l'épaisseur de l'éprouvette dépend du nombre d'agglomérats et de leur dimension (voir 6.3).

La figure 6-9 présente l'évolution de la résistance à l'impact IZOD des éprouvettes **entaillées** en fonction de la fraction relative d'agglomérats (f) pour deux fractions massiques différentes.

Par simple comparaison des figures 6-8 et 6-9, il apparaît que la force d'impact nécessaire pour briser un échantillon **non entaillé** est supérieure d'un ordre de grandeur à la force nécessaire pour briser un échantillon **entaillé**. Cela montre que l'énergie nécessaire pour initier la rupture (énergie d'initiation) est très élevée. Ceci est caractéristique des matériaux fragiles.

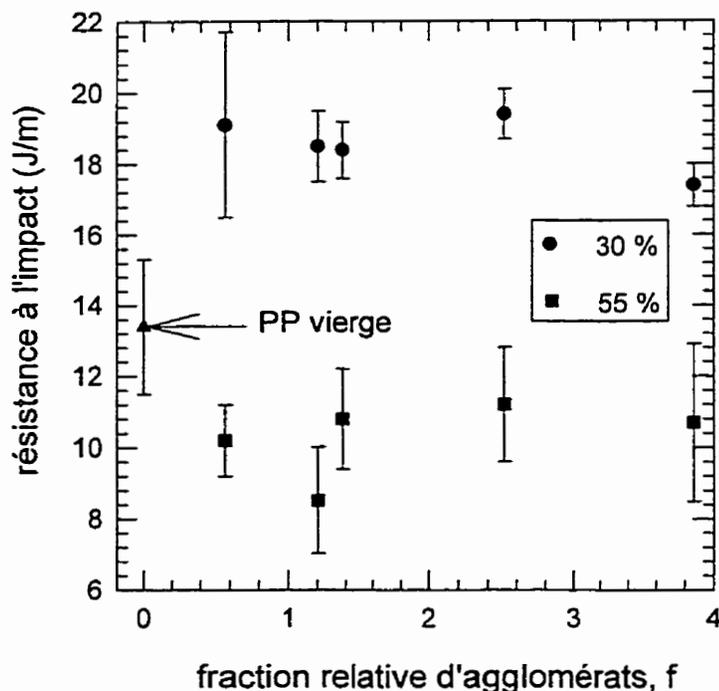


Figure 6-9 : force d'impact en fonction de la dispersion (izod entaillé)

Les échantillons dont la fraction massique est de 0,3 présentent une résistance à l'impact supérieure au polymère non chargé. Cependant, une augmentation de la fraction massique (de 0,3 à 0,55) entraîne une diminution de l'énergie d'impact jusqu'à une valeur inférieure à celle du polypropylène non chargé. Pour les deux fractions massiques envisagées, la figure 6-9 montre que l'effet de l'indice (f) sur la résistance à l'impact izod est négligeable. Il a été démontré que l'énergie de propagation est très inférieure à l'énergie d'initiation de la fracture. Par conséquent, la diminution du nombre d'agglomérats de dimension élevée ne modifiera pas de manière significative l'énergie nécessaire pour propager la fissure initiée au niveau de l'entaille.

Dans la littérature, de nombreux travaux (Maiti et Mahapatro, 1991 ; Jancar, Dibenedetto et al., 1993 ; Qiang, Wang et al., 1993 ; Jilken, Mälhammar et al., 1991 et Riley et al., 1990) montrent que la résistance à l'impact IZOD ou/et Charpy (entaillé) de polymères chargés augmente initialement avec la fraction massique de solide, atteint un maximum et chute. Dans certains cas, le matériau chargé peut devenir moins résistant que le polymère vierge.

Comme mentionné précédemment, l'évolution de la résistance à l'impact en fonction de la fraction volumique dépend du couple polymère charge considéré, de la taille des particules, du rapport de forme, de l'adhésion entre les composants et du niveau d'agglomération (voir travaux cités ci-dessus).

Pour un mécanisme de fracture élastique linéaire, Jancar et al. (1993) et Riley et al. (1991) rappellent que l'énergie dissipée au voisinage d'un défaut critique, tel qu'une entaille, est strictement proportionnelle à l'étendue de la zone plastique située en avant de ce défaut. La taille de cette zone dans la direction de la propagation de la fissure dépend du matériau considéré.

Pour un mélange PP-CaCO₃ non traité, Jancar et al. (1993) montrent que la dimension de la zone plastique augmente avec la fraction volumique de la charge jusqu'à une valeur limite pour laquelle la zone plastique occupe toute la section de l'éprouvette. Ainsi, la résistance à l'impact augmente et atteint une valeur maximum. Au delà de cette fraction volumique limite, la zone plastique ne peut plus s'étendre, il s'ensuit une diminution de la résistance à l'impact en raison de la diminution de la quantité de polymère présente dans la section. Pour des fractions volumiques très élevées (supérieures à 0,2), les auteurs observent que la force d'impact devient inférieure à celle du polymère non chargé. Ils attribuent ce phénomène à l'augmentation des contraintes locales liées à la diminution des distances interparticulaires et à une éventuelle agglomération de la charge.

Suestugu (1990) observe également que la résistance à l'impact izod d'éprouvettes entaillées ne dépend pas du niveau d'agglomération de la charge dans la matrice.

6.5. Conclusion sur l'effet de la dispersion sur les propriétés mécaniques

Expérimentalement, on observe qu'une augmentation de la fraction relative d'agglomérats (f) entraîne :

- une augmentation du module élastique ;

- une diminution de la contrainte et de l'élongation au seuil ;
- une diminution de l'énergie totale d'impact à masse tombante et de la force d'impact izod pour des éprouvettes non entaillées ;
- aucun effet sur la résistance à l'impact izod d'éprouvettes entaillées.

Il est possible de relier ces observations à une augmentation de la *fraction volumique apparente* de solide avec l'augmentation du nombre d'agglomérats et de leur dimension.

La fraction relative d'agglomérats (f) peut prendre des valeurs supérieures à l'unité montrant que la charge occupe plus de place dans l'échantillon lorsqu'elle est sous forme d'agglomérats que sous forme de particules primaires. Par conséquent, la fraction volumique apparente de polymère diminue avec l'augmentation de la taille des agglomérats entraînant une augmentation de la rigidité du composite se traduisant par une augmentation du module élastique et de la charge maximum supportée au cours d'un test d'impact à masse tombante. En contrepartie, le niveau de déformation du matériau diminue ; la capacité du composite à dissiper l'énergie est alors limitée. Par conséquent, la résistance à l'impact, la contrainte et l'élongation au seuil diminueront avec l'augmentation de la fraction relative d'agglomérats (f).

De plus, les contraintes se concentrent autour d'agglomérats de taille élevée qui initient des fractures dans l'épaisseur de l'éprouvette. Ceci explique la forte influence de la dispersion sur les propriétés d'impact à masse tombante et d'izod non entaillé. Ce rôle de point de concentration de contraintes est confirmé par le fait que la résistance à l'impact des éprouvettes entaillées ne dépend pas de l'indice de dispersion. En effet, pour ce test, les contraintes sont concentrées au sommet de l'entaille d'où se propage la fissure. Le mélange PP-CaCO₃ présente une énergie de propagation de fissure trop faible pour qu'un éventuel effet de l'indice de dispersion puisse être détecté.

De par sa simplicité, le test d'impact sur des éprouvettes non entaillées semble un moyen efficace pour déterminer de manière indirecte le niveau d'agglomération dans un échantillon.

CHAPITRE 7 : CONCLUSION

Le travail présenté a permis de mettre en évidence l'influence de diverses conditions opératoires et de la géométrie de la vis sur la dispersion d'une charge très cohésive (CaCO_3) dans une matrice de polymère (PP) au cours de l'extrusion bivis. Les variables mises à l'étude sont le débit, la vitesse de rotation, la position d'alimentation du solide (en tête ou au milieu de l'extrudeuse) et le niveau de sévérité des sections de fusion et de mélange.

Afin d'atteindre cet objectif, il a fallu, dans un premier temps, développer une méthode de détermination de l'état de dispersion du solide dans des mélanges fortement concentrés. La méthode utilisée est basée sur l'observation sous microscope optique de films préparés par extrusion-gonflage. Après analyse d'image, un indice de dispersion représentant une fraction relative d'agglomérats est calculé. Plus la valeur de cet indice est élevée, plus le nombre et la dimension des agglomérats dénombrés dans l'épaisseur des films sont importants. Une bonne corrélation est observée avec d'autres indices de dispersion couramment utilisés tels que les diamètres moyens en nombre et en volume. L'avantage majeur de cette méthode est sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre.

La comparaison des diverses géométries de vis a permis d'identifier les conditions permettant de minimiser la fraction relative d'agglomérats. Pour atteindre une fine dispersion à débit de production élevé, il est nécessaire d'adopter une vitesse de rotation élevée, d'augmenter la température du fourreau et de choisir le lieu d'introduction de la charge en fonction de la géométrie de la vis utilisée. Pour une section de fusion sévère, une introduction de la charge en tête d'extrudeuse est recommandée. Dans ce cas, il est montré qu'une importante réduction de taille des particules se produit au cours de la fusion du polymère (observé par Ess et Hornsby, 1987). Par contre, pour une vis possédant une section de fusion modérée, une alimentation au centre est préférable. De plus, pour une alimentation au centre, il est souhaitable de conserver une

section de mélange modérée. En effet, il est observé une augmentation systématique de la fraction relative d'agglomérats avec la sévérité de la section de mélange.

Suite à l'analyse factorielle d'un plan expérimental, les variables et les interactions significatives ont pu être classées par ordre décroissant d'influence sur la fraction relative d'agglomérats (f) :

1. débit de production (effet positif) ;
2. interaction position d'alimentation*sévérité de la zone de fusion (effet positif) ;
3. sévérité de la zone de mélange (effet positif) ;
4. vitesse de rotation des vis (effet négatif) ;
5. interaction position d'alimentation*sévérité de la zone de mélange (effet positif).

Tous ces résultats ont pu être interprétés en termes de compétition des mécanismes de rupture et d'agglomération des agrégats dans les diverses sections de l'extrudeuse.

En dernier lieu, l'influence de l'état de dispersion sur les propriétés mécaniques est mise en évidence.

Les résultats obtenus montrent que la résistance à la traction (élongation et contrainte à la rupture) et à l'impact (masse tombante et izod non entaillé) du matériau chargé diminue linéairement avec l'augmentation de la fraction relative d'agglomérats (f). Ces tendances se conservent après dilution des échantillons. La résistance à l'impact izod des échantillons non entaillés s'est avérée très sensible à la dispersion. Par conséquent, ce test peut être utilisé comme méthode indirecte de détermination de la dispersion. Ce test mécanique est très simple, très rapide et peu onéreux.

A l'avenir, plusieurs travaux pourraient être réalisés afin de mieux comprendre les mécanismes d'agglomération et de rupture des particules et d'optimiser la dispersion au cours de l'extrusion :

- Il serait intéressant d'inclure aux variables considérées dans cette étude la dimension et le traitement de surface du carbonate de calcium. Pour limiter le nombre d'essais, il est possible de recourir à l'analyse statistique de plans expérimentaux factoriels.
- L'introduction de la charge simultanément en tête et au centre pourrait améliorer la dispersion du solide dans la matrice. De plus, il serait intéressant d'étudier l'influence de la répartition du débit de solide entre la tête et le milieu de l'extrudeuse sur la dispersion.
- Pour améliorer les propriétés mécaniques des mélanges mal dispersés, plusieurs passages dans l'extrudeuse bivi peuvent être envisagés. Cette étude permettrait de déterminer le nombre de passes optimum pour atteindre une dispersion très fine tout en limitant la dégradation thermomécanique.
- Afin de mieux comprendre les divers mécanismes intervenant au cours de la dispersion (en particulier, la réduction de taille induite au cours de la fusion du polymère), il est possible de recourir à des méthodes de traçage radioactif ou de tomographie.
- Enfin, une fois les mécanismes mieux compris, un effort de modélisation est nécessaire. Toutefois, dans l'état actuel des connaissances, le chemin à parcourir est encore long avant la mise en place d'un modèle de dispersion de charges cohésives dans une extrudeuse bivi. En effet, en raison des limitations informatiques, les logiciels de simulation en 3 dimensions de l'écoulement d'un polymère (monophasique) le long d'une extrudeuse bivi (sections de transport et de mélange) demeurent très limités.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADLER, P.M. et MILLS, P.M. (1979). Motion and rupture of a porous sphere in a linear flow field. Journal of Rheology, 23, 25-37.

AGASSANT, J.F. (1994). A Kinematic approach to distributive mixing. Mixing and Compounding of Polymers. I. Manas-Zloczower and Z. Tadmor. New-York, Hanser, 29-53.

AGASSANT, J.-F., AVENAS, P. et al. (1996). L'extrusion bivis. La mise en forme des matières plastiques. Paris, Techniques & Documentation Lavoisier, 295-334.

ANDERSEN, P.G. (1994). Mixing practices in corotating twin-screw extruders. Mixing and Compounding of Polymers. I. Manas-Zloczower and Z. Tadmor. New-York, Hanser, 680-705.

ANDERSEN, P.G., HÄRING, E. et al. (1997). Understanding high rate and high rpm compounding on co-rotating twin-screw extruders. ANTEC, Toronto.

BAGSTER, D.F. et TOMI, D. (1974). The stresses within a sphere in simple flow fields. Chemical Engineering and Science, 29, 1773-1783.

BATCHELOR, G.K. et GREEN, J.T. (1972). The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field. Journal of Fluid Mechanics, 56, 375-400.

BINET, D. et GENDRON, R. (1997). State of dispersion -polypropylene filled with calcium carbonate. ANTEC, Toronto.

BOHLIN, F.D., FEKE, L. et al. (1996). Analysis of power requirements and dispersion quality in batch compounding using a dispersion model for single agglomerates. Rubber Chemistry and Technology, 69, 1-7.

BOLUK, M.Y. et SCHREIBER, H.P. (1986). Interfacial interactions and the properties of filled polymers: I. Dynamic-mechanical responses. Polymer Composites, 7, 295-301.

BOOY, M.L. (1980) Polymer Engineering and Science, 20, 1220-1225

CHENG, D.C. (1968). The tensile strength of powders. Chemical Engineering and Science, 23, 1405-1420.

CORAN, Y., IGNATZ-HOOVER, F. et al. (1994). The dispersion of carbon black in rubber Part IV. The Kinetics of carbon black dispersion in various polymers. Rubber Chemistry and Technology, 67, 237-251.

EBELL, P.C. et HEMSLEY, D.A. (1982). A novel optical method for estimating the dispersion of carbon black in rubbers. Rubber Chemistry and Technology, 65, 699-717.

EHRIG, R. J. (1992) Plastics Recycling Products and Processes, Munich, Hanser, 96

ESS, J.W. et HORNSBY, P.R. (1987). Twin screw extrusion compounding of mineral filled thermoplastics: Dispersive mixing effects. Plastics and Rubber Processing and Applications, 8, 147-156.

GALANTI, A.V. et SPERLING, L.H. (1970). Morphology and structure of silica agglomerates in silica-reinforced silicone rubber. Journal of Applied Polymer Science, 14, 2785-2796.

HARLIN, A. (1996). Studies on polyolefin product extrusion and compounding in a twin-screw extruder. Acta Polytechnica Scandinavica. Chemical Technology Series, 258, 1-58.

HARTLEY, P.A., PARFITT, G.D., et al. (1985). The role of the Van der Waals force in the agglomerate of powders containing submicron particles. Powder Technology, 42, 35-45.

HERZIG, R. et BAKER, W.E. (1993). Correlation between image-analysed morphology and mechanical properties of calcium carbonate-filled polypropylene. Journal of Material Sciences, 28, 6531-6539.

HESS, W.M. (1962). The analysis of pigment dispersion in rubber by means of light microscopy, microradiography, and electron microscopy. Rubber Chemistry and Technology, 35, 228-249.

HESS, W.M. (1991). Characterization of dispersions. Rubber Chemistry and Technology, 64, 386-449.

HIEMENZ, P.C. (1986). Principle of Colloid and Surface Chemistry. New-York, Marcel Dekker, Inc., 54.

HORWATT, S.W., FEKE, D.L. et al. (1992). Powder technology, 72, 113.

HUNEAULT, M.A. (1997). Residence time distribution, mixing and pumping in co-rotating twin-screw extruders. Polyblends, Boucherville (QC).

HUNEAULT, M.A., CHAMPAGNE, M.F., et al. (1996). Polymer blend mixing and dispersion in the kneading section of a twin-screw extruder. Polymer Engineering and Science, 36, 1694-1706.

JANCAR, J.A., DIBENEDETTO, T., et al. (1993). Effect of adhesion on the fracture toughness of calcium carbonate-filled polypropylene. Polymer Engineering and Science, 33, 559-563.

JANCAR, J. et KUCERA, J. (1990). Yield behavior of polypropylene filled with CaCO₃ and Mg(OH)₂ I: "zero" interfacial adhesion. Polymer Engineering and Science, 30, 707-712.

JILKEN, L.G. MÅLHAMMAR, G. et al. (1991). The effect of mineral fillers on impact and tensile properties of polypropylene. Polymer Testing, 10, 329-344.

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

KENDALL, K. (1988). Agglomerate strength. Powder Metallurgy, 31, 28-31.

KEUNGJIN, S., DOHOON, C. et al. (1998). Comparison of residence time distributions, PPS-14, Yokohama, Japan

LAWALL, A., RAILKAR, S. et al. (1996). Twin screw extrusion processing of filled polymers. ANTEC, Indianapolis.

LEE, Y.-J. et MANAS-ZLOCZOWER, I. (1995). Analysis of titanium dioxide agglomerate dispersion in linear low density polyethylene and resulting properties of compounds. Polymer Engineering and science, 35, 1037-1044.

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

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

MAITI, S.N. et MAHAPATRO, P.K. (1991). Mechanical properties of i-PP / CaCO₃ composites. Journal of Applied Polymer Science, 42, 3101-3110.

MANAS-ZLOCZOWER, I. (1994). Dispersive mixing of solid additives. Mixing and compounding of polymers. I. Manas-Zloczower and Z. Tadmor. New York, Hanser, 56-83.

MANAS-ZLOCZOWER, I., NIR, A. et al. (1982). Dispersive mixing in internal mixers-A theoretical model based on agglomerate rupture. Rubber Chemistry and Technology, 55, 1250-1285.

MANAS-ZOCZOWER, I. et FEKE, D.L. (1988). Analysis of agglomerate separation in linear flow fields. International Polymer Processing, 2, 185-190.

MARSHALL, C.J. et KUNKLE, A.C. (1987). Use of water-ground mica in polyolefins. Mining Engineering, 11, 1021-1026.

MEDALIA, A. (1981). Efficient Rubber Mixing Technology. ACS, Rubber Division Meeting, Cleveland.

MITSUISHI, K., KODAMA, S. et al. (1985). Mechanical properties of polypropylene filled with calcium carbonate. Polymer Engineering and Science, 25, 1069-1073.

NAKAJIMA, N. et HARREL, E.R. (1984). Contribution of elastomer behavior to mechanisms of carbon black dispersion. Rubber Chemistry and Technology, 57, 153-167.

NIR, A. et ACRIVOS, A. (1973). On the creeping motion of two arbitrary-sized touching spheres in a linear shear field. Journal of Fluid Mechanics, 59, 209-223.

PARFITT, G.D. (1981). Dispersion of Powders in Liquids. London, Applied Science.

POWELL, R.L. et MASON, S.G. (1982). American Institute Chemical Engineering Journal, 28, 286-292.

PUSHPA, B., JHA, N.K., et al. (1989). Effects of titanate coupling agents on mechanical properties of mica-filled polypropylene. Polymer Engineering and Science, 29, 557-563

QIANG, F., WANG, G. et al. (1993). Polyethylene toughened by CaCO₃ particle : brittle-ductile transition of CaCO₃ - toughened HDPE. Journal of Applied Polymer Science, 49, 673-677.

RAUWENDAAL, C. (1998). Polymer mixing: A self-study guide. Munich, Hanser.

RILEY, A.M., PAYNTER, C.D., et al. (1990). Factors affecting the impact properties of mineral filled polypropylene. Plastics and Rubber Processing and Applications, 14, 85-92.

RUMPF, H. (1962). The Strength of granules and agglomerates. New-York, Wiley-Interscience.

RWEI, S.P., MANAS-ZLOCZOWER, I. et al. (1990). Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows. Polymer Engineering and Science, 30, 701-706

RWEI, S.P., MANAS-ZLOCZOWER, I. et al. (1991). Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows. Polymer Engineering and Science, 31, 558-562.

RWEI, S.P., MANAS-ZLOCZOWER, I. et al. (1992). Analysis of dispersion of carbon black in polymeric melts and its effect on compound properties. Polymer Engineering and Science, 32, 130-135.

SASTROHARTONO, T. et JALURIA, Y. (1995). Numerical simulation of fluid flow and heat transfer in twin-screw extruders for non-Newtonian materials. Polymer Engineering and Science, 35, 1213-1221.

SCHREIBER, H.P., VIAU, J.M., et al. (1990). Some properties of polyethylene compounds with surface-modified fillers. Polymer Engineering and Science, 30, 263-2269.

Schreiber, H.P., Wertheimer, M.R. et al. (1982). Surface interactions and some properties of filled polymers. Journal of Applied Polymer Science, 27, 2269-2280.

SHIGA, S. et M. FURUTRA (1985). Processibility of EPR in an internal mixer (II)- Morphological changes of carbon black agglomerates during mixing. Rubber Chemistry and Technology, 58, 1-22.

SHIH, C-K. (1996). Visualization and simulation of polymer compounding during co-rotating twin-screw extrusion. ANTEC, Indianapolis.

SHIH, P.T. et GOLDFINGER, G.C. (1989). Filler dispersions in elastomers studies with imaging technique. Rubber World, 1, 31-34.

SONNTAG, R.C. et RUSSEL, W.B. (1987). Structure and break-up of flocs subjected to fluid stresses. Journal of Colloid and Interface Science, 115, 378-389.

SUETSUGU, Y. (1990). State of dispersion-mechanical properties correlation in small particle filled polymer composites. International Polymer Processing, 5, 183-190.

SUETSUGU, Y.J., WHITE, L. et al. (1987). Development of dispersion in the mixing of calcium carbonate in an internal mixer. Advances in Polymer Technology, 7, 427-449.

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

SZYDLOWSKI, W. et WHITE, J.L. (1988). Improved model of flow in the kneading disc region of an intermeshing co-rotating twin screw extruder. International Polymer Processing, 2, 142-150.

TADMOR, Z., BROYER, E. et al. (1974) Flow analysis network- A method for solving flow problems in polymer processing. Polymer Engineering and Science, 14, 660-665

TADMOR et GOGOS (1979). Characterization of mixtures and mixing. Principles of Polymer Processing. New-York, Wiley Interscience, 196-216.

THOMPSON, M., PUAUX, J. P., et al. (1995). Modeling the residence time distribution of a non-intermeshing twin-screw extruder. International Polymer Processing, 2, 111-119.

WANG, Y., WHITE, L., JAMES, et al. (1989). Flow in a modular intermeshing twin-screw extruder. International Polymer Processing, 4, 262-269.

WANG, Y. et WHITE, J. L. (1989). Non-Newtonian modelling in the screw regions of an intermeshing corotating twin screw extruder. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 32, 19-38.

WHITE, J.L. (1990). Flow mechanisms and modeling of intermeshing co-rotating twin-screw extruders. Twin Screw Extrusion Technology and Principles. Munich, Hanser, 228-252.

WHITE, J., L. et SZYDLOWSKI, W. (1987). Composite models of modular intermeshing corotating tangential and counter rotating twin screw extruders. Advances in Polymer Technology, 7, 419-426

ANNEXE A

CARACTÉRISATION DU PROCÉDÉ DE MÉLANGE

Pour faciliter l'analyse quantitative du procédé de mélange, l'aire interfaciale est la variable à suivre durant l'opération. Les augmentations d'aire interfaciale peuvent être directement reliées à l'orientation initiale et la déformation totale imposée au fluide. La dernière est facilement obtenue à partir de la connaissance détaillée du patron d'écoulement. Ainsi, pour le mélange convectif laminaire, la déformation totale peut être utilisée comme une mesure quantitative pour mesurer la qualité du mélange. Cependant, la déformation totale ne reflète pas l'uniformité de la composition du mélange qui dépend de la distribution de l'aire interfaciale. De façon générale, des relations empiriques sont nécessaires pour relier les variables de mélange à la qualité de celui-ci.

A.1. Mélange distributif

A.1.1. Mélange distributif ordonné

De tels procédés de mélange sont obtenus, en pratique, à l'aide de divers mélangeurs statiques en combinant des mélanges distributif et laminaire. Dans un procédé de mélange ordonné, la qualité du mélange ainsi que le procédé de mélange peuvent être caractérisés par l'épaisseur de striation. Cette dernière est définie comme le volume total divisé par la moitié de l'aire interfaciale $r=V/(A/2)$.

Le procédé de mélange, en augmentant l'aire interfaciale, cause une diminution de l'épaisseur de striation jusqu'à la valeur désirée. En principe, elle peut être réduite jusqu'à l'échelle moléculaire.

A.1.2. Mélange distributif aléatoire

Agassant (1994) décrit une approche cinématique du mélange distributif dans des mélangeurs complexes à l'aide d'un paramètre λ défini par :

$$\lambda = \frac{\|\mathbf{MM}'\|}{\|\mathbf{M}_0\mathbf{M}_0'\|} \quad (\text{A-1})$$

Soient deux particules voisines B dans un milieu homogène A (voir figure A-1)

$\mathbf{M}_0\mathbf{M}_0'$ est le vecteur reliant ces deux particules à l'instant initial

\mathbf{MM}' est le vecteur reliant ces deux particules après un temps de mélange.

L'efficacité d'un mélange distributif se traduit par l'accroissement de la distance entre les deux voisins, donc de la valeur du paramètre λ . Pour des écoulements complexes, il faut résoudre les équations de cinématique suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{X}}{dt} &= \mathbf{u} \\ \frac{d\mathbf{m}}{dt} &= (\nabla\mathbf{u})\mathbf{m} - (\mathbf{E}\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})\mathbf{m} \\ \frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt} &= \mathbf{E}\mathbf{m}\cdot\mathbf{m} \end{aligned} \quad (\text{A-2})$$

\mathbf{E} : tenseur de vitesse de déformation

\mathbf{X} : coordonnées de M

\mathbf{u} : champ de vitesse

\mathbf{m} : vecteur unité supportant \mathbf{MM}'

Pour quantifier l'efficacité du mélange, les auteurs utilisent l'exposant de Lyapunov défini par :

$$\chi(\mathbf{X}_0) = \max_{\mathbf{m}_0} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\ln \lambda}{t} \right] \quad (\text{A-3})$$

Plus le mélange est efficace, plus la valeur de l'exposant de Lyapunov est élevée.

Les auteurs ont appliqué ce concept pour des écoulements de cisaillement et d'élongation dans des géométries simples.

● Cisaillement simple

Comme montré sur la figure A-1, les deux particules initialement localisées aux points $M_0(x_0, y_0)$ et $M'_0(x'_0, y'_0)$ seront finalement localisées aux points $M(x_0 + \dot{\gamma} y_0 t, y_0)$ et $M'(x'_0 + \dot{\gamma} y'_0 t, y'_0)$ où $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement constante. Si $\vec{M_0 M'_0} = m_0(\cos\theta, \sin\theta)$, la valeur de λ peut être calculée analytiquement :

$$\lambda = \left[(\cos\theta + \dot{\gamma} t \sin\theta)^2 - \sin^2\theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-4})$$

Pour $\theta = \pi/2$,

$$\chi = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\ln \lambda}{t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\ln \dot{\gamma} t}{t} = 0 \quad (\text{A-5})$$

Ceci montre que l'efficacité du mélange distributif par cisaillement diminue au cours du temps.

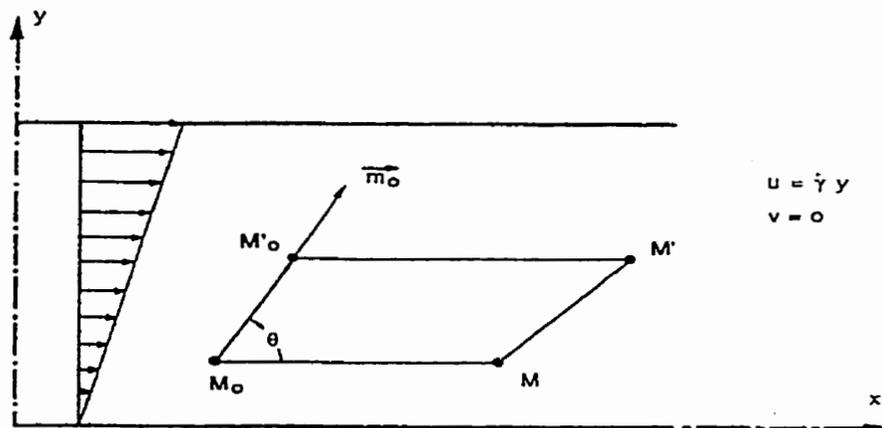


Figure A-1 : séparation de deux particules dans un flux de cisaillement (Agassant, 1994)

- Ecoulement élongationnel

Soit un écoulement élongationnel à taux élongationnel $\dot{\alpha}$ constant. Pour un fluide incompressible, le champ de vitesse s'écrit $u(\dot{\alpha}x, -\dot{\alpha}y)$, et pour un temps t une particule initialement localisée en $M_0(x_0, y_0)$ se trouvera au point $M(x_0 \exp(\dot{\alpha}t), y_0 \exp(\dot{\alpha}t))$. Ainsi,

$$\lambda = \left[\exp(2\dot{\alpha}t) \cos^2 \theta - \exp(-2\dot{\alpha}t) \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-6})$$

Pour $\theta=0$, $\ln \lambda = \dot{\alpha}t$. Ainsi l'exposant de Lyapunov est positif et égal au taux d'élongation $\dot{\alpha}$.

Ceci montre simplement qu'un flux élongationnel, pour des valeurs identiques de $\dot{\alpha}$ et $\dot{\gamma}$, est 10 fois plus efficace qu'un écoulement en cisaillement. Cependant, dans les appareils de mélange, il est difficile d'obtenir des zones importantes d'élongation. Le mélange est principalement réalisé par cisaillement. Pour augmenter l'efficacité du mélange au cours du temps, il faut modifier la direction du cisaillement le plus rapidement possible de manière à éviter l'atténuation de l'efficacité du mélange par cisaillement au cours du temps (A-4). **Ceci est réalisé dans une extrudeuse baxis lors du passage de la matière d'une vis à l'autre.**

A.2. Mélange laminaire

Lorsque deux liquides visqueux sont mélangés, l'aire interfaciale entre ceux-ci augmente.

Soit un élément de surface orienté arbitrairement dans un **flux de cisaillement simple** (figure A-2). La vitesse s'exprime tout simplement par la relation $v_x = \dot{\gamma} y_x Y$.

Si le flux total de cisaillement n'est pas constant dans l'appareil de mélange, la discussion suivante reste valable sur un petit élément de volume, où le flux peut être supposé homogène.

Considérons, à l'instant initial t_0 , un élément de surface A_0 , défini par deux vecteurs position \bar{p}_1 et \bar{p}_2 et un vecteur normal c .

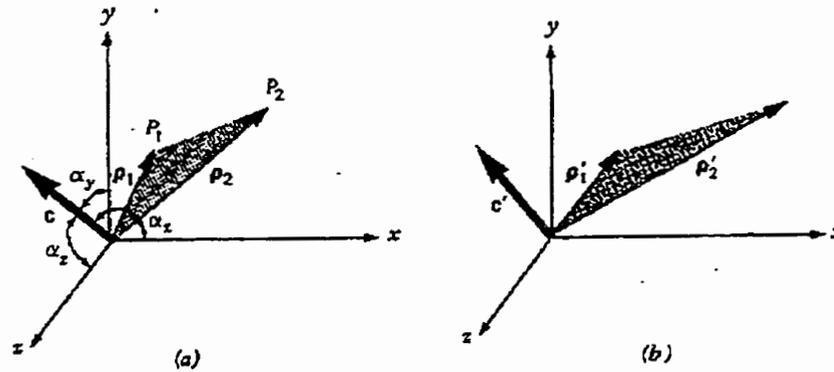


Figure A-2 : élément de surface orienté dans un flux de cisaillement (Tadmor et Gogos, 1979)

La surface de cet élément est donnée par la relation :

$$A_0 = \frac{1}{2} |c| = \frac{1}{2} |\bar{\rho}_1 \times \bar{\rho}_2| \quad (\text{A-7})$$

Le vecteur c est normal à la surface, et son orientation dans l'espace est déterminée par deux des trois directions ; $\cos\alpha_x$, $\cos\alpha_y$, $\cos\alpha_z$. Les angles α_x , α_y , et α_z sont exprimés en termes des composantes du vecteur c comme suit :

$$\cos \alpha_x = \frac{c_x}{|c|} \quad \cos \alpha_y = \frac{c_y}{|c|} \quad \cos \alpha_z = \frac{c_z}{|c|} \quad (\text{A-8})$$

Dans le repère défini par les vecteurs unité $(\bar{\delta}_x, \bar{\delta}_y, \bar{\delta}_z)$, les vecteurs position s'écrivent :

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_1 &= x_1 \bar{\delta}_x + y_1 \bar{\delta}_y + z_1 \bar{\delta}_z \\ \bar{\rho}_2 &= x_2 \bar{\delta}_x + y_2 \bar{\delta}_y + z_2 \bar{\delta}_z \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

Après un certain temps, la nouvelle aire interfaciale est comprise entre deux nouveaux vecteurs position, $\bar{\rho}' = \bar{\rho} + \bar{v}\Delta t$.

Le vecteur vitesse pour un flux de cisaillement simple s'écrit :

$$\mathbf{v} = \dot{\gamma}_{yx} y \bar{\delta}_x + (0) \bar{\delta}_y + (0) \bar{\delta}_z \quad (\text{A-10})$$

En intégrant entre $t=0$ et un temps, (A-10) devient :

$$\mathbf{v} = \gamma y \bar{\delta}_x + 0 \bar{\delta}_y + 0 \bar{\delta}_z \quad (\text{A-11})$$

où γ est la déformation totale de cisaillement définie par :

$$\gamma = \int_0^t \dot{\gamma}_{yx}(t') dt \quad (\text{A-12})$$

Les nouveaux vecteurs de position, à l'instant t , peuvent s'écrire en considérant les 2 équations précédentes :

$$\begin{aligned} \bar{\rho}'_1 &= (x_1 + \gamma y_1) \bar{\delta}_x + y_1 \bar{\delta}_y + z_1 \bar{\delta}_z \\ \bar{\rho}'_2 &= (x_2 + \gamma y_2) \bar{\delta}_x + y_2 \bar{\delta}_y + z_2 \bar{\delta}_z \end{aligned} \quad (\text{A-13})$$

La nouvelle aire interfaciale est obtenue par le produit vectoriel :

$$A = \frac{1}{2} |\mathbf{c}'| = \frac{1}{2} |\bar{\rho}'_1 \times \bar{\rho}'_2| \quad (\text{A-14})$$

Ainsi, (A-7) à (A-13) conduisent au rapport des deux aires interfaciales au temps $t_0 + \Delta t$ et t_0 :

$$\frac{A}{A_0} = \left(1 - 2 \cos \alpha_x \cos \alpha_y \gamma + \cos^2 \alpha_x \gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-15})$$

Cette expression indique qu'une augmentation de l'aire interfaciale est fonction de l'orientation initiale et de la déformation totale γ . Pour de larges déformations, le rapport précédent peut s'écrire :

$$\frac{A}{A_0} = |\cos \alpha_x| \gamma \quad (\text{A-16})$$

Ainsi, une augmentation de l'aire interfaciale est **directement proportionnelle à la déformation totale**.

Il est essentiel de rappeler que le système est tridimensionnel, ainsi les éléments d'aire interfaciale sont orientés de façon aléatoire. En considérant des éléments de surface de taille identique A_0 , une distribution aléatoire des orientations implique que tous les vecteurs \vec{c} (perpendiculaires aux éléments de surface) pointent aléatoirement dans toutes les directions. La fraction f de vecteurs pointant dans une certaine direction est donnée par le rapport d'un élément de surface infinitésimal d'une sphère de rayon $|\vec{c}|$ par la surface totale de la sphère.

$$f(\theta, \phi) d\theta d\phi = \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \quad (\text{A-17})$$

où θ et ϕ sont les coordonnées sphériques.

Ainsi $f(\theta, \phi) d\theta d\phi$ représente la probabilité de trouver un vecteur \vec{c} possédant une orientation comprise entre θ et $\theta + d\theta$ et ϕ et $\phi + d\phi$. L'angle θ dans le système sphérique est identique à l'angle α_y , et l'angle ϕ est relié aux angles α_x et α_y par la relation : $\cos \alpha_x = \sin \alpha_y \sin \phi$.

Le rapport des surfaces dans le nouveau système sphérique s'écrit alors :

$$\frac{A}{A_0} = |\sin \theta \cos \phi| \gamma \quad (\text{A-18})$$

Le changement moyen d'aire interfaciale devient alors :

$$\frac{A}{A_0} = \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} |\sin \theta \sin \phi| \gamma \left(\frac{1}{4\pi} \right) \sin \theta d\theta d\phi = \frac{\gamma}{2} \quad (\text{A-19})$$

Ainsi, le rapport de l'aire interfaciale totale sur l'aire initiale d'un système de surfaces orientées aléatoirement subissant de fortes contraintes dans un flux de cisaillement simple est égal à la moitié de la contrainte totale imposée au fluide. Des cubes de phase mineure distribués aléatoirement dans la matrice peuvent être considérés comme un système d'éléments de surface de taille identique et aléatoirement orientés. Le changement total d'aire interfaciale pour un tel système, subissant de grandes déformations, est donnée par l'équation précédente. L'épaisseur moyenne de striation peut être écrite :

$$r = \frac{2}{\frac{A}{A_0} \frac{A_0}{V}} = \frac{2V}{A} \quad (\text{A-20})$$

En exprimant le ratio de la surface initiale par le volume (A_0/V) en termes de fraction volumique de la phase mineure x_v et de la taille du cube L , ($A_0/V=6x_v/L$), l'épaisseur moyenne de striation s'écrit :

$$r = \frac{2}{3} \frac{L}{\gamma x_v} = \frac{2r_0}{\gamma} \quad \text{avec} \quad r_0 = \frac{L}{3x_v} \quad (\text{A-21})$$

Ainsi, pour une épaisseur de striation finale désirée, plus les particules sont grosses (L), et plus la fraction volumique de la phase mineure est faible (x_v), plus la déformation totale γ nécessaire est élevée.

De manière empirique, pour obtenir un mélange efficace dans un équipement, une déformation totale $\gamma=18\,000 \pm 6\,000$ unités de cisaillement est suggérée. Cela implique une réduction de l'épaisseur de striation de 4 ordres.

A.3. Fonction de distribution des déformations

L'étude précédente n'est valable que pour une déformation homogène. Cependant, dans un mélangeur, les particules subissent plusieurs types de déformations. Dans un mélangeur discontinu, les différentes déformations sont liées aux multiples passages que celles-ci peuvent suivre. Tandis que dans un mélangeur continu, les temps de résidence, dans les diverses zones de déformation, doivent être considérés. Pour obtenir quantitativement les déformations dans un mélangeur, il a fallu définir des fonctions de distribution de déformations. Ces dernières sont similaires aux fonctions de distribution de temps de séjour. Seules les déformations de cisaillement sont considérées et sont calculées à l'aide de (A-12).

Pour les mélangeurs continu et discontinu, La fonction de distribution des déformations (FDD) respectivement $f(\gamma)$ et $g(\gamma)$ est définie respectivement comme la fraction de **débit** en sortie de l'appareil et la **fraction de liquide** dans le mélangeur qui a "subi" une déformation de cisaillement comprise entre γ et $\gamma+d\gamma$. Autrement dit, il s'agit de la probabilité qu'une particule de fluide subisse la déformation γ en sortie du mélangeur continu ou après un temps de séjour t dans le mélangeur discontinu. En intégrant la fonction de distribution des déformations, une FDD cumulative peut être définie, de même qu'une déformation moyenne.

Type de mélangeur	FDD cumulative	déformation moyenne
discontinu	$G(\gamma) = \int_0^{\gamma} g(\gamma) d\gamma$	$\bar{\gamma} = \int_0^{\gamma_{\max}} \gamma g(\gamma) d\gamma$
continu	$F(\gamma) = \int_{\gamma_0}^{\gamma} f(\gamma) d\gamma$	$\bar{\gamma} = \int_{\gamma_0}^{\gamma} \gamma f(\gamma) d\gamma$

γ_0 est la contrainte minimum. $F(\gamma)$ et $G(\gamma)$ sont respectivement les fractions de débit sortant et de liquide après un temps t de mélange qui a subi une déformation inférieure ou égale à γ .

ANNEXE B

CARACTÉRISATION DE LA QUALITÉ D'UN MÉLANGE À DEUX COMPOSANTS

Suite à une opération de malaxage dans un appareil, il est indispensable de déterminer la qualité du mélange obtenu. Ceci est fondamental, car l'état du mélange conditionne directement les propriétés du produit. Pour ce faire, il faut examiner :

1. l'uniformité brute de la composition du mélange ;
2. la texture du produit.

Le mélange de deux composants concerne deux liquides immiscibles ou bien un liquide et un solide.

L'uniformité brute est une mesure quantitative de la qualité de la distribution de la phase mineure dans la totalité de l'objet ou du système analysé. En d'autres termes, si des sacs bleus sont préparés par extrusion gonflage, la mesure de l'uniformité brute consiste à regarder si chacun des sacs bleus possède la même quantité de pigments. Il s'agit donc de l'uniformité de la concentration de la phase mineure dans les divers échantillons prélevés. Si tous les sacs bleus présentent la même quantité de pigments, l'uniformité brute est dite parfaite. Il est possible d'introduire à ce niveau la notion de texture. En reprenant l'exemple des sacs bleus, en considérant une uniformité brute parfaite, ces derniers peuvent présenter des textures différentes sous forme d'aspérités, de tâches plus sombres (présence de plus de pigments), de rayures, etc.

Le problème de la taille de l'échantillon se pose alors. En effet, la taille de celui-ci doit être petite comparée à l'échelle à laquelle l'uniformité brute est examinée, et grande comparée à la taille de la particule ultime. De plus, si la phase mineure présente une certaine texture, la taille de l'échantillon doit être plus grande que la "granularité" de la texture. Pour la mesure quantitative

de la texture, il est indispensable de faire varier l'échelle d'observation (par exemple de l'observation globale d'un sac à la limite de résolution de l'œil nu) afin de rendre compte d'une texture globale et d'une texture plus localisée. Prenons l'exemple de la dispersion de charges, l'observation de la **texture locale** permet de détecter la présence d'agglomérats, d'agrégats, et de particules primaires. D'un point de vue statistique, on dira des échantillons présentant la même concentration (uniformité brute parfaite) qu'ils possèdent le même premier ordre statistique. Si leur texture est différente, les échantillons ont un second ordre statistique différent.

La figure suivante montre la différence entre l'uniformité de composition liée à l'opération de mélange et la texture de l'échantillon. Deux échantillons sont observés, ils ont le même nombre de points donc la même uniformité produite, mais leur texture est complètement différente.

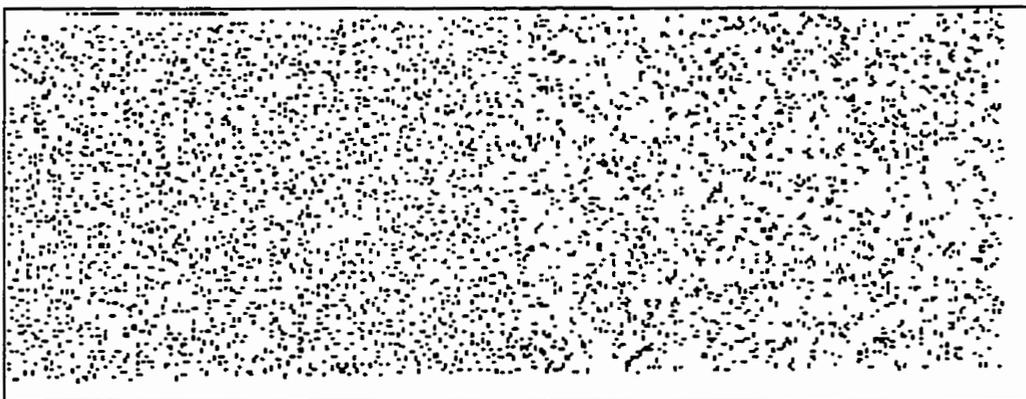


Figure B-1 : deux échantillons avec le même nombre de points noirs, texture différente, gauche : aléatoire ; droite : au moins une distance de 10 diamètres de points entre deux points

B.1. Uniformité brute de composition

Lorsque la concentration en phase mineure est identique dans tous les échantillons, l'uniformité brute de composition est parfaite. Cependant, ceci n'est jamais atteint en pratique.

L'uniformité maximale qu'il est possible d'atteindre dépend du procédé de mélange. Ainsi, dans un procédé de mélange aléatoire, l'uniformité maximale obtenue est donnée par une distribution

binomiale. Considérons un mélange constitué par deux phases (liquide-solide ou solide-solide), la phase mineure est supposée de taille uniforme. Si la fraction volumique de la phase mineure est p , et si nous sélectionnons des échantillons contenant n particules, la fraction d'échantillons contenant k particules de phase mineure est donnée par :

$$b(k; n, p) = \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} \quad (\text{B-1})$$

Cette équation montre que la distribution de la phase mineure dans les échantillons dépend à la fois de la concentration moyenne de la phase mineure p , et de la taille de l'échantillon.

La variance de cette loi s'écrit :

$$\sigma^2 = \frac{p(1-p)}{n} \quad (\text{B-2})$$

Plus les échantillons contiennent de particules, plus la distribution est étroite.

Pour déterminer expérimentalement si un mélange possède une distribution proche d'une distribution binomiale, il faut échantillonner le mélange, calculer la fraction volumique x_i de chaque échantillon, et comparer la distribution résultante à la distribution binomiale appropriée. La fraction volumique moyenne de la phase mineure dans les N échantillons, donnée par $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$, ne devrait pas être significativement différente de la fraction volumique de la phase mineure dans le mélange (utilisation d'un test de Student). Si c'est le cas, la méthode d'échantillonnage n'est pas correcte. Il est possible de recourir à un test χ^2 pour voir si la distribution observée diffère significativement de la distribution binomiale.

Cependant cette méthode d'échantillonnage est longue et fastidieuse, il est possible d'utiliser des indices permettant de caractériser rapidement l'état du mélange. Ces indices comparent des caractéristiques statistiques (moyenne, variance) des distributions expérimentale et binomiale, et sont détaillés dans le tableau B-1.

Tableau B-1: différents indices de mélange

Indice de mélange	valeurs extrêmes de l'indice	
	mélange parfait	complètement séparé
$\frac{S^2}{\sigma^2}$	1	n
$\frac{\sigma_0^2 - S^2}{\sigma_0^2 - \sigma^2}$	1	0
$\frac{\ln \sigma_0^2 - \ln S^2}{\ln \sigma_0^2 - \ln \sigma^2}$	1	0
$\frac{S^2 - \sigma^2}{p}$	0	$(1-p)\left(1 - \frac{1}{n}\right)$

Avec S^2 , la variance des échantillons :
$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{B-3})$$

\bar{x} : fraction volumique moyenne sur N échantillons

σ_0^2 : variance d'un système idéal complètement séparé (la phase mineure et la matrice ne sont pas du tout mélangées), $\sigma_0^2 = p(1-p)$.

B.2. La texture

Pour quantifier la texture, il faut distinguer deux concepts, l'échelle de ségrégation et l'intensité de ségrégation. Le premier concept fait référence aux dimensions des inclusions de phase dispersée dans la matrice et le second aux compositions moyennes des deux phases. En diminuant l'échelle ou l'intensité de ségrégation d'un mélange, un matériau dépourvu de texture sera obtenu. La figure suivante met ce phénomène en évidence.

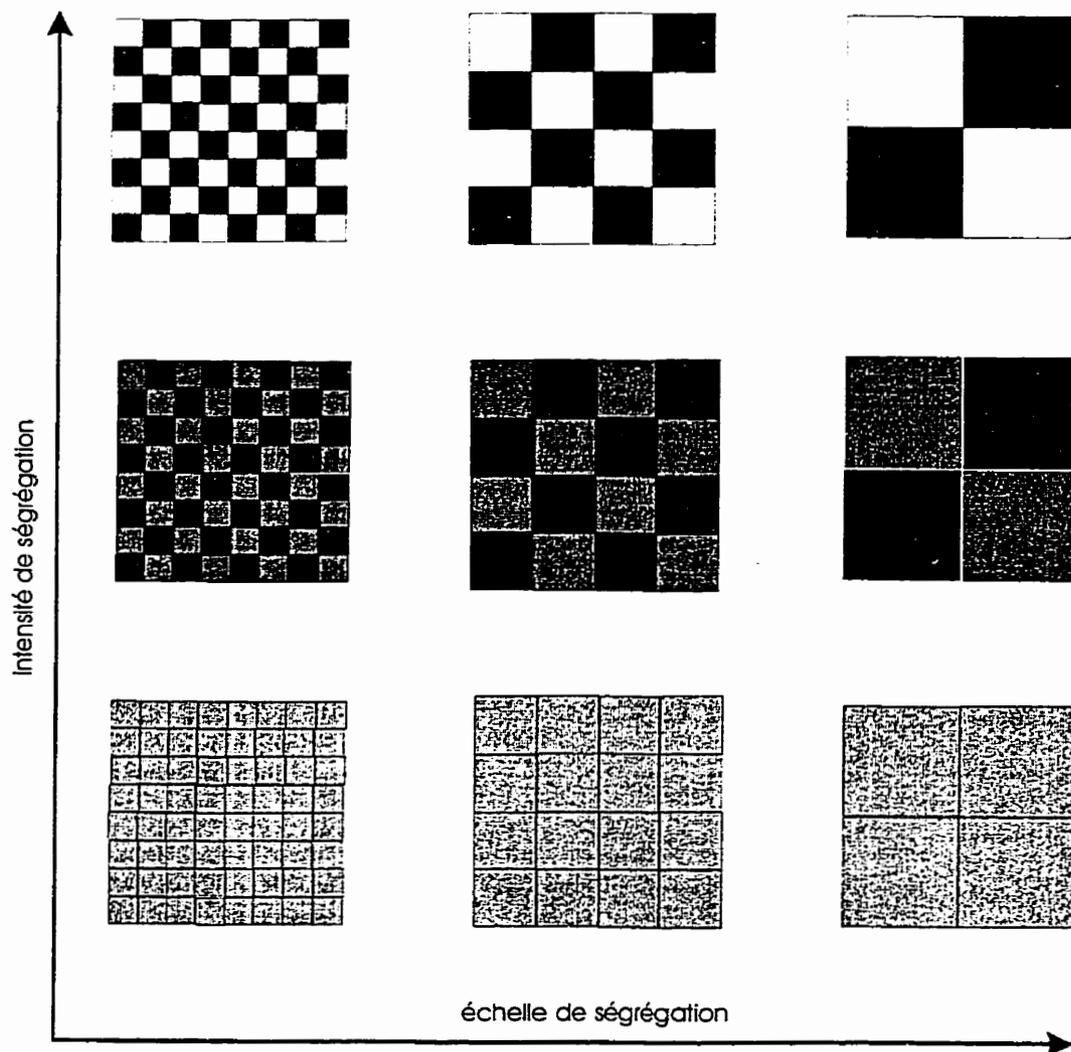


Figure B-2 : illustration de l'échelle et de l'intensité de ségrégation (Tadmor et Gogos, 1979)

B.2.1. L'échelle de ségrégation

L'échelle de ségrégation est définie par l'intégrale du coefficient de corrélation $R(r)$ entre les fractions volumiques, x'_i et x''_i , en deux points séparés par une distance r :

$$s = \int_0^{\xi} R(r) dr \quad \text{avec}$$

$$R(r) = \frac{\sum_{i=1}^N (x'_i - \bar{x})(x''_i - \bar{x})}{NS^2} \quad \text{et} \quad S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{2N} (x_i - \bar{x})^2}{2N-1} \quad (\text{B-4})$$

où, N est le nombre total de couples de points considérés, \bar{x} est la fraction volumique moyenne, et S^2 , la variance calculée à partir de la fraction volumique en chacun des points. L'intégrale est calculée pour des valeurs de r variant de 0 à ξ :

Pour $r=0$, les points sont confondus, les concentrations en ces deux points sont identiques. La corrélation entre les deux fractions volumiques est totale, ainsi $R(0)=1$.

Pour $r=\xi$, il n'existe plus de corrélation entre les deux fractions volumiques, $R(\xi)=0$.

R est compris entre 1 et -1. Lorsque $R=1$, les deux points sont pris dans la même phase (matrice/matrice, mineure/mineure). Tandis que $R=-1$ signifie que les deux points appartiennent à la matrice et à la phase dispersée.

B.2.2. L'intensité de ségrégation

L'intensité de ségrégation est définie par : $I = \frac{S^2}{\sigma_0^2}$, σ_0^2 est la variance d'un mélange complètement séparé. Ainsi pour $I=1$, les phases sont parfaitement séparées, pour $I=0$, les phases sont parfaitement mélangées. L'intensité de ségrégation est une mesure de l'uniformité brute de composition à l'échelle réduite de l'observation de la texture.

ANNEXE C

MODÈLES D'ANALYSE HYDRODYNAMIQUE

C.1. Rupture d'un agglomérat considéré comme une sphère imperméable

Bagster et Tomi (1974) ont développé un modèle permettant de calculer les contraintes à l'intérieur d'une sphère placée dans des champs d'écoulement simples en vue de prédire la rupture de la sphère. Afin de déterminer le plan au sein de la sphère où se produira la rupture, les auteurs recourent aux principes de la technologie des poudres.

L'hypothèse de travail est de considérer l'agrégat comme une **sphère non poreuse** dans laquelle le fluide reste au repos. A partir de la solution du champ d'écoulement autour d'une sphère, les contraintes sur la surface de cette dernière sont calculées. L'approche développée par les auteurs pour examiner les contraintes à l'intérieur de la sphère, est de considérer n'importe quel plan qui divise la sphère (et la surface de celle-ci) en deux parties. Les forces causées par le fluide sur la surface de la sphère induisent une force totale sur chacune des deux portions. De manière générale, les forces sur les deux portions n'ont pas les mêmes amplitudes et orientations, une force résultante sur la surface de séparation peut être calculée ainsi qu'une contrainte résultante moyenne. Lorsque cette dernière devient supérieure à une certaine valeur critique caractéristique du matériau, la rupture est supposée de se produire sur cette surface. Pour trouver cette surface, il faut considérer tous les plans divisant la sphère et de trouver le plus "faible".

Soient une sphère de centre O et de rayon R et un plan coupant cette dernière. Le plan coupe la sphère en un cercle de centre C . Une droite est tracée du centre de la sphère O et passant par C et coupe la surface de la sphère en Q . Soit P un point général sur la surface de la sphère délimitée par le cercle de centre C . Une normale à (JP) à (OQ) est tracée. θ est l'angle entre (OQ) et $[Oz]$.

Soit K un autre point tel que (JK) soit perpendiculaire à (OQ). ψ est l'angle QOP. α est l'angle JPK. Lorsque le point P se trouve sur le cercle divisant la sphère, la valeur de ψ est maximale et se note ψ_0 . Tout cercle divisant la sphère est caractérisé par ψ_0 et θ . ψ_0 donne une indication de la taille du cercle, et θ nous informe sur sa position. Cette sphère est placée dans un écoulement de cisaillement tel qu'indiqué sur la figure C-1.

Le cisaillement étant dans le plan OXZ, il est alors possible de montrer que tout cercle divisant la sphère dont le rayon central (OC) n'appartient pas au plan OXZ subira des contraintes moyennes plus faibles que pour les plans dont le rayon central appartient au plan OXZ.

Pour un écoulement rampant et un fluide newtonien, la contrainte sur la surface de la sphère peut s'écrire :

$$\sigma = 5\mu(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{C-1})$$

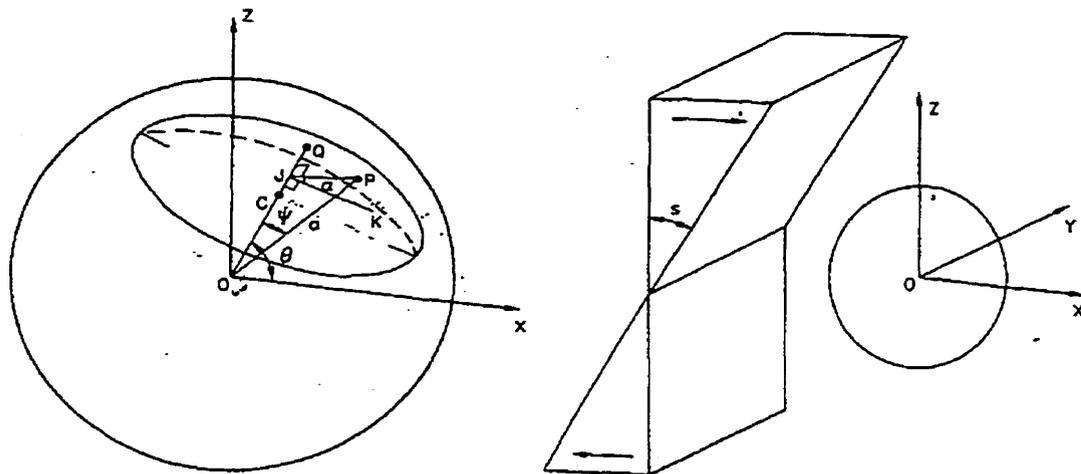


Figure C-1 : (gauche) schéma de la sphère et du cercle qui la divise en deux parties, (droite) système de coordonnées et écoulement dans lequel est placée la sphère (Bagster et Tomi, 1974)

La force hydrodynamique totale exercée par le fluide sur la surface de la plus petite portion de la sphère peut être obtenue par l'intégration :

$$\mathbf{Fh} = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\psi_0} \sigma R^2 \sin \psi d\psi \quad (\text{C-2})$$

Pour obtenir un critère de rupture, les auteurs ont déterminé les forces normale, N_f , et parallèle, P_f , au plan résultant des contraintes exercées par le fluide sur la plus petite des deux portions de la sphère.

$$N_f = 5\pi\mu\dot{\gamma}R^2 \sin \theta \cos \theta (1 - \cos 2\psi_0) \quad (\text{C-3})$$

$$P_f = \frac{\pi\mu\dot{\gamma}R^2 (4 \sin^2 \theta - \cos^2 \theta) (1 - \cos^2 2\psi_0)}{2} \quad (\text{C-4})$$

Par conséquent, les contraintes sur le plan de séparation sont de deux types :

- une contrainte de traction résultant des forces normales exercées sur le plan ;
- une contrainte de cisaillement induite par les forces parallèles au plan.

Sous l'effet des forces de cisaillement, la sphère, initialement au repos, se met à tourner autour l'axe $[Oy]$ (figure C-1). Il apparaît alors des forces d'inertie, P_i , exercées par le fluide dans la sphère qui contribuent à augmenter la contrainte de cisaillement sur le plan.

$$P_i = \frac{15}{4} \mu\dot{\gamma}R^2 \pi (2 - \cos^2 \psi_0 + \cos^4 \psi_0) \quad (\text{C-5})$$

Ainsi, sachant que l'aire du cercle divisant la sphère est $\pi R^2 \sin^2 \psi_0$, les contraintes totales de traction, Σ , et de cisaillement, Y , peuvent être calculées et mises sous une forme adimensionnelle en considérant :

1. la force totale sur la sphère est nulle ;

2. pour le cas où il n'y a pas de mouvement initial, il n'y a pas de force d'inertie N_i (normale au plan)

3. le principe de force d'inertie d'Alembert : $\Sigma = \frac{\sigma_s}{\mu \dot{\gamma}}$ et $Y = \frac{\tau_s}{\mu \dot{\gamma}}$

σ_s et τ_s sont respectivement les contraintes moyennes de traction et de cisaillement. Sous forme adimensionnelle, il vient :

$$\Sigma = \frac{N_f}{\mu \dot{\gamma} \pi R^2 \sin^2 \psi_0} = 5 \sin 2\theta \quad (C-6)$$

et

$$Y = \frac{P_f - P_i}{\mu \dot{\gamma} \pi R^2 \sin^2 \psi_0} = (5 \sin^2 \theta - 1) + \frac{15}{4} (\cos^2 \psi_0 - 2) \quad (C-7)$$

Ainsi, la contrainte de cisaillement, Y , maximum est obtenue pour des plans perpendiculaires à l'axe $[Ox]$ ($\theta=90^\circ$), et la contrainte de traction, Σ , maximum est obtenue pour des plans inclinés à 45° .

Des équations précédentes, les critères de fracture suivants sont énoncés :

- la rupture se fera en tension au niveau d'un plan incliné sous un angle θ , si la sphère est placée au repos dans un écoulement de cisaillement simple de gradient tel que :

$$\dot{\gamma}_{\text{crit}} \geq \frac{T_t}{5\mu \sin 2\theta} \quad (C-8)$$

T_t est la résistance **en tension** de la poudre considérée. Ainsi, le gradient de cisaillement minimum susceptible de briser la sphère est $T/5\mu$ correspondant à des plans inclinés à $\pm 45^\circ$ par rapport à Ox .

- la rupture de la sphère se fera sous cisaillement au niveau d'un plan d'inclinaison θ et de dimension ψ_0 , lorsque le gradient de cisaillement devient supérieur au rapport suivant :

$$\dot{\gamma}_{\text{crit}} \geq \frac{T_c}{\mu \left[(5 \sin^2 \theta - 1) + \frac{15}{4} (\cos^2 \psi_0 - 2) \right]} \quad (\text{C-9})$$

T_c est la résistance (force de cohésion) du matériau **sous cisaillement**. Le gradient minimum est obtenu pour $C/8.5\mu$ ($\theta=90^\circ$ et $\psi_0=0$)

C.2. Rupture d'agglomérats poreux

Sonntag et Russel (1987) ont développé un modèle pour prévoir la rupture d'un agglomérat poreux et faiblement déformable subissant un écoulement de cisaillement pur et constitué de N particules. Ce modèle est une extension et une généralisation de celui développé par Adler et Mills (1979).

Les auteurs ont formulé plusieurs hypothèses :

- les forces de Van der Waals maintiennent les particules ensemble et empêchent l'agglomérat de se déformer de façon importante ;
- la rupture se fait par détachement de fragments en surface de sorte que la taille du flocon diminue sans affecter la fraction volumique locale.

Les auteurs utilisent la loi de Stokes et la modifient pour définir la perméabilité du flocon qui prend en considération les interactions à longue distance, et un nombre moyen de voisins par particule (nombre de coordination). Ces contacts donnent lieu à des interactions à courte distance et sont représentées par un coefficient $C(i)$ (inférieur à 1) qui dépend du nombre de coordination i .

Les auteurs tiennent compte du champ d'écoulement à l'intérieur de l'agglomérat poreux. Dans le fluide environnant, l'hydrodynamique est gouvernée par l'équation de Stokes :

$$\nabla p = \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (\text{C-10})$$

et dans le solide poreux, l'hydrodynamique est donnée par l'équation de Brinkman :

$$\nabla p = \mu \nabla^2 \mathbf{u} - \frac{\mu}{k} (\mathbf{u} - \mathbf{u}_s) \quad (\text{C-11})$$

où, \mathbf{u} est la vitesse du fluide et \mathbf{u}_s est la vitesse du solide.

Les deux équations d'hydrodynamique peuvent être résolues en considérant la conservation des vitesses et des contraintes sur la surface de la sphère. Les conditions frontières s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{\text{int}} &= \mathbf{u}_{\text{ext}} \\ \boldsymbol{\tau}_{\text{int}} \cdot \mathbf{n} &= \boldsymbol{\tau}_{\text{ext}} \cdot \mathbf{n} \end{aligned} \quad (\text{C-12})$$

Les auteurs, pour simplifier la résolution du système d'équations, considèrent que la perméabilité ne dépend pas de r .

Le champ de vitesse qui vérifie ce système d'équations obtenu par Adler et Mills (1979) est donné par :

$$\mathbf{u} = G(r) \mathbf{E} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} + H(r) \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} \cdot \frac{\mathbf{r} \mathbf{r}}{r^3} \quad (\text{C-13})$$

où, \mathbf{E} est le tenseur de vitesse de déformation à l'infini, avec $E_{23}=E_{32}=\gamma/2$. Toutes les autres composantes du tenseur sont nulles.

Pour calculer les contraintes à l'intérieur du flocon, les auteurs utilisent la condition d'équilibre mécanique au sein du solide :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{\mu}{k} \mathbf{u} = \mathbf{0} \quad (\text{C-14})$$

$\boldsymbol{\sigma}$ est le tenseur de contrainte du solide. Le second terme représente la force transmise au solide par le fluide percolateur. Le tenseur de contrainte est supposé être une fonction linéaire et isotrope du tenseur de vitesse de déformation \mathbf{E} .

$$\sigma = 2mE + I \text{tr}(E)I \quad (\text{C-15})$$

où m et I sont les modules de "elastic shear and bulk", et I est le tenseur identité.

En considérant que sur la surface de la sphère ($r=R$), la traction exercée par le fluide extérieur est égale à celle du fluide intérieur, $\sigma \cdot r = 0$, les auteurs ont pu résoudre l'équation d'équilibre mécanique.

Pour prévoir la rupture de l'agglomérat, Sonntag et Russel ont utilisé la critère de Mises, déjà utilisé par Adler et Mills pour des solides faiblement déformables.

$$\sigma_D : \sigma_D \leq 2S^2 \quad (\text{C-16})$$

où, σ_D est la partie déviatorique du tenseur de contrainte, définie par $\sigma_D = \sigma - 1/3 \text{tr}(\sigma)I$ et S est une valeur seuil caractéristique du matériau étudié.

A l'aide de ce critère de rupture et de la solution de l'équilibre mécanique, les auteurs peuvent déterminer la valeur du cisaillement critique et la localisation de la rupture pour qu'un agglomérat de dimension R soit brisé.

C.3. Agglomérat considéré comme deux sphères rigides en contact

Ce modèle décrit l'agglomérat comme deux sphères de rayons R et ΛR en contact, avec $0 \leq \Lambda \leq 1$, et dont le volume est équivalent à celui de l'agglomérat. Nir et Acrivos (1973) ont calculé la force hydrodynamique nette, F_h , agissant sur la plus grosse des deux sphères qui sont en suspension libre.

$$F_h = \pi \mu R^2 \dot{\gamma} [h_1(\Lambda)E \cdot n + h_2(\Lambda)nn \cdot E \cdot n] \quad (\text{C-17})$$

où n est le vecteur unité reliant les deux centres des sphères. Les scalaires h_1 et h_2 sont des fonctions du rapport des tailles. Ces deux scalaires sont maximum pour des sphères de taille identique, indiquant que l'effet de la tension hydrodynamique serait le plus grand lorsque l'agglomérat est divisé en deux parties égales.

Batchelor et Green (1972) ont développé une équation adimensionnelle décrivant la cinématique d'un agglomérat dans un champ d'écoulement linéaire.

$$\mathbf{v} = \mathbf{w} \times \mathbf{r} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} - \left[A(r, \Lambda) \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} + B(r, \Lambda) \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} \right) \right] \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \quad (\text{C-18})$$

où \mathbf{v} est le vecteur vitesse décrivant le mouvement d'une sphère par rapport à l'autre, adimensionnalisé en utilisant $a\dot{\gamma}$. \mathbf{r} est le vecteur position reliant les centres des deux sphères de rayon a , $\boldsymbol{\omega}$ est le vecteur vorticité adimensionnalisé par rapport à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les fonctions $A(r, \Lambda)$ et $B(r, \Lambda)$ sont des fonctions mobilité qui caractérisent les interactions hydrodynamiques entre les sphères (Batchelor et Green (1972)). Enfin r est l'amplitude du vecteur \mathbf{r} .

Les deux équations précédentes sont utilisées pour prédire l'interaction hydrodynamique lorsque l'agglomérat est en rotation dans un champ d'écoulement linéaire. La rupture a lieu au point de contact entre les deux sphères constituant l'agglomérat, lorsque la force hydrodynamique devient supérieure à la force de cohésion du solide.

ANNEXE D

DÉTAILS DES ESSAIS ET INDICES DE DISPERSION

D.1. Détail des essais réalisés sur l'extrudeuse

Tableau D-1 : détail des essais réalisés sur la configuration 1

	débit total kg/h	position	TPM	profil température	amperage %	% wt	masse film mg/cm ²	SME	
								indice f	kW-h/kg
A1	9.30	1	300	1	37.5	56.96	1.422	1.077	0.35
A2	9.30	1	500	1	37.5	57.88	1.54	0.962	0.58
A3	9.24	0	300	1		57.98	1.638	0.931	
A4	9.24	0	500	1		61.26	1.422	0.874	
A5	9.30	1	300	2	42.5	57.23	1.527	1.173	0.40
A6	9.30	1	300	3	35	57.72	1.537	0.895	0.33
B1	20.11	1	200	1	57.5	58.03	1.555	2.63	0.17
B2	20.11	1	300	1	55	58.8	1.536	2.35	0.24
B3	20.11	1	400	1	50	59.04	1.542	2.0967	0.29
B4	20.11	1	500	1	50	56.66	1.475	1.753	0.36
B5	20.43	0	300	1	75	59.44	1.475	1.445	0.32
B6	20.80	0	500	1	70	56.98	1.507	1.256	0.49
B7	20.60	1	300	2	60	58.28	1.497	2.602	0.25
B8	20.60	1	300	3	52.5	58.93	1.531	2.022	0.22
C1	30.30	1	300	1	75	57.38	1.54	2.68	0.22
C2	27.37	1	500	1	60	54.64	1.493	2.37	0.32
C3	29.75	0	300	1	90	57.76	1.612	2.415	0.26
C4	29.75	0	500	1	80	55.87	1.741	1.636	0.39
D1	9.33	1	300	1	35	32.18	1.593	0.74	0.34
D2	20.33	1	300	1	55	30.34	4.206	1.41	0.24
D3	30.58	1	300	1		33.14	3.382	1.82	

Tableau D-2: détail des essais réalisés sur la configuration 2

	débit total kg/h	position	TPM	profil temp	ampérage %	% masse	masse film mg/cm ²	indice f	SVE (kWh/kg)
A1-C2	9.35	1	200	1	50	60.33	2.101	2.314	0.31
A2-C2	9.17	1	300	1	45	59.56	2.14	1.815	0.43
A3-C2	9.38	1	500	1	40	60.44	2.111	1.163	0.62
A4-C2	9.68	0	300	1	57.5	59.07	2.38	0.982	0.52
A5-C2	10	0	500	1	55	60.67	2.4	0.755	0.80
B1-C2	19.66	1	200	1	75	58.44	2.096	3.24	0.22
B2-C2	19.68	1	300	1	67.5	58.48	2.016	2.98	0.30
B3-C2	19.39	1	400	1	60	57.86	2.021	2.507	0.36
B4-C2	19.82	1	500	1	60	58.77	1.942	2.261	0.44
B5-C2	19.82	0	300	1	75	56.67	2.4	1.412	0.33
B6-C2	20.1	0	500	1	70	57.5	2.38	1.306	0.51
C1-C2	30.80	1	300	1	85	59.11	2.116	3.862	0.24
C2-C2	31.73	1	500	1	75	58.19	2.292	3.368	0.34

Tableau D-3 : détail des essais réalisés sur la configuration 3

	débit total kg/h	position	TPM	profil temp	ampérage %	% masse	masse film mg/cm ²	indice f	SVE kWh/kg
A1-C3	9.3	1	200	4	30	56.96	1.996	1.484	0.19
A2-C3	9.45	1	300	4	30	55.11	1.969	1.163	0.28
A3-C3	9.75	1	500	4	30	54.64	2.004	1.049	0.45
A4-C3	9.37	1	200	1	35	58.06	2.344	1.510	0.22
A5-C3	9.12	1	300	1	35	59.79	2.036	1.340	0.33
A6-C3	9.21	1	500	1	40	58.97	2.06	1.206	0.63
A7-C3	9.42	0	300	1	42.5	60.71	2.061	1.723	0.39
A8-C3	9.27	0	500	1	42.5	59.93	2.115	1.412	0.67
A9-C3	9.3	1	100	1		58.74	2.042	2.434	
B1-C3	20.06	1	300	1	52.5	58.41	2.056	2.516	0.23
B2-C3	20.31	1	500	1	50	59.94	2.086	1.792	0.36
B3-C3	20.25	0	300	1	60	60.07	2.106	2.223	0.26
B4-C3	20.50	0	500	1	55	60.56	2.139	1.848	0.39

Tableau D-4 : détail des essais réalisés sur la configuration 4

	débit total kg/h	position	TPM	profil temp	ampérage %	% masse	masse film mg/cm ²	indice f	SVE kW-h/kg
A1-C4	9.25	1	300	1	32.5	56.95	2.23	1.100	0.31
A2-C4	9.2	1	500	1	32.5	55.11	2.42	0.964	0.51
A3-C4	8.77	0	300	1	37.5	54.64	2.25	1.444	0.37
A4-C4	8.66	0	500	1	40	58.06	2.66	1.531	0.67
B1-C4	20.03	1	300	1	47.5	58.41	2.35	1.391	0.23
B2-C4	20.31	1	500	1	45	59.94	2.33	1.15	0.36
B3-C4	20.25	0	300	1	45	60.07	2.4	1.655	0.26
B4-C4	20.50	0	500	1	50	60.56	2.2	1.758	0.39

Tableau D-5 : profils de température imposés pour la réalisation des essais d'extrusion

	zone1	zone2	zone3	zone4	zone5
profil1	190	200	200	200	200
profil2	170	175	180	180	180
profil3	190	210	230	230	230
profil 4	240	250	250	250	250

position 0	alimentation de la charge et du PP en tête d'extrudeuse
position 1	alimentation de la charge après fusion du PP, milieu

D.2. Distribution de tailles

Dans les tableaux présentés ci-après, la dernière ligne intitulée "total" correspond au nombre total de particules déterminés par analyse d'image pour chacun des mélanges étudiés.

Tableau D-6 : distribution de tailles pour les essais réalisés sur la configuration 1

Tableau D-6 : distribution de tailles pour les essais réalisés sur la configuration 1

Classe (µm)	A1 %	A2 %	A3 %	A4 %	A5 %	A6 %	B1 %	B2 %	B3 %	B4 %	B5 %	B6 %	B7 %	B8 %	C1 %	C2 %	C3 %	C4 %
15-20	42.8	39.9	30.4	39.5	29.2	38.5	35.4	37.0	34.4	35.9	23.6	24.5	26.9	31.7	28.7	29.0	28.3	26.6
20-25	15.8	17.6	17.9	20.2	19.9	21.0	18.6	19.6	18.7	22.2	19.9	18.8	16.8	18.7	19.4	21.1	16.9	16.4
25-30	10.7	11.1	15.3	12.0	12.3	10.7	12.2	12.1	12.4	12.2	12.7	13.7	13.0	13.0	13.6	12.9	12.6	11.2
30-35	8.1	9.3	7.1	4.8	10.0	8.2	8.4	7.7	8.5	8.0	11.1	10.5	9.7	8.0	8.3	9.7	9.1	9.5
35-40	4.7	4.9	6.1	5.6	6.9	6.2	4.8	4.5	6.0	5.9	6.1	8.7	7.6	6.5	5.7	5.6	6.0	7.1
40-45	4.1	3.9	4.4	4.8	5.4	4.3	3.8	3.4	3.2	2.5	5.3	5.6	5.3	4.2	4.5	3.9	5.3	5.0
45-50	2.9	3.1	4.9	4.3	3.0	2.7	2.5	2.8	2.4	2.3	4.4	3.2	3.8	3.3	3.0	3.6	5.0	5.5
50-60	3.4	3.8	3.9	3.3	4.3	2.7	3.0	3.8	4.9	2.3	6.4	6.2	5.5	4.8	5.6	4.1	4.6	4.8
60-70	1.9	1.7	2.9	1.8	3.1	2.4	2.2	3.1	2.5	2.7	3.8	2.7	4.5	2.7	3.1	3.3	4.0	4.9
70-80	1.8	1.4	2.7	1.0	2.0	0.9	1.8	1.2	1.3	1.5	2.0	1.5	1.9	2.4	2.3	1.5	2.1	2.1
80-90	1.4	0.8	1.8	0.8	1.5	0.3	1.4	0.9	2.0	1.2	1.8	2.0	0.7	0.9	1.5	0.9	1.5	1.3
90-100	0.5	0.3	0.6	0.3	0.5	0.3	1.1	0.8	0.6	0.7	0.9	1.2	1.0	1.2	1.4	1.5	0.6	1.5
100-120	1.1	0.9	1.0	0.5	1.0	0.7	1.9	1.4	0.9	1.0	0.9	0.5	1.0	0.9	0.9	1.2	1.3	2.2
120-140	0.4	0.8	0.4	0.8	0.7	0.3	1.3	0.3	0.5	0.5	0.1	0.2	1.0	0.9	0.6	0.6	1.1	0.4
140-160	0.1	0.3	0.4	0.0	0.1	0.3	0.9	0.3	0.5	0.1	0.6	0.6	0.3	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4
160-180	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.5	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.7	0.2
180-200	0.0	0.0	0.2	0.3	0.0	0.1	0.1	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.3	0.3	0.4	0.1	0.0
200-220	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
220-240	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.2
240-260	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
260-280	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
280-300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
total	829	772	822	392	808	867	1383	1313	1275	1531	934	959	1366	1519	1551	1405	1488	890

Tableau D-7 : distribution de tailles pour les essais réalisés sur la configuration 2

classe (μm)	A1-C2 %	A2-C2 %	A3-C2 %	A4-C2 %	A5-C2 %	B1-C2 %	B2-C2 %	B3-C2 %	B4-C2 %	B5-C2 %	B6-C2 %	C1-C2 %	C2-C2 %
15-20	32.8	36.9	34.7	28.5	28.7	30.8	31.2	31.3	32.1	21.1	20.1	27.9	23.4
20-25	20.6	18.4	18.6	19.1	20.9	16.9	14.9	17.9	18.4	13.9	13.1	13.3	17.3
25-30	12.0	12.1	11.7	11.9	13.4	11.7	10.9	11.2	10.7	13.1	12.7	11.4	10.4
30-35	7.7	7.7	9.2	8.6	8.7	5.7	8.6	7.9	7.4	9.3	8.6	8.6	8.0
35-40	4.6	4.3	6.4	5.8	6.4	4.7	5.3	5.8	5.9	6.6	8.2	4.1	5.9
40-45	2.8	3.8	3.0	5.8	4.4	4.4	4.3	3.8	4.1	5.4	6.2	5.1	3.9
45-50	2.8	1.6	3.1	3.5	3.5	2.3	2.9	3.6	3.2	4.9	5.4	3.9	3.5
50-60	4.0	3.9	4.0	4.3	4.0	5.2	5.3	4.9	5.6	7.9	9.1	5.1	5.8
60-70	2.1	4.2	2.7	3.4	2.4	3.6	3.2	3.5	3.4	5.3	5.9	3.2	4.1
70-80	2.3	1.5	1.6	2.6	2.2	3.0	3.4	2.5	2.5	3.8	2.1	3.7	4.0
80-90	1.1	1.3	1.0	1.6	1.8	1.9	1.9	1.8	1.1	3.0	2.5	2.4	2.6
90-100	0.8	1.3	1.3	1.5	0.9	0.9	1.2	1.1	1.6	1.7	1.4	1.9	2.9
100-120	1.5	1.1	1.0	1.6	1.4	2.7	2.2	1.6	1.3	1.3	3.0	3.4	2.7
120-140	2.3	0.5	1.0	1.0	0.5	1.8	1.5	1.1	1.2	1.5	0.8	1.7	2.2
140-160	0.8	0.4	0.1	0.5	0.2	1.1	1.1	0.6	0.7	0.6	0.6	1.7	1.1
160-180	0.8	0.4	0.2	0.1	0.3	1.1	0.8	0.5	0.4	0.4	0.2	0.6	1.0
180-200	0.5	0.4	0.1	0.2	0.1	0.6	0.7	0.3	0.2	0.4	0.1	0.4	0.4
200-220	0.6	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4	0.4	0.4	0.1	0.0	0.0	0.4	0.1
220-240	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.6	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.9	0.4
240-260	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.4	0.1
260-280	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
280-300	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
total	652	745	1334	970	1266	1417	1598	2102	1858	1439	1270	534	895

Tableau D-8 : distribution de tailles pour les essais réalisés sur la configuration 3

classe (μm)	A1-C3 %	A2-C3 %	A3-C3 %	A4-C3 %	A5-C3 %	A6-C3 %	A7-C3 %	A8-C3 %	A9-C3 %	B1-C3 %	B2-C3 %	B3-C3 %	B4-C3 %
15-20	37.3	34.5	36.1	29.4	35.8	33.9	33.0	29.8	36.6	28.2	29.6	29.5	27.6
20-25	23.1	23.4	22.3	19.6	18.9	22.1	18.3	19.4	22.4	17.5	17.8	17.9	18.2
25-30	12.8	13.3	13.4	13.6	12.4	13.0	10.8	11.2	12.1	11.3	13.1	12.5	13.5
30-35	9.1	8.1	7.3	8.3	8.9	8.1	7.9	9.6	7.5	8.2	9.7	7.2	8.5
35-40	4.5	6.1	5.8	6.6	5.8	5.8	6.4	6.9	4.7	5.7	5.7	5.6	6.3
40-45	2.9	3.1	3.9	4.8	4.4	4.3	4.4	5.3	3.0	5.6	4.5	3.7	5.2
45-50	1.7	2.5	2.5	3.0	2.4	2.0	2.9	3.8	2.1	3.7	3.5	3.3	3.9
50-55	1.3	2.6	1.4	2.2	2.5	2.2	5.3	5.2	3.0	5.3	4.7	5.2	5.6
55-60	1.0	1.3	1.1	2.2	2.1	1.7	3.7	3.1	2.1	3.3	3.2	3.5	3.1
60-70	1.3	1.6	1.5	2.3	2.1	2.4	1.5	2.0	1.0	3.2	2.4	3.2	2.0
70-80	1.0	1.4	1.7	2.2	1.5	1.5	1.6	0.8	0.9	1.7	1.2	2.1	2.0
80-90	0.9	0.6	0.9	1.7	1.0	0.8	0.9	0.9	0.8	1.7	1.3	1.2	0.8
90-100	1.2	0.7	1.0	0.9	0.7	0.9	1.6	1.2	1.4	1.5	1.6	2.3	1.7
100-120	0.6	0.3	0.7	1.2	0.7	0.9	0.7	0.4	0.5	0.9	1.0	1.4	0.7
120-140	0.8	0.4	0.3	1.0	0.5	0.3	0.4	0.4	0.5	0.9	0.2	0.8	0.6
140-160	0.3	0.3	0.2	0.8	0.3	0.0	0.3	0.0	0.5	0.4	0.5	0.2	0.2
160-180	0.2	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0
180-200	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	0.1	0.0	0.1	0.0
200-220	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.3	0.0
220-240	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
240-260	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
260-280	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
280-300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
total	1730	1535	1206	1608	1073	1188	749	846	763	1444	963	1014	1206

Tableau D-9 : distribution de tailles pour les essais réalisés sur la configuration 4

classe (μm)	A1-C4 %	A2-C4 %	A3-C4 %	A4-C4 %	B1-C4 %	B2-C4 %	B3-C4 %	B4-C4 %
15-20	31.5	30.9	30.0	24.3	26.9	29.1	25.9	24.9
20-25	19.9	18.4	19.0	17.8	18.8	18.7	18.9	19.8
25-30	13.0	14.4	11.7	12.8	14.5	11.9	12.2	14.5
30-35	8.1	8.3	8.5	11.1	7.3	8.2	8.6	8.2
35-40	6.1	6.5	6.2	7.3	5.9	7.6	5.9	7.3
40-45	3.5	4.3	5.7	4.6	4.9	4.6	5.4	5.2
45-50	3.5	3.3	3.5	4.7	3.1	3.8	3.6	3.5
50-60	3.8	3.6	4.3	6.1	5.2	5.1	6.0	3.8
60-70	3.0	2.2	3.3	2.6	3.8	2.7	3.2	4.0
70-80	2.0	2.6	1.4	1.9	2.2	2.3	2.7	2.0
80-90	1.3	0.5	1.7	1.3	1.9	1.4	1.7	1.3
90-100	1.4	1.0	1.0	1.4	1.9	1.3	1.5	1.0
100-120	0.9	2.0	1.7	1.5	1.3	1.5	1.5	1.7
120-140	1.1	1.0	0.8	1.1	0.9	0.9	1.3	1.0
140-160	0.5	0.6	0.7	0.5	0.4	0.1	0.8	0.7
160-180	0.3	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.5	0.4
180-200	0.0	0.1	0.2	0.2	0.5	0.2	0.3	0.4
200-220	0.1	0.1	0.0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0
220-240	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
240-260	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
260-280	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
280-300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
total	1108	980	1188	1265	1914	1263	1955	1358

D.3. Comparaison des indices de dispersion

Tableau D-10 : comparaison des indices de dispersion pour la configuration 1

Essai	Indice (f)	Indice Coell nu	Indice Suetsugu	dv (microns)	dn (microns)
A1	1.077	A-	0.639	87	42.9
A2	0.962	A	0.673	96.7	43.5
A3	0.931	A	0.641	84.8	45.5
A4	0.874	A	0.72	103.4	41.6
A5	1.173	B+	0.578	85.4	45
A6	0.895	A	0.653	86.7	39.4
B1	2.63	C-	0.387	143.9	58.5
B2	2.35	C	0.458	151.2	56.2
B3	2.0967	C+	0.492	142.2	54.3
B4	1.753	B-	0.516	123.6	47
B5	1.541	B	0.546	103.3	52.6
B6	1.308	B+	0.561	90	48.6
B7	2.341	C	0.398	156.1	55.8
B8	2.022	B-	0.443	125.4	51
C1	2.68	C-	0.339	143.7	55.2
C2	2.37	C+	0.42	137.9	53.5
C3	2.415	C+	0.379	135.8	57.6
C4	1.636	B-	0.52	128.8	56.7

Tableau D-11 : comparaison des indices de dispersion pour la configuration 2

Essai	Indice (f)	Indice Coell nu	Indice Suetsugu	dv (microns)	dn (microns)
A1-C2	2.314	C-	0.346	147.3	66.7
A2-C2	1.815	C+	0.442	134.5	57.1
A3-C2	1.363	B+	0.488	115	51
A4-C2	0.982	A	0.53	97.2	52
A5-C2	0.755	A+	0.65	108	49.5
B1-C2	3.24	D	0.208	180.7	81.8
B2-C2	2.98	D+	0.241	162.3	72.5
B3-C2	2.507	C-	0.308	158.6	63.9
B4-C2	2.261	C	0.351	150.7	60.2
B5-C2	1.412	B	0.404	112	60
B6-C2	1.306	B+	0.41	100.6	57.8
C1-C2	3.862	D-	0	168	81.9
C2-C2	3.368	D-	0	148	75

Tableau D-12 : comparaison des indices de dispersion pour la configuration 3

Essai	Indice (t)	Indice œil nu	Indice Suetsugu	dv (microns)	dn (microns)
A1-C3	1.484	C+	0.426	114.8	45.4
A2-C3	1.163	A-	0.511	111	42.2
A3-C3	1.049	A	0.497	89.3	41.6
A4-C3	1.510	B-	0.332	108.2	52
A5-C3	1.340	B+	0.442	103	47.4
A6-C3	1.207	A-	0.45	94.5	44.8
A7-C3	1.723	B-	0.355	118.7	52.4
A8-C3	1.412	B	0.336	93.9	46.4
A9-C3	2.434	C-	0.317	162.7	57.6
B1-C3	2.516	C-	0.21	134.8	62.6
B2-C3	1.792	B-	0.36	119.2	56.8
B3-C3	2.223	C	0.278	136.9	61
B4-C3	1.848	B-	0.274	116	55

Tableau D-13 : comparaison des indices de dispersion pour la configuration 4

Essai	Indice (t)	Indice œil nu	Indice Suetsugu	dv (microns)	dn (microns)
A1-C4	1.100	A-	0.521	116	53.2
A2-C4	0.964	A-	0.583	107.7	50.5
A3-C4	1.444	B	0.416	116.5	53.5
A4-C4	1.531	B-	0.405	125.6	55.4
B1-C4	1.391	B	0.432	123.7	56.3
B2-C4	1.15	A-	0.57	121.4	53.6
B3-C4	1.655	B-	0.378	128.8	56.2
B4-C4	1.758	B-	0.401	140.3	58.8

Tableau D-14 : comparaison des indices de dispersion pour le FCM

Essai	Indice (t)	Indice œil nu	Indice Suetsugu	dv (microns)	dn (microns)
F1	0.568	A+	0.723	88.2	47.8
F2	0.281	A+	0.817	64	40.7
F3	0.541	A+	0.73	89.5	47
F4	0.502	A+	0.78	91.7	45

ANNEXE E

ANALYSE FACTORIELLE : PRÉSENTATION ET RÉSULTATS

E.1. Description de la méthode d'analyse factorielle de plans expérimentaux

E.1.1. Introduction et définitions

La planification expérimentale est une méthode qui permet de maximiser les connaissances d'un procédé. L'objectif visé dépend du contexte dans lequel on se trouve. D'un point de vue exploratoire, cette méthode permet d'identifier les paramètres ou variables critiques du procédé étudié en vue d'une modélisation mathématique. Dans un contexte de production, la méthode permet de vérifier la stabilité d'un procédé et d'évaluer la qualité des produits.

Le principal avantage des plans expérimentaux est la mise en évidence des effets des facteurs et des **interactions** de ces facteurs sur les variables réponse mesurées à la sortie du procédé.

- Plans expérimentaux

Il existe de nombreux types de plans expérimentaux : plans factoriels, plans hybrides et plans complets pour ne citer que les principaux. Dans le cadre de cette étude, seuls des plans complets sont établis. Un plan est dit complet lorsque le nombre d'essais effectués est égal au nombre d'essais possibles. Par exemple, pour 3 facteurs pouvant prendre deux modalités, le nombre d'essais est donnée par 2^3 soit 8 essais. De même, pour 5 facteurs à 2 modalités le plan complet comprend 2^5 soit 32 essais. Le tableau E-1 montre comment se construit un plan complet à 8 essais.

Tableau E-1: plan expérimental complet à 8 essais, 3 facteurs à 2 modalités

facteur	A	B	C
essai 1	-	-	+
essai 2	-	+	+
essai 3	-	-	-
essai 4	-	+	-
essai 5	+	-	+
essai 6	+	+	+
essai 7	+	-	-
essai 8	+	+	-

- Contraste.

Un contraste est défini par l'équation suivante :

$$\hat{C} = \sum_{i=1}^k \alpha_i \cdot \bar{Y}_i \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^k \alpha_i = 0 \quad (\text{E-1})$$

où, k : nombre d'essais

α : modalité (+) ou (-)

\bar{Y}_i : valeur moyenne de la variable réponse pour l'essai i (si des répliques de cet essai sont réalisées)

En consultant le tableau E-1, il est facile de voir que chaque colonne présente autant de signes (+) que de signes (-), de sorte que la somme est nulle. En appliquant l'équation (E-1) à chacune de ces colonnes, les contrastes obtenus mesurent les effets principaux de chacun des facteurs A, B, C.

En d'autres termes, un contraste est une valeur moyenne de la variation de la variable réponse causée par un facteur donné pour l'ensemble des essais lorsque ce dernier passe de la modalité (+) à la modalité (-). La valeur d'un contraste donne un premier aperçu de l'influence d'un facteur sur la variable réponse.

Soient deux contrastes mesurant les effets principaux de deux facteurs, par exemple A et B. Ces deux contrastes sont orthogonaux si la condition suivante est vérifiée :

$$\sum_{i=1}^k \alpha_{A_i} \alpha_{B_i} = 0 \quad (E-2)$$

avec $\hat{C}_{A,B} = \sum_{i=1}^k \alpha_{A,B_i} \bar{Y}_i$ $\sum_{i=1}^k \alpha_{A,B_i} = 0$

Deux contrastes orthogonaux engendrent un nouveau contraste qui mesure un effet d'interaction de deux facteurs (dans ce cas, A et B).

Le nombre maximum de contrastes indépendants est donné par $k-1$. Ainsi, pour un plan complet à 8 essais, il existe 7 contrastes orthogonaux différents :

- 3 contrastes à effet principal : effet des facteurs A, B, ou C sur la ou les variables mesurées à la sortie du procédé ;
- 3 contrastes d'interaction double : effet des interactions de deux facteurs (A*B, A*C, B*C) sur la ou les variables mesurées ;
- contraste d'interaction triple : effet de l'interaction des 3 facteurs sur les variables mesurées.

A partir du tableau E-1, il est facile de construire le tableau des interactions en effectuant le produit des colonnes entre elles.

- Somme des carrés associée à un contraste

La somme des carrés associée à un contraste représente la variance générée par un facteur basé sur le nombre de réplifications, n , effectués pour chacun des essais, i .

$$SS(\hat{c}) = \frac{n(\hat{c})^2}{\sum (\alpha_j)^2} = \frac{n(\hat{c})^2}{k} \quad (\text{E-3})$$

- Demi-effet associé à un contraste (facteur)

Le demi-effet associé à un facteur est la variation de la valeur de la variable réponse par rapport à sa valeur moyenne (effectuée sur tous les essais) lorsque le facteur passe de la modalité (+) à la modalité (-). Le demi-effet est calculé par l'équation suivante :

$$\hat{\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{c}}{\sum_{\alpha_j > 0} \alpha_j} \right) \quad (\text{E-4})$$

A partir de la connaissance des demi-effets associés aux différents contrastes, il est possible de bâtir une équation de prédiction du type :

$$\hat{y} = \bar{y} + \sum_{i=1}^{k-1} \hat{\beta}_i \cdot \alpha_i \quad (\text{E-5})$$

- Tests de signification des contrastes

Après avoir calculé les effets, il est nécessaire de faire des tests de signification des contrastes afin de séparer les effets importants de ceux qui ne le sont pas. Les tests utilisés dépendent si des réplifications des essais sont réalisées ou non. Dans notre étude, la variable mesurée après chaque essai est l'indice de dispersion (f) et aucune réplification n'est effectuée.

En l'absence de réplication, un graphique des effets ou demi-effets est construit sur une échelle demi-gaussienne (graphique de Daniel). Pour ce faire, la méthode suivante est adoptée :

1. calculer les valeurs absolues des effets, $U_i = |2\hat{\beta}_i|$, i varie de 1 à $k-1$;
2. classer les valeurs de U_i du plus petit au plus grand ;
3. calculer pour $i = 1$ à $k-1$;

$$p_i = \frac{(i-0.5)}{2(k-1)} + 0.5$$

(E-6)

$$Z_i = \Phi^{-1}(p_i) \cong 4.91 \left[p_i^{0.14} - (1-p_i)^{0.14} \right]$$

où, Φ est la fonction de répartition gaussienne

4. tracer U_i en fonction de Z_i .

Une fois la courbe obtenue, la droite passant par le plus grand nombre de points est tracée. Les points qui n'appartiennent pas à cette droite sont des contrastes qui ont un effet significatif sur la variable réponse considérée.

Dans certains cas, la méthode précédente n'est pas appropriée. Il est alors possible de recourir à un diagramme d'éboulements de Paréto. Pour construire ce diagramme, les sommes des carrés des contrastes sont classées en ordre décroissant et sont reportées sur un graphe. Ainsi, les contrastes qui présentent une somme des carrés importante relativement aux autres contrastes sont significatifs.

E.1.2. Étude d'un exemple d'analyse factorielle

Afin de mieux comprendre la méthode d'analyse factorielle décrite auparavant, un exemple est détaillé dans ce paragraphe. L'objectif est de mettre en évidence les variables qui ont un effet significatif sur l'indice de dispersion (f).

La géométrie de vis retenue pour cet exemple est la configuration 1 : zone de fusion (+) et zone de mélange (-). Les variables considérées sont :

- débit : 20 et 30 kg/h ;
 - vitesse de rotation des vis : 300 et 500 tours/min ;
 - alimentation de la charge : en tête et au milieu de l'extrudeuse.
-
- Calcul des contrastes, demi-effets et somme des carrés

Les sept contrastes indépendants orthogonaux sont construits à partir du tableau E-1 et sont détaillés dans le tableau E-2 où sont également reportés les valeurs des contrastes, les sommes des carrés associées aux contrastes et les demi-effets, calculés à l'aide des équations précédentes.

Pour éviter de surcharger les tableaux et les diagrammes, le débit est noté A, la vitesse de rotation B et la position d'alimentation C.

Tableau E-2 : tableau d'analyse statistique : contrastes, somme des carrés, demi-effets (configuration 1, débits :20 et 30 kg/h)

contraste	A	B	C	A*B	A*C	B*C	A*B*C	f
essai 1	-	-	+	+	-	-	+	2.35
essai 2	-	+	+	-	-	+	-	1.753
essai 3	-	-	-	+	+	-	-	1.531
essai 4	-	+	-	-	+	+	+	1.306
essai 5	+	-	+	-	+	-	-	2.68
essai 6	+	+	+	+	+	+	+	2.37
essai 7	+	-	-	-	-	+	+	2.415
essai 8	+	+	-	+	-	-	-	1.636
\hat{C}	2.16	-1.91	2.27	-0.27	-0.27	0.1	0.84	
SS(\hat{C})	0.58	0.46	0.64	0.01	0.01	0.009	0.09	
$\hat{\beta}$	0.27	-0.24	0.28	-0.03	-0.03	0.01	0.11	
$U_i=2 \hat{\beta} $	0.54	0.48	0.57	0.07	0.07	0.02	0.21	
rang, i	6	5	7	3	2	1	4	
P_i	0.89	0.82	0.96	0.68	0.61	0.54	0.75	
Z_i	1.24	0.92	1.81	0.46	0.27	0.09	0.67	

- Tests de signification des contrastes

A partir du tableau E-2, il est possible de construire le graphique de Daniel et le diagramme de Paréto afin de mettre en évidence les contrastes qui ont un effet significatif sur l'indice (f).

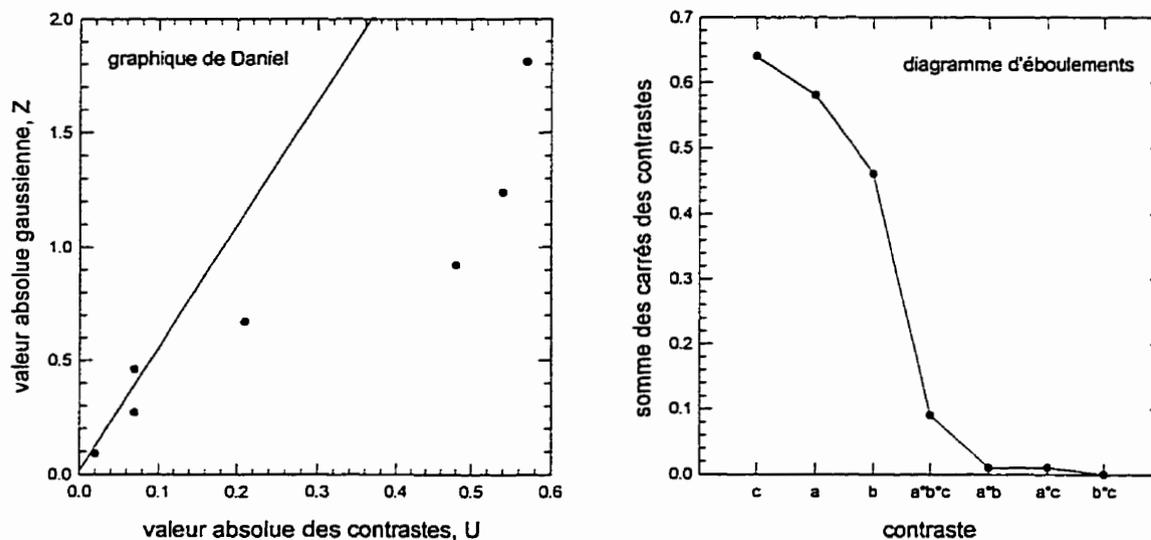


Figure E-1 : graphique de Daniel et diagramme d'éboulements de Paréto (étude d'un exemple d'analyse factorielle : configuration 1, débits = 20 et 30 kg/h)

La figure E-1 montre que les contrastes C, A et B sont très significatifs, l'interaction triple A*B*C est moins significative et les interactions doubles sont négligeables. L'effet de l'interaction triple est relativement important du fait que les contrastes principaux ont des effets élevés sur l'indice (f).

- Équation de prédiction

A partir des demi-effets calculés dans le tableau E-2, il est possible d'établir l'équation de prédiction suivante :

$$\hat{f} = \bar{f} + \sum_{i=1}^{k-1} \alpha_i \cdot \hat{\beta}_i \quad \text{soit,} \quad (\text{E-7})$$

$$\hat{f} = 2 + 0.27 \cdot \alpha_A - 0.24 \cdot \alpha_B + 0.28 \cdot \alpha_C - 0.03 \cdot \alpha_A \alpha_B - 0.03 \cdot \alpha_A \alpha_C + 0.01 \alpha_B \alpha_C + 0.11 \cdot \alpha_A \alpha_B \alpha_C$$

où α_i est la modalité (+ ou -) prise par le contraste i et \bar{f} la moyenne sur les 8 essais de l'indice de dispersion (f). En ne considérant que les contrastes significatifs, il est possible de simplifier l'équation de prédiction :

$$\hat{f} = 2 + 0.27 \cdot \alpha_A - 0.24 \cdot \alpha_B + 0.28 \cdot \alpha_C + 0.11 \cdot \alpha_A \alpha_B \alpha_C \quad (\text{E-8})$$

Le tableau suivant montre la comparaison entre les indices de dispersion mesurés et les indices calculés à l'aide des deux équations de prédiction précédentes.

Tableau E-3 : comparaison entre l'indice mesuré et les équations de prédiction

	f mesuré	\hat{f} , 7 contrastes	\hat{f} , 4 contrastes
essai 1	2.35	2.35	2.36
essai 2	1.753	1.753	1.67
essai 3	1.531	1.531	1.59
essai 4	1.306	1.306	1.32
essai 5	2.68	2.68	2.69
essai 6	2.37	2.37	2.42
essai 7	2.415	2.415	2.34
essai 8	1.636	1.636	1.65

E.2. Résultats de l'analyse factorielle des effets des conditions opératoires sur le dispersion pour toutes les configurations

Les résultats présentés ci-après ont été obtenus à l'aide de la méthode d'analyse factorielle décrite précédemment. La notation adoptée dans les tableaux résultats est comme suit :

- $C = \hat{C}$, valeur du contraste calculée à l'aide de l'équation (E-1) ;
- $SS(C) = SS(\hat{C})$, somme des carrés du contraste \hat{C} , calculée à l'aide de (E-3) ;
- demi-effet = $\hat{\beta}$, demi-effet associé au contaste \hat{C} , calculé à l'aide de (E-4) ;
- $\text{abs}(\text{effet}) = 2|\hat{\beta}|$, valeur absolue de l'effet ;
- rang : classement des valeurs absolues des effets en ordre croissant ;
- Z : valeur absolue gaussienne,

Rappel : A = débit, B = vitesse de rotation, C = position d'alimentation

E.2.1. Configuration 1 : zone de fusion (+), zone de mélange (-)

Tableau E-4 : résultats analyse factorielle, configuration 1

contraste	C	SS(C)	demi-effet	rang	Z	abs(effet)
a	3.115	1.213	0.389	7	1.806	0.779
b	-0.995	0.124	-0.124	4	0.672	0.249
c	1.481	0.274	0.185	6	1.241	0.370
a*b	-0.665	0.055	-0.083	3	0.462	0.166
a*c	1.027	0.132	0.128	5	0.919	0.257
b*c	-0.415	0.022	-0.052	2	0.271	0.104
a*b*c	-0.313	0.012	-0.039	1	0.089	0.078

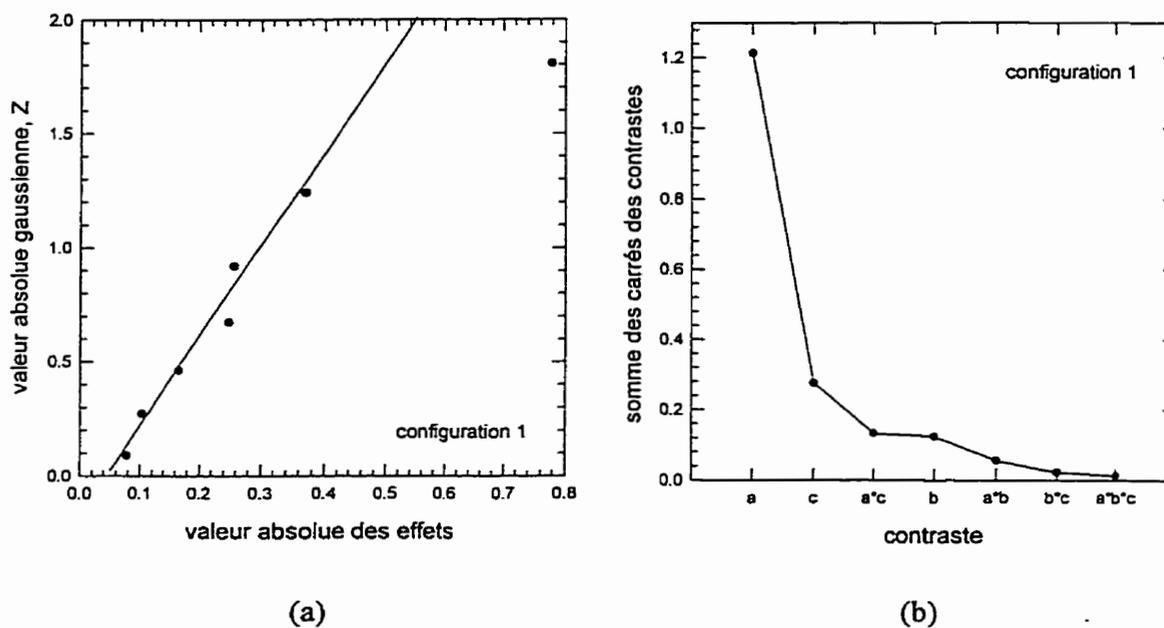


Figure E-2 : (a) graphique de Daniel, (b) diagramme d'éboulements, configuration 1

Les contrastes significatifs sont A, C, A*C et B.

E.2.2. Configuration 2 : zone de fusion (+), zone de mélange (+)

Tableau E-5 : résultats analyse factorielle, configuration 2

contraste	C	SS(C)	demi-effet	rang	Z	abs(effet)
a	3.044	1.158	0.381	6	1.24	0.76
b	-1.504	0.283	-0.188	5	0.92	0.38
c	3.964	1.964	0.496	7	1.81	0.99
a*b	-0.146	0.003	-0.018	1	0.09	0.04
a*c	1.082	0.146	0.135	4	0.67	0.27
b*c	-0.838	0.088	-0.105	3	0.46	0.21
a*b*c	-0.388	0.019	-0.049	2	0.27	0.10

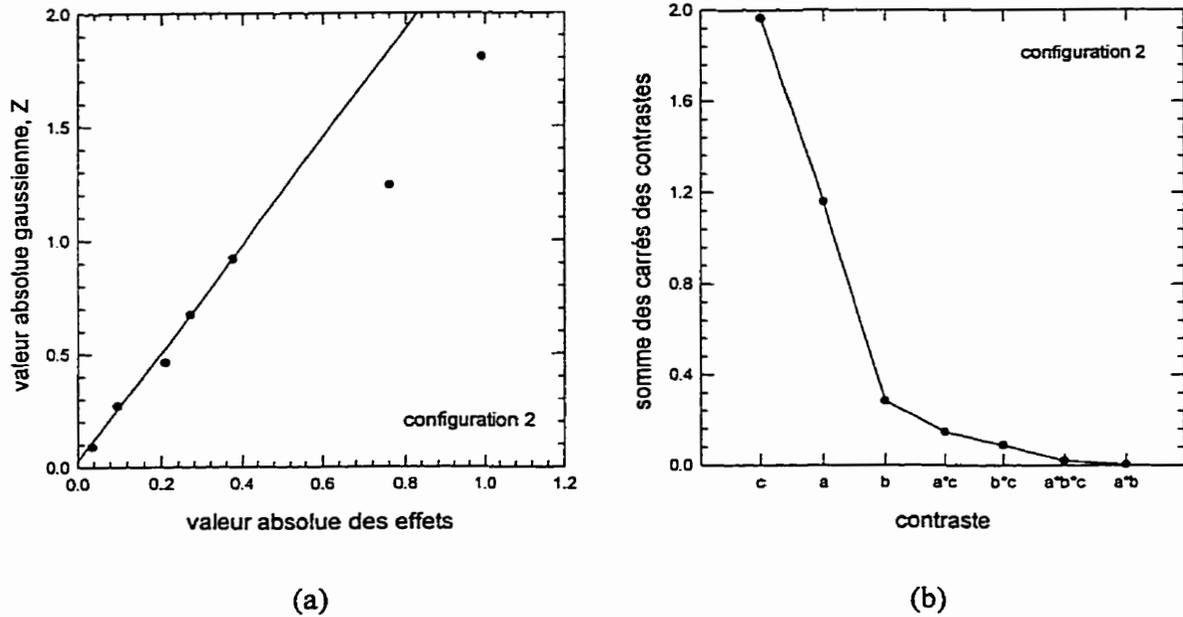


Figure E-3 : (a) graphique de Daniel, (b) diagramme d'éboulements, configuration 2

Les contrastes significatifs sont : C, A, B, A*C.

E.2.3. Configuration 3 : zone de fusion (-), zone de mélange (+)

Tableau E-6 : résultats analyse factorielle, configuration 3

contraste	C	SS(C)	dép. effet	rang	Z	abs(effet)
a	2.698	0.910	0.337	7	1.806	0.675
b	-1.544	0.298	-0.193	6	1.241	0.386
c	-0.352	0.015	-0.044	2	0.271	0.088
a*b	-0.654	0.053	-0.082	4	0.672	0.164
a*c	0.826	0.085	0.103	5	0.919	0.207
b*c	-0.172	0.004	-0.022	1	0.089	0.043
a*b*c	-0.526	0.035	-0.066	3	0.462	0.132

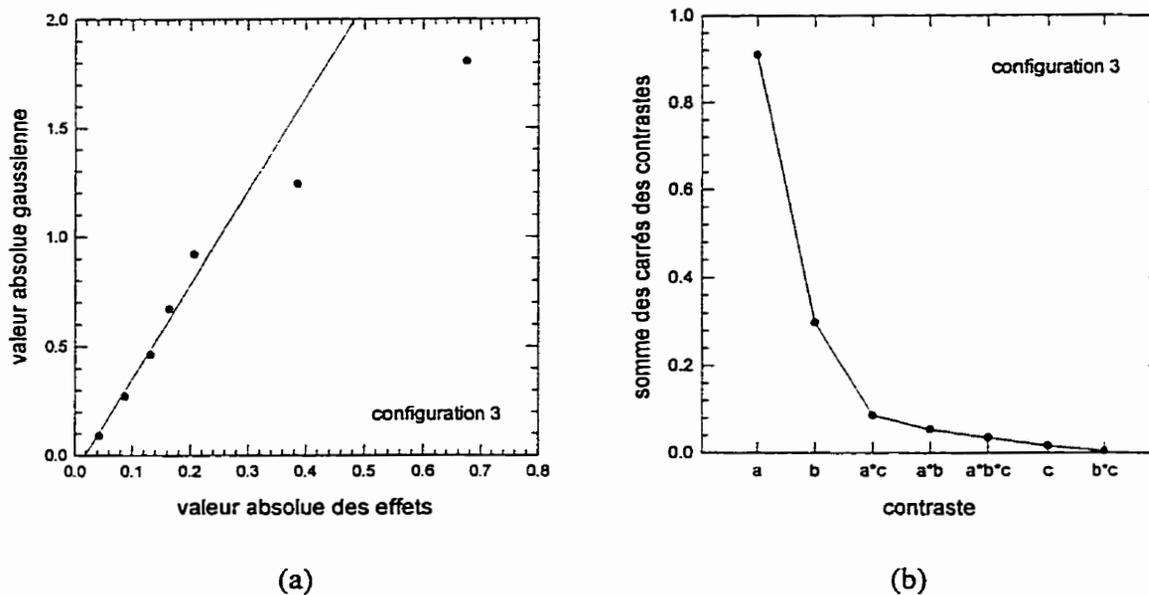


Figure E-4 : (a) graphique de Daniel, (b) diagramme d'éboulements, configuration 3

Les contrastes significatifs sont : A, B, A*C

E.2.4. Configuration 4 : zone de fusion (-), zone de mélange (-)

Tableau E-7 : résultats analyse factorielle, configuration 4

contraste	C ₁	SS(C)	dem-efet	rang	abs(efet)	abs(efet)
a	0.915	0.105	0.114	6	1.241	0.229
b	-0.187	0.004	-0.023	4	0.672	0.047
c	-1.783	0.397	-0.223	7	1.806	0.446
a*b	-0.089	0.001	-0.011	2	0.271	0.022
a*c	0.039	0.000	0.005	1	0.089	0.010
b*c	-0.567	0.040	-0.071	5	0.919	0.142
a*b*c	-0.121	0.002	-0.015	3	0.462	0.030

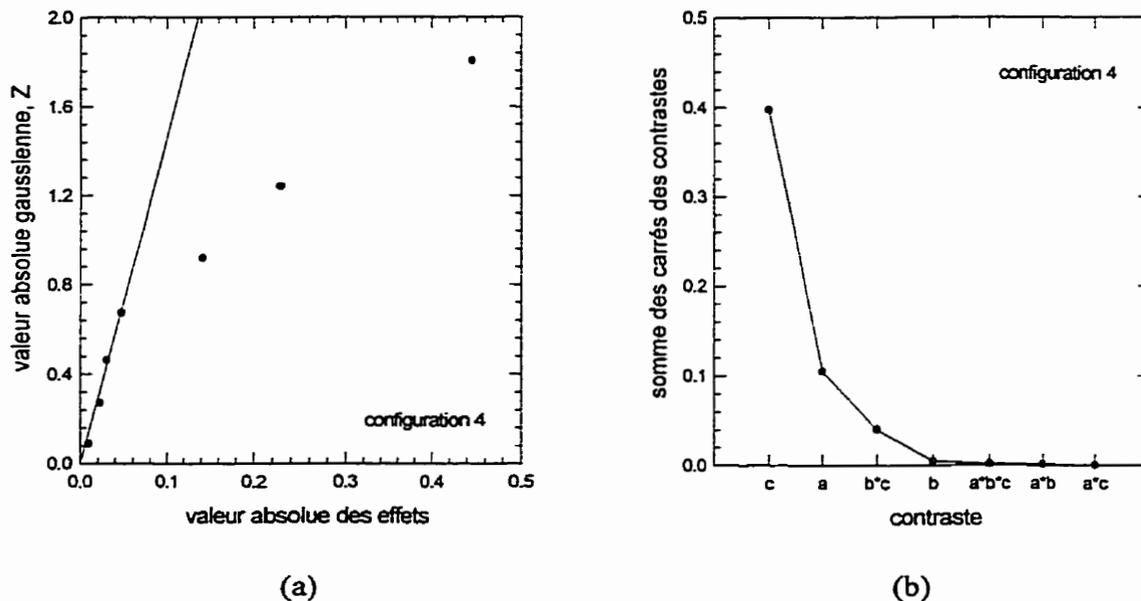


Figure E-5 : (a) graphique de Daniel, (b) diagramme d'éboulements, configuration 4

Les contrastes significatifs sont : C, A, B*C

E.3. Résultats de l'analyse factorielle des effets des conditions opératoires et de la sévérité des zones de fusion et de mélange sur le dispersion

Les variables considérées sont le débit, la vitesse de rotation des vis, la position d'alimentation et le niveau de sévérité des zones de fusion et de mélange. Ces cinq variables peuvent prendre deux valeurs différentes. Par conséquent, le plan expérimental complet comprend 32 essais.

La notation utilisée est identique à celle décrite dans le paragraphe précédent. Pour éviter de surcharger les tableaux, il est attribué une lettre à chacune des variables considérées : A=débit, B=vitesse de rotation des vis, C=position d'alimentation, D=sévérité de la zone de fusion, E=sévérité de la zone de mélange

Tableau E-10 : résultats de l'analyse factorielle effet des conditions opératoires et sévérité des zones de fusion et de mélange

contraste	C	SS(C)	dem. effet	rang	Z	abs(effet)
A	9.956	3.097	0.311	31	2.404	0.622
B	-4.428	0.613	-0.138	28	1.587	0.277
C	3.126	0.305	0.098	26	1.349	0.195
D	-1.574	0.077	-0.049	18	0.778	0.098
E	5.336	0.890	0.167	29	1.750	0.334
A*B	-1.738	0.094	-0.054	19	0.834	0.109
A*C	2.776	0.241	0.087	25	1.254	0.174
A*D	2.348	0.172	0.073	24	1.169	0.147
A*E	1.910	0.114	0.060	21	0.955	0.119
B*C	-1.808	0.102	-0.056	20	0.893	0.113
B*D	-0.584	0.011	-0.018	8	0.307	0.036
B*E	-2.050	0.131	-0.064	23	1.092	0.128
C*D	7.778	1.891	0.243	30	1.977	0.486
C*E	3.716	0.431	0.116	27	1.458	0.232
D*E	-1.180	0.044	-0.037	14	0.574	0.074
A*B*C	-1.150	0.041	-0.036	13	0.527	0.072
A*B*D	0.130	0.001	0.004	1	0.020	0.008
A*B*E	-0.244	0.002	-0.008	5	0.182	0.015
A*C*D	1.428	0.064	0.045	17	0.724	0.089
A*C*E	0.658	0.014	0.021	9	0.349	0.041
A*D*E	-2.038	0.130	-0.064	22	1.021	0.127
B*C*D	-0.712	0.016	-0.022	10	0.392	0.045
B*C*E	0.170	0.001	0.005	3	0.101	0.011
B*D*E	1.046	0.034	0.033	12	0.481	0.065
C*D*E	1.236	0.048	0.039	15	0.622	0.077
A*B*C*D	-0.238	0.002	-0.007	4	0.141	0.015
A*B*C*E	-0.296	0.003	-0.009	6	0.223	0.019
B*C*D*E	-1.002	0.031	-0.031	11	0.436	0.063
A*B*D*E	1.268	0.050	0.040	16	0.672	0.079
A*C*D*E	-0.534	0.009	-0.017	7	0.265	0.033
A*B*C*D*E	0.132	0.001	0.004	2	0.060	0.008

ANNEXE F

RESULTATS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

F.1. Résultats des tests de traction

Tableau F-1 : propriétés mécaniques en tension des échantillons chargés à 55%

concentration (%)	55
vitesse (mm/mn)	1
dimensions (mm)	12.2 3.15

nom	module (MPa)		contrainte max (MPa)		déformation max (%)	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
F1	4348.5	274.2	21.42	0.51	3.91	0.23
A6C3	4413.1	261.8	20.95	0.47	4.11	0.34
A5C3	4054.2	103.8	20.8	0.88	3.7	0.36
B2C3	4251.4	204.8	20.89	0.62	4.107	0.3
B1C3	4262.6	290.9	20.41	0.24	3.61	0.14
C1C2	4472.6	312.9	19.28	0.39	3.27	0.014

Tableau F-2 : propriétés mécaniques en tension des échantillons chargés à 30%

concentration (%)	30
vitesse (mm/mn)	5
dimensions (mm)	12.2 3.15

nom	module (MPa)		contrainte max (MPa)		déformation max (%)	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
F1	2528.1	30.46	28.1	0.66	11.11	0.72
A6C3	2809.7	102.3	27.2	0.41	11.43	1.17
A5C3	2596.4	11.2	27.73	0.23	10.81	0.79
B2C3	2742.8	172.8	27.13	0.44	10.54	0.72
B1C3	2750.1	32.4	26.23	0.19	9.92	0.61
C1C2	2945.3	182.8	25.45	0.45	8.86	0.69

concentration (%)	30
vitesse (mm/mn)	1
dimensions (mm)	12.2 3.15

nom	module (MPa)		contrainte max (MPa)		déformation max (%)	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
F1	2450.4	121.3	25.95	0.56	12.42	1.29
C1C2	2781.3	51.7	24.13	0.34	9.38	0.57

Il est intéressant de noter l'effet de la vitesse de traction sur les propriétés mécaniques en tension. Une diminution de la vitesse de traction entraîne une diminution du module élastique et de la contrainte au seuil et une augmentation de l'élongation au seuil. Ces résultats ont déjà été obtenus par Mitsubishi et al. (1985).

F.2. Résultats des tests d'impact instrumenté

F.2.1. Configuration 1

Tableau F-3 : résultats d'impact à masse tombante pour la configuration I

	charge maximum (kN)		énergie à charge max (J)		énergie totale (J)	
	moyenne	ecart type	moyenne	ecart type	moyenne	ecart type
A1	0.947	0.385	2.698	1.712	3.187	1.86
A2	1.313	0.22	3.262	1.387	3.77	1.174
A3	1.363	0.18	3.587	1.304	4.875	1.593
A4	1.303	0.142	3.993	1.063	5.233	2.368
A5	1.329	0.163	3.733	1.071	3.955	1.13
A6	1.244	0.197	3.059	0.911	3.959	1.915
B1	1.163	0.122	2.861	1.043	3.217	1.133
B2	1.132	0.163	2.986	0.798	3.225	0.857
B3	1.302	0.147	3.015	1.113	4.836	2.644
B4	1.383	0.175	3.245	0.924	3.896	1.079
B5	1.331	0.261	3.892	1.751	4.311	1.662
B6	1.344	0.132	3.743	0.729	4.104	0.833
B7	1.286	0.166	2.858	0.759	3.441	1.07
B8	1.218	0.126	2.485	0.623	2.745	0.565
C1	1.304	0.146	2.669	0.904	3.046	0.975
C2	1.25	0.086	2.687	0.504	3.083	0.454
C3	1.217	0.11	2.776	0.494	3.054	0.55
C4	1.164	0.195	2.638	0.959	2.804	0.964

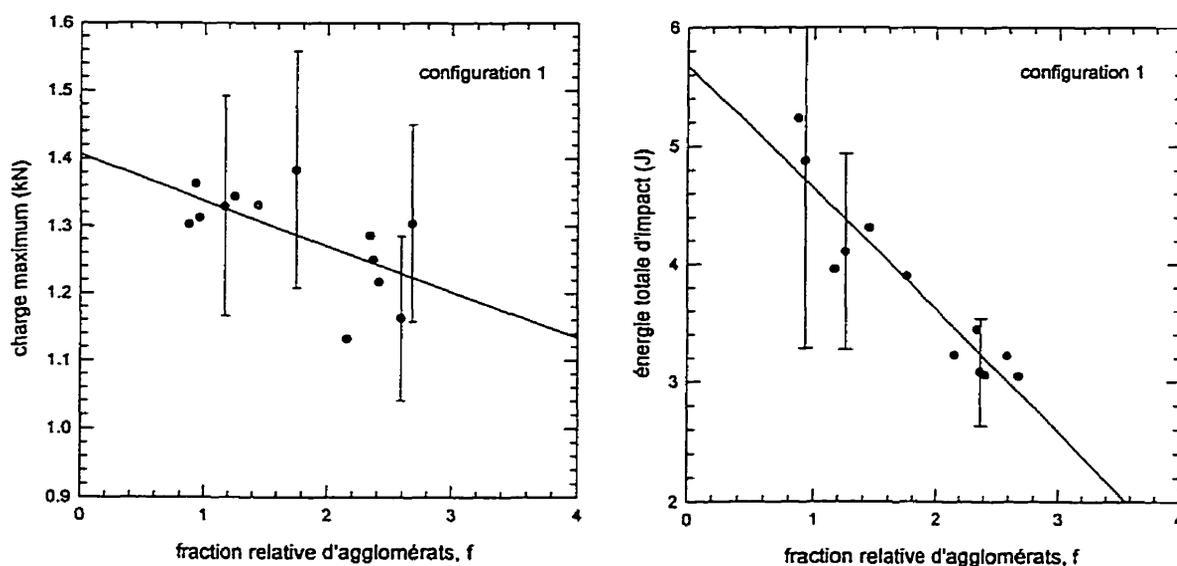


Figure F-1 : évolution de l'énergie totale d'impact et de la charge maximum en fonction de l'indice de dispersion (f)

F.2.2. Configuration 2 et PP vierge

Tableau F-4 : résultats d'impact à masse tombante pour la configuration 2

	charge maximum (kN)		énergie à charge max (J)		énergie totale (J)	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
A1-C2	1.06	0.08	2.26	0.44	2.51	0.33
A2-C2	1.05	0.08	2.26	0.48	2.59	0.37
A3-C2	1.05	0.09	2.42	0.48	2.67	0.25
B1-C2	1.03	0.04	2.12	0.24	2.38	0.15
B2-C2	1.01	0.05	2.01	0.31	2.26	0.21
B3-C2	1.03	0.04	2.27	0.18	2.55	0.26
B4-C2	1.04	0.06	2.40	0.30	2.76	0.18
C1-C2	0.98	0.04	2.01	0.44	2.24	0.25
C2-C2	1.05	0.06	2.25	0.45	2.51	0.33
PP vierge	0.91	0.05	1.12	0.16	3.23	0.54

F.2.3. Configuration 3 et FCM

Tableau F-5 : résultats d'impact à masse tombante pour la configuration 3 et FCM

	charge maximum (kN)		énergie à charge max (J)		énergie totale (J)	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
A1-C3	1.073	0.073	2.53	0.43	2.82	0.45
A2-C3	1.040	0.064	2.275	0.406	2.56	0.33
A3-C3	1.126	0.053	2.886	0.474	3.196	0.217
A4-C3	1.049	0.051	2.359	0.339	2.679	0.253
A5-C3	1.063	0.063	2.590	0.373	2.770	0.347
A6-C3	1.101	0.038	2.863	0.345	3.034	0.348
A7-C3	1.022	0.104	2.285	0.680	2.903	0.397
A8-C3	1.089	0.043	2.713	0.29	2.991	0.29
B1-C3	1.025	0.074	2.441	0.410	2.980	0.320
B2-C3	1.075	0.034	2.686	0.275	2.874	0.270
B3-C3	1.054	0.044	2.524	0.414	2.964	0.514
B4-C3	1.000	0.080	2.07	0.51	2.96	0.59
F4	1.047	0.071	2.826	0.539	3.213	0.322
F1	0.992	0.042	2.634	0.313	2.820	0.269

F.3. Résultats d'impact izod entaillé et non entaillé

Tableau F-6 : résultats d'impact izod entaillé

	force impact (J/m)		force impact (J/m)	
	moyenne	ecart type	moyenne	ecart type
F1	19.1	2.6	10.2	1
A5C3	18.5	1	8.52	1.5
B2C3	18.4	0.8	10.76	1.4
B1C3	19.4	0.7	11.2	1.6
C1C2	17.4	0.6	10.7	2.2

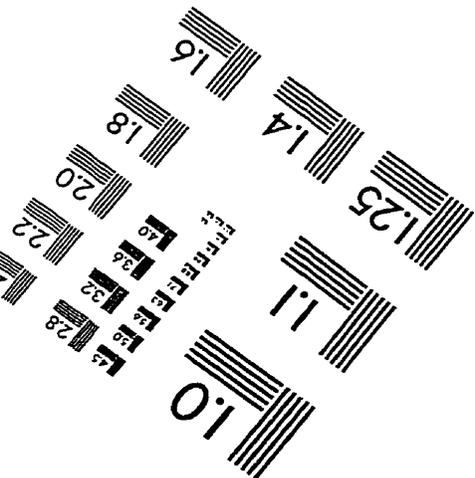
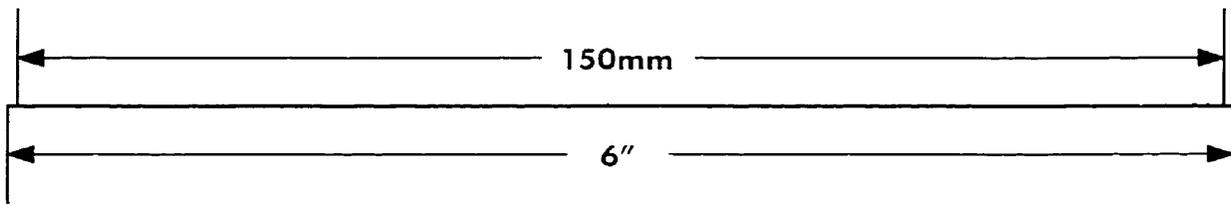
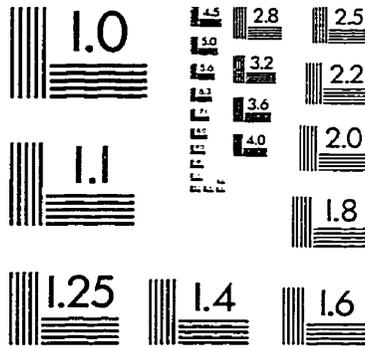
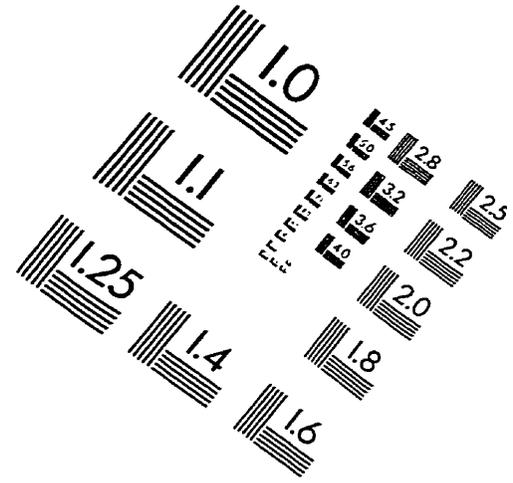
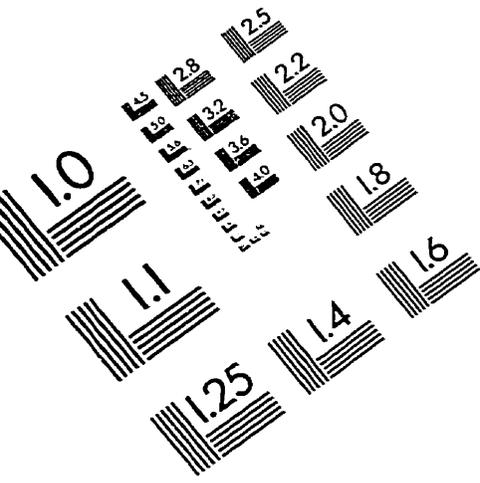
	moyenne	ecart type
PP vierge	13.4	1.9

Tableau F-7 : résultats d'impact izod non entaillé

	force impact (J/m)		force impact (J/m)	
	moyenne	ecart type	moyenne	ecart type
F1	157.2	18.6	44.5	2.7
A6C3	147.5	15.2	39	3
A5C3	136.1	13.8	37.8	2.4
B2C3	132.4	19.3	36.1	1.8
B1C3	5	14.1	34.9	2.5
C1C2	51.6	15	25.1	2.6

	moyenne	ecart type
PP vierge	765.2	48.7

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE . Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

