



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**CONCEPTION, MODELISATION ET OPTIMISATION
D'UN PROCEDE CONTINU D'ELABORATION
D'UNE DISPERSION STABILISEE DE PARTICULES
DE POLYSTYRENE DANS UN POLYETHER POLYOL**

THÈSE

présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Georges KANAAN
DEA INPL

Soutenue à huit clos le 23 Octobre 2007

Composition du jury :

<i>Président :</i>	A. DURAND	Professeur (ENSIC, Nancy)
<i>Rapporteurs :</i>	F. FENOUILLOT- RIMLINGER	Maître de Conférences (INSA, LYON)
	H.VAN DER WAL	DOW Global Technology Leader
<i>Examineurs :</i>	S. HOPPE	Chargée de Recherche (CNRS)
	F. PLA	Professeur émérite (ENSIC)
	F. VAN DAMME	DOW Analytical Scientist

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (Nancy), dans le groupe du Génie de la Réaction Chimique et plus précisément dans l'équipe Génie des Procédés de Polymérisation dirigée par le Professeur Christian FONTEIX et qui fut dirigée par le Professeur Fernand PLA mon directeur de thèse. Je le remercie pour son apport scientifique, ses conseils toujours avisés et sa grande disponibilité tout au long de ce travail.

Je remercie Sandrine HOPPE, Chargée de Recherche CNRS, pour m'avoir co-encadré. Son savoir, sa gentillesse et ses encouragements m'avaient fort impressionné. Je la remercie très sincèrement.

Cette thèse ne serait sans doute pas ce qu'elle est sans la participation du Professeur Christian FONTEIX. L'intérêt qu'il a souvent manifesté pour mes travaux, allié à sa compétence dans le domaine de la modélisation et l'optimisation m'a permis de toujours avancer.

Je remercie la société DOW Chemical, Terneuzen (Pays bas) pour le financement de ma thèse. Je remercie spécialement Monsieur Hanno VAN DER WAL mon tuteur industriel, et Monsieur Freddy VAN DAMME pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ma thèse et notamment pour la partie analytique où il a montré son savoir faire avec toute son équipe à Dow Terneuzen.

J'ai vraiment beaucoup de plaisir à associer à ce travail tous les membres du laboratoire : chercheurs, techniciens et secrétaires. Merci pour l'attention et la sympathie qu'ils m'ont témoignées au cours de ces dernières années.

Je remercie tout particulièrement les thésards sans qui la vie au labo aurait été différente : Thierry, compagnon d'armes, Christian, le mafieux roumain, Jean marie, le bras d'honneur, Jonathan, le râleur, Leticia et Paola, deux belles mexicaines, Marina, La brésilienne. Mes remerciements vont à tous pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner au laboratoire.

Enfin, au-delà des laboratoires, il y a les connaissances, les amis, la famille, qui ont tous, sans en être nécessairement conscients, joué à leur niveau un rôle important et rendu cette période fort agréable.

Résumé

Ces travaux de recherche ont porté sur la mise au point et l'optimisation d'un nouveau procédé continu d'élaboration de dispersions stabilisées de particules de polystyrène dans un polyéther polyol. L'objectif final était de parvenir à minimiser le diamètre moyen des particules et à maximiser le taux de solide dans le mélange tout en maintenant sa stabilité.

L'étude bibliographique a montré l'importance du choix du stabilisant et des paramètres opératoires du procédé dans la formation de la dispersion. Une étude préliminaire menée en réacteur fermé avec différents stabilisants a conduit à sélectionner un polyol greffé polystyrène. Une étude complète a été réalisée pour mettre au point la synthèse de ce stabilisant et la transposer à l'échelle pilote.

Le passage au procédé continu a nécessité la construction d'une unité pilote complète centrée autour d'une extrudeuse bi-vis. Après optimisation des conditions opératoires, deux paramètres influents ont été mis en évidence : le taux de stabilisant et la concentration du taux de solide. A partir d'un plan d'expériences complet, un modèle simple a été établi rendant compte de l'influence des conditions opératoires sur la qualité des dispersions. L'optimisation multicritère du procédé et l'utilisation d'outils de génie décisionnel appropriés a permis de déterminer les meilleurs compromis pour l'élaboration des dispersions.

Mots-Clefs : Dispersion de polymères, Modélisation, Optimisation multicritère, Extrusion

Abstract

This study dealt with the development and the optimization of a new continuous process for making stable dispersions of polystyrene particles in a polyether polyol. The objective was to maximize the solid mass fraction in the mixture and to minimize the mean particles diameter, by maintaining stable dispersion.

The bibliographical research showed the importance of the stabilizer and the operating conditions choices. Preliminary studies carried out in a batch reactor with different stabilizers led to select a polystyrene grafted polyol. A complete study of the synthesis of this stabilizer was carried out and transposed on a pilot scale.

For to the continuous process, a complete pilot unit was built around a twin screw extruder. Once the operating conditions were optimized, two influencing parameters were identified (rate of stabilizer and concentration of polystyrene), thus an experimental design was developed. A simple model was created in order to determine the relationships between operating conditions and dispersion's quality. The use of multicriteria optimization process allowed determining the best compromises for making stable dispersions.

Key words: Polymer dispersion, Modeling, Multicriteria optimization, Extrusion

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	1
---------------------	---

INTRODUCTION	13
---------------------	----

CHAPITRE 1 – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. MELANGES DE POLYMERES	19
2. STABILISATION DES MELANGES DE POLYMERES	26
3. MELANGES DE POLYMERES PAR EXTRUSION	29
4. MODELISATION DES PROCEDES	32
5. APPLICATIONS INDUSTRIELLES	33

CHAPITRE 2 – TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. MELANGES DE POLYMERES	39
2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	43
3. METHODES DE CARACTERISATION	52

CHAPITRE 3 – ETUDES PRELIMINAIRES DU PROCEDE

D’ELABORATION DES DISPERSIONS PS/POLYOL

1. ETUDES PRELIMINAIRES AVEC DIFFERENTS STABILISANTS	65
2. SYNTHESE D’UN NOUVEAU STABILISANT	73
3. CARACTERISATION DU NOUVEAU STABILISANT	79
4. EFFICACITE DU NOUVEAU STABILISANT	87
5. SYNTHESE DU NOUVEAU STABILISANT A L’ECHELLE PILOTE	90
6. CONCLUSION	95

CHAPITRE 4 – ETUDE DU PROCEDE D’ELABORATION EN CONTINU DES DISPERSIONS PS/POLYOL

1. COMPOSANTS UTILISES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL	99
2. CONDITIONS OPERATOIRES	102
3. ETUDES PRELIMINAIRES	109
4. PLAN D’EXPERIENCES	115
5. CONCLUSION	126

CHAPITRE 5 – MODELISATION ET OPTIMISATION MULTICRITERE DU PROCEDE CONTINU

1. METHODOLOGIE UTILISEE	129
2. RECONCILIATION DES DONNEES	130
3. MODELISATION DU PROCEDE	135
4. OPTIMISATION MULTICRITERE DU PROCEDE	150
5. CONCLUSION	162

CONCLUSION FINALE ET PERSPECTIVES	163
--	-----

BIBLIOGRAPHIE	169
----------------------	-----

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

SYMBOLES	DESIGNATION	UNITE
A	Constante	-
A'	Constante	-
a_i	Coefficient i du polynôme de second ordre	-
a_i	Constante d'étalonnage du composé i (chromatographie en phase gazeuse)	-
B	Constante	-
c	Concentration de la solution	kmol.m^{-3}
C	Constante	-
Ca	Nombre Capillaire	-
Ca_{crit}	Nombre capillaire critique	-
$C_{\text{étalon}}$	Concentration en étalon interne	kmol.m^{-3}
C_i	Concentration en composé i	kmol.m^{-3}
D_{vis}	Diamètre de vis	m
D	Coefficient de diffusion d'une particule	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d	Diamètre moyen des particules	μm
d_h	Diamètre hydrodynamique	m
d_n	Diamètre moyen en nombre des particules	m
(dn/dc)	Incrément d'indice de réfraction de la solution	$\text{kmol}^{-1}.\text{m}^3$
$(dn/dc)_{\text{copolAB}}$	Incrément d'indice de réfraction du copolymère (A, B)	$\text{kmol}^{-1}.\text{m}^3$
$(dn/dc)_{\text{monomère A}}$	Incrément d'indice de réfraction du monomère A	$\text{kmol}^{-1}.\text{m}^3$
$(dn/dc)_{\text{monomère B}}$	Incrément d'indice de réfraction du monomère B	$\text{kmol}^{-1}.\text{m}^3$

DRI_{signal}	Intensité du signal du réfractomètre différentiel	-
e_{vis}	Entraxe des vis	m
e	Résidu du polynôme de second ordre	-
E_{elast}	Energie élastique d'une particule	J.mol ⁻¹
E_{electr}	Energie électrique totale d'une particule chargée	J.mol ⁻¹
E_{neigh}	Energie de voisinage	J.mol ⁻¹
$f(X_i)$	Fonction à optimiser	-
F_α	Valeur de la fonction de Fisher-Snedecor avec un risque α	-
$f_i(x)$	Fonction à optimiser.	-
H_{vis}	Profondeur des vis	m
H'	Hauteur du cône intérieur du rhéomètre plan-plan	m
H	Epaisseur de la couche de la phase continue entourant une particule	m
h	Epaisseur de la couche de stabilisant entourant une particule	m
$\langle I_\vartheta \rangle$	Intensité moyenne mesurée à l'angle θ	-
k	Nombre d'onde	-
K	Constante	-
k_B	Constante de Boltzmann	1.39×10^{-23} J.K ⁻¹
K_{DRI}	Constante du réfractomètre différentiel	-
k_{max}	Nombre d'onde maximum	-
k_{UV}	Constante du spectrophotomètre UV	-
L_{vis}	Longueur de vis	m
L_F	Longueur du fourreau	m
\bar{M}_N	Masse molaire moyenne en nombre	g.mol ⁻¹
\bar{M}_w	Masse molaire moyenne en poids	g.mol ⁻¹

m_0	Masse d'une molécule de stabilisant	kg
MFI	Melt Flow Index	Mesuré à 200°C /5 kg/10mn
M_i	Couple exercé sur le cylindre intérieur du rhéomètre	N.m
M_o	Couple exercé sur le cylindre extérieur	N.m
m_p	Masse totale du polymère	kg
m_s	Masse totale de stabilisant	kg
m_w	Masse totale de la phase aqueuse	kg
N	Vitesse de rotation des vis	trs.min ⁻¹
n	Nombre de particules de la dispersion dans le volume V_t	-
$N(R)$	Nombre de molécules de stabilisant entourant une particule de polymère de rayon R	-
n_1	Constante	-
n_2	Constante	-
N_{ddl}	Nombre de degrés de liberté	-
p	Rapport des viscosités	-
p_{vis}	Nombre de filet d'un élément de vis	-
p	Nombre de coefficients du polynôme de second ordre	-
q'	Nombre d'expériences du modèle	-
q	Charge d'une molécule de stabilisant	C
$Q(R)$	Charge totale du stabilisant	C
Q_1	Débit massique du polystyrène (extrudeuse monovis)	g.mn ⁻¹
Q_2	Débit massique du stabilisant dilué à la sortie de la cuve 1	g.mn ⁻¹
Q_3	Débit massique du polyéther polyol à la sortie de la cuve 2	g.mn ⁻¹
$Q_{Stabilisant}$	Débit du stabilisant	g.mn ⁻¹

Q_{Te}	Débit massique total estimé	g.mn^{-1}
Q_{Tm}	Débit massique total mesuré	g.mn^{-1}
Q_{XUS}	Débit du XUS 94830	g.mn^{-1}
R^\bullet	Oligoradicaux	
r	Rayon du filament de polymère	m
R	Rayon d'une particule de la phase dispersée	m
$Ratio(R)$	Rapport des signaux UV et RI	-
R_i	Rayon intérieur du cylindre du rhéomètre	m
R_o	Rayon extérieur du cylindre du rhéomètre	m
S_e	Taux massique de solide estimé	%
$S_{\text{étalon}}$	Surface du pic de l'étalon interne en GC	m^2
S_i	Surface du pic du composé i en GC	m^2
S_m	Taux massique de solide mesuré	%
$St_{0,975}(\text{nddl})$	Valeur du critère de Student à 95%	-
T	Température	$^\circ\text{C}$
Tx_1	Taux de solide de la dispersion	%
Tx_2	Taux de XUS 94830	%
U_i	Utilité pour le critère i	-
UV_{signal}	Intensité du signal UV	-
$V(\hat{\theta})$	Matrice de variance-covariance	-
V_e	Volume d'éluion	m^3
V_o	Volume d'une particule	m^3
V_p	Volume de la particule sphérique	m^3
V_s	Volume du stabilisant	m^3

V_t	Volume d'une dispersion passant à travers une section transversale au chenal de l'extrudeuse par unité de temps	m^3
V_w	Volume de la phase aqueuse	m^3
We	Nombre de Weber	-
W_i	Poids du critère i	-
$w_{monomère A}$	Fraction massique du monomère A	%
X_1	Taux normé de stabilisant	-
X_2	Taux normé de solide	-
X_e	Taux massique en XUS 94830 estimé	%
X_i	Facteur i du polynôme de second ordre	-
X_m	Taux massique en XUS 94830 mesuré	%
$X_t X$	Matrice d'information	-
$(X_t X)^{-1}$	Matrice de dispersion	-
Y	Réponse du polynôme de second ordre	-
\hat{Z}	Valeur estimée de la grandeur Z	-

SYMBOLES GRECS

α	Constante	-
β	Constante	-
β	Paramètre ajustable qui dépend du rapport signal / bruit	-
ΔG_m	Energie libre	J.mole ⁻¹
ΔH_m	Enthalpie de mélange	J.mole ⁻¹
ΔS_m	Entropie de mélange	J.mole ⁻¹ .K ⁻¹
ε	Coefficient d'absorption de la solution	-
ε_0	Constant diélectrique du vide	C ² .N ⁻¹ .m ⁻²
$\varepsilon_{\text{copo. AB}}$	Coefficient d'absorption du copolymère AB	-
$\varepsilon_{\text{monomère A}}$	Coefficient d'absorption du monomère A	-
$\varepsilon_{\text{monomère B}}$	Coefficient d'absorption du monomère B	-
ϕ_A	Fraction volumique du polymère A	-
ϕ_B	Fraction volumique du polymère B	-
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	s ⁻¹
η	Viscosité de la phase continue	Pa.s
η_A	Viscosité du polymère A	Pa.s
η_B	Viscosité du polymère B	Pa.s
η_d	Viscosité de la phase dispersée	Pa.s
η_{eff}	Viscosité effective du mélange	Pa.s
η_m	Viscosité de la matrice	Pa.s
η_{polyol}	Viscosité du polyéther polyol	Pa.s

η_x	Viscosité du stabilisant	Pa.s
η_{xus}	Viscosité du polymère greffé XUS 94830	Pa.s
λ	Multiplicateur de Lagrange	-
λ_0	Longueur d'onde de la lumière incidente	-
μ	Rapport de viscosité de la phase dispersée et du stabilisant dilué	-
μ_{polyol}	Fraction massique du polyéther polyol	-
μ_s	Fraction massique de la phase dispersée	-
μ_w	Fractions massiques de la phase aqueuse	-
μ_x	Fraction massique du stabilisant	-
μ_{xus}	Fraction massique en XUS 94830	-
n_0	Indice de réfraction du solvant	-
θ	Angle d'observation	°
$\hat{\theta}$	Vecteur des coefficients estimés	-
θ_i	Coefficients i du polynôme de second ordre	-
r	Rayon de la phase dispersée	m
ρ_p	Densité du polymère	kg.m ⁻³
ρ_s	Densité du stabilisant	kg.m ⁻³
ρ_w	Densité de l'eau	kg.m ⁻³
σ	Tension interfaciale	N.m ⁻¹
σ_0	Tension superficielle du polymère	N.m ⁻¹
σ_i	Ecart-type de θ_i	-
σ_Z	Ecart-type estimé de la grandeur Z	-
τ	Taux de cisaillement	Pa
Ω	Vitesse angulaire	rad.s ⁻¹

ABBREVIATIONS

AIBN	2,2-azobis(2-méthylpropionitrile)
AMBN	2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile)
CPP	Copolymère polyol
DABCO	Diazobicyclooctane
DCM	Dichlorométhane
EO	Oxyde d'éthylène
EPR	Caoutchouc Ethylène-Propylène
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FP	Front de Pareto
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GPC	Chromatographie par Permeation de Gel
HEMA	Hydroxyéthylméthacrylate
HPLC	Chromatographie liquide à haute pression
I	Isoprène
IPN	Réseaux interpénétrés de polymères
MAUT	Théorie de l'utilité multi attribut
MEB	Microscopie électronique à balayage
m-TMI	m-isopropényl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate
NDM	N-Dodécyl mercaptan
PA 6,6	Polyamide 6,6
PEO	Polyéther polyol
PET	Polyéthylène téréphtalate

PO	Oxyde de propylène
PPO	Polyoxyphénylène
PS	Polystyrène
PS 640	Grade de polystyrène STYRON (fournisseur Dow Chemical)
PS 648	Grade de polystyrène STYRON (fournisseur Dow Chemical)
PS 680E	Grade de polystyrène STYRON (fournisseur Dow Chemical)
PU	Polyuréthane
RI	Réfractomètre différentiel
S	Styrène
SEC	Chromatographie par exclusion de taille
Sn ⁺⁺	Sels métalliques d'étain
TDI	Toluène diisocyanate
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet

INTRODUCTION

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le site de Recherche et de Production de la société DOW Chemical basé à Terneuzen (Pays-Bas) et l'équipe de Génie des Procédés de Polymérisation du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) de Nancy (France). Elle fait suite à la thèse de Bruno Salvador soutenue à Nancy en juillet 2004 et qui portait sur l'étude du procédé d'élaboration de copolymères de polyols (CPP) obtenus par polymérisation en dispersion de styrène et d'acrylonitrile en milieu polyol.

L'objectif de cette thèse est l'élaboration contrôlée et optimisée d'un produit intermédiaire de la synthèse de mousses renforcées de polyuréthanes (PU). Ce produit, que nous désignerons dans la suite du document sous le terme de « dispersion PS/PEO » est un mélange bi-phasique de polymères constitué :

- d'une phase continue liquide de polyéther polyol (PEO),
- et d'une phase dispersée solide de particules de polystyrène (PS).

La présence de ces particules permet d'obtenir un renforcement significatif des propriétés mécaniques finales des mousses de PU obtenues après réaction entre le PEO chargé et un isocyanate *ad hoc*.

La société Dow Benelux qui supporte cette étude est leader dans le domaine des mousses de PU renforcées et, pour maintenir son avance technologique, elle s'investit constamment dans la recherche de voies nouvelles et innovantes de production de ces matériaux allégés et isolants. Au cours de ces dernières années, deux voies principales ont été explorées pour la réalisation de ces dispersions.

- La première consiste en la synthèse et la stabilisation *in situ* de la phase dispersée dans le polyéther polyol. Cette synthèse est réalisée par polymérisation en milieu dispersé d'un ou plusieurs monomères dans la phase continue constituée par le polyol. Le milieu réactionnel est alors maintenu sous agitation modérée durant toute la durée de la synthèse. Un stabilisant, permettant d'éviter la coalescence des particules au cours de leur formation, est également formé *in situ* (à l'interface des phases continue et dispersée) par réaction entre le(s) monomère(s) et le polyéther polyol.
- La seconde voie consiste à réaliser directement, sous l'action d'une agitation mécanique induisant un taux de cisaillement relativement important, la dispersion d'un polymère à l'état fondu (ici le polystyrène) au sein du polyéther polyol. Dans ce cas, le stabilisant synthétisé par ailleurs, est ajouté dès le départ aux constituants du mélange. Son rôle est de maintenir la dispersion stable à la température à laquelle est réalisé le mélange ($T \cong 170$ °C) ainsi qu'à la température d'utilisation des mousses de PU renforcées.

La première méthode qui a fait l'objet d'une étude approfondie ayant donné lieu à la réalisation d'une thèse (B.Salvador, 2004), présente plusieurs difficultés tant au niveau du procédé d'élaboration (complexité du contrôle de la synthèse et de la stabilisation de la phase dispersée) qu'au niveau de la qualité du produit obtenu (présence de monomères résiduels dans la dispersion finale). Dans le cas de la deuxième méthode, théoriquement plus simple à mettre en œuvre au niveau procédé et permettant d'obtenir un produit final exempt de

monomère résiduel, la difficulté majeure réside dans la mise au point d'un stabilisant adapté au type de polymère à disperser. Dans ce cadre, des études réalisées il y a quelques années au sein de la société Dow Benelux avaient abouti, avec succès, à l'élaboration, par un procédé continu, de dispersions de particules **de polyéthylène** au sein de polyéther polyol, sous agitation mécanique et grâce à l'addition d'un stabilisant préalablement mis au point. La transposition de ce procédé **au polystyrène** s'était cependant avérée, dans un premier temps, un échec et avait donc été provisoirement abandonnée.

L'objectif de cette thèse est donc, après l'analyse des causes de cet échec, de poursuivre l'étude sur le polystyrène afin de parvenir à réaliser **par un procédé continu** une dispersion stable de particules de polystyrène au sein d'une phase continue de polyéther polyol.

Le présent manuscrit présentera le travail accompli dans ce cadre. Il s'articulera autour de cinq chapitres.

Dans le **premier chapitre**, sera présentée une synthèse bibliographique relative aux mélanges de polymères. Les deux procédés de fabrication (*par polymérisation ou par agitation mécanique*) y seront détaillés et comparés. L'accent sera mis plus particulièrement sur le développement par voie mécanique de la dispersion d'un polymère à l'état fondu au sein d'un milieu liquide. Enfin, dans le cadre de l'application industrielle, l'influence des caractéristiques des polyols utilisés sur la qualité des mousses de polyuréthanes renforcées sera décrite.

Le **deuxième chapitre** présentera les différents dispositifs expérimentaux conçus et utilisés au cours de cette étude ainsi que l'ensemble des techniques d'analyse ayant permis de caractériser les produits obtenus.

Le **troisième chapitre** sera consacré à la description du procédé de synthèse du stabilisant, dont la mise au point a nécessité une série d'études préliminaires à l'échelle du laboratoire. L'analyse de la structure de ce stabilisant et les relations entre celle-ci et les propriétés attendues seront ensuite détaillées. Finalement, la synthèse en réacteur pilote sera décrite en détails.

Le **quatrième chapitre** portera ensuite sur l'étude, réalisée à l'échelle pilote, du procédé de dispersion en continu du polystyrène dans le polyéther polyol au sein d'une extrudeuse bi-vis. A cette fin, une stratégie expérimentale sera alors définie pour étudier l'influence des principaux paramètres opératoires du procédé (débit d'alimentation des différents constituants, vitesse de rotation des vis, température,...) sur la taille des particules dispersées et la stabilité de la dispersion obtenue.

Le **cinquième et dernier chapitre** sera dédié au développement d'un modèle de comportement du procédé. La méthodologie appliquée pour identifier les paramètres inconnus de ce modèle sera exposée et les résultats obtenus discutés. La qualité du modèle sera alors évaluée et le modèle validé expérimentalement. Dans une deuxième étape, l'optimisation multicritère du procédé couplée à un système d'aide à la décision permettant, *in fine*, d'obtenir un produit répondant aux exigences de l'industriel, sera exposée.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1	MELANGES DE POLYMERES	19
1.1	MISCIBILITE DES MELANGES : ASPECTS THERMODYNAMIQUES	20
1.2	MORPHOLOGIE DES MELANGES IMMISCIBLES	20
2	STABILISATION DES MELANGES DE POLYMERES	26
2.1	OBJECTIFS DE LA STABILISATION	26
2.2	STABILISATION NON REACTIVE	26
2.3	DIFFERENTS TYPES DES STABILISANTS.....	27
3	MELANGES DE POLYMERES PAR EXTRUSION	29
3.1	DIFFERENTS TYPES D'EXTRUDEUSE BIVIS	29
3.2	EXTRUDEUSES COROTATIVES : TECHNIQUES ET FONCTIONNEMENT.....	31
4	MODELISATION DES PROCEDES	32
4.1	MODELES DE CONNAISSANCE.....	32
4.2	MODELE DE COMPORTEMENT.....	32
5	APPLICATIONS INDUSTRIELLES : MOUSSES DE POLYURETHANNE.....	33
5.1	MOUSSES SOUPLES DE POLYURETHANNE	33
5.2	DIFFERENTS TYPE DE POLYOLS.....	35

Après quelques généralités sur les mélanges de polymères, l'étude bibliographique sera plus particulièrement consacrée aux mélanges de polymères immiscibles et aux différents types de compatibilisants utilisés pour assurer leur stabilité. On s'intéressera notamment au cas de la stabilisation des produits étudiés dans ce travail, à savoir les dispersions de type polystyrène/polyéther polyol.

Puis, nous aborderons les procédés d'élaboration des mélanges de polymères en mettant l'accent plus particulièrement sur les procédés d'extrusion et sur leur capacité à réaliser des dispersions en continu.

Nous exposerons ensuite les différents types de modèles issus de la littérature qui permettent de décrire l'évolution de la morphologie de la phase dispersée en fonction des conditions opératoires d'élaboration des mélanges.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre portera sur la principale application industrielle des produits élaborés à partir des dispersions étudiées : la fabrication de mousses renforcées de polyuréthane. L'importance du choix du polyol sur les propriétés des mousses sera illustrée à travers deux exemples industriels.

1 MELANGES DE POLYMERES

Il existe trois voies principales (Fayt *et al.*, 1989) pour préparer de nouveaux matériaux macromoléculaires :

- La synthèse de nouveaux monomères et leur polymérisation,
- La copolymérisation d'au moins deux monomères, les propriétés des matériaux résultants dépendant alors de la structure des copolymères formés (copolymères *statistiques* ou copolymères *à blocs*)
- Le mélange de polymères *miscibles* ou *immiscibles* qui constituent des systèmes *homogènes* ou *hétérogènes* présentant des propriétés résultant de la conjugaison de celles des homopolymères qui les composent.

La recherche de nouvelles méthodes de synthèse nécessite des investissements importants pour créer de nouvelles unités de fabrication et/ou pour modifier des lignes de production existantes. Par ailleurs, la plupart des monomères ne peuvent pas être facilement copolymérisés. En revanche, le mélange de leurs homopolymères permet de développer, en un temps relativement court et pour un coût modéré, des matériaux dotés de propriétés nouvelles. La préparation des mélanges de polymères peut être conduite de différentes façons par:

- a) mélange mécanique,
- b) dissolution dans un cosolvant suivie soit d'une formation de feuille par coulée, d'une lyophilisation ou d'un séchage par atomisation,
- c) mélange de poudres fines,
- d) utilisation de monomère(s) comme solvant de l'autre composant du mélange puis polymérisation de tous les monomères (ex : synthèse du polystyrène choc),
- e) ou des méthodes utilisées dans la technologie d'élaboration des réseaux interpénétrés (IPN)

1.1 MISCIBILITE DES MELANGES : ASPECTS THERMODYNAMIQUES

Le mélange des polymères à l'état fondu est une technique largement répandue dans l'industrie. Cependant, la principale difficulté rencontrée est l'immiscibilité quasi-générale des polymères de structures chimiques différentes.

La miscibilité de deux polymères dépend de l'énergie libre de mélange :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

où ΔG_m est l'énergie libre, ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température absolue.

La condition nécessaire, mais non suffisante, pour que les composants d'un mélange soient miscibles est :

$$\Delta G_m < 0 \quad (1.2)$$

L'entropie de mélange, ΔS_m , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celle-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange ont des masses molaires élevées. L'enthalpie de mélange, ΔH_m , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre les composants du mélange sont répulsifs, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et ΔH_m est positive. En revanche, ΔH_m est négative, si des interactions favorables entre les molécules mélangées existent. Dans le cas des macromolécules, ΔS_m est généralement positive et proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔH_m soit négative ou proche de zéro.

Les mélanges miscibles ne constituent qu'une minorité des cas rencontrés. Leur intérêt principal est qu'ils permettent d'étendre la fenêtre d'utilisation des homopolymères qui les composent. On peut citer par exemple le cas du mélange formé par le couple polystyrène (PS)/polyoxyphénylène (PPO) (Ho *et al.*, 2003).

Dans la majorité des cas, les polymères sont cependant immiscibles ($\Delta H_m > 0$) et caractérisés par une structure biphasée peu stable (Oshinski *et al.*, 1992; Huang et Chang, 1997). La qualité de la dispersion d'une phase dans l'autre dépend également du procédé d'élaboration utilisé et des conditions opératoires de mise en œuvre. La majorité des mélanges de polymère sont élaborés à l'état fondu dans une extrudeuse. Le cisaillement induit par la rotation des vis permet d'obtenir, pour les polymères immiscibles, une morphologie de l'ordre du micron. Finalement, la faible adhésion entre les différentes phases et la morphologie grossière du mélange sont les causes d'une processabilité médiocre et des faibles propriétés d'usage des polymères immiscibles (Jo *et al.*, 1996).

1.2 MORPHOLOGIE DES MELANGES IMMISCIBLES

Aspects généraux

Considérons le mélange de deux polymères A et B immiscibles. L'un des deux composants se retrouve dispersé dans l'autre sous l'action d'un mélange intense. Les morphologies de base que l'on peut obtenir sont :

- le type émulsion : le polymère A est dispersé sous forme de petites gouttes dans le polymère B formant la phase continue appelée matrice.
- le type lamellaire : le polymère A se trouve dispersé sous forme de feuilletts dans la matrice constituée par le polymère B.
- le type co-continu : les deux phases A et B sont interpénétrées.

L'expression (1.3) proposée par Jordhamo *et al.* (1986) peut être utilisée afin de déterminer les conditions d'obtention d'une morphologie co-continue :

$$\frac{\eta_A \times \phi_B}{\eta_B \phi_A} \approx 1 \quad (1.3)$$

avec ϕ_A et ϕ_B : fractions volumiques des polymères A et B,
 η_A et η_B : viscosités des polymères A et B.

Lorsque l'on s'écarte de cette condition, le composant le moins visqueux forme alors la matrice du mélange et le plus visqueux se retrouve dispersé sous forme de feuilletts ou de petites gouttes.

Développement de la morphologie de type émulsion

La morphologie finale de type émulsion résulte d'un équilibre entre la rupture et la coalescence des gouttelettes de la phase dispersée.

A/ Rupture des gouttes

Lors du mélange de deux polymères, les domaines de la phase dispersée sont déformés sous l'action des forces visqueuses ou viscoélastiques exercées par la matrice. Cette déformation s'accompagne d'une augmentation de la surface de contact entre les deux phases, que la tension de surface tend alors à minimiser, en ramenant les domaines dispersés à une forme sphérique (si leur taille et les conditions locales de l'écoulement le permettent). Dans le cas d'une goutte sphérique, la condition de déformation s'écrit sous la forme du nombre adimensionnel dit **nombre Capillaire** et noté Ca (1.4).

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\frac{\sigma}{r}} \quad (1.4)$$

avec η_m : viscosité de la matrice (Pa.s),
 r : rayon de la particule de phase dispersée (m),
 σ : tension interfaciale entre les constituants du mélange (N.m⁻¹),
 $\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s⁻¹).

Le nombre capillaire exprime le rapport entre les contraintes exercées sur la surface de la goutte par l'écoulement de la matrice ($\eta_m \dot{\gamma}$) et la contrainte interfaciale, σ/r . La formation des gouttelettes dépend de la valeur de ce rapport.

Considérons un mélange de polymères immiscibles non comptabilisés pour lequel la morphologie est de type émulsion.

Au début de l'étape de mélange, la taille des inclusions est importante ce qui conduit à des nombres capillaires très élevés ($Ca \gg 1$). Les forces interfaciales sont alors négligeables devant les forces de cisaillement et la phase dispersée est déformée de façon affine par rapport au champ de déformation induit par la matrice (on parle alors de mélange distributif).

Lorsque la taille de la phase dispersée est suffisamment réduite, le nombre capillaire diminue et les forces interfaciales deviennent importantes. Les perturbations à l'interface grandissent et l'on observe alors des phénomènes de rupture de la phase dispersée (on parle alors mélange dispersif). Ce type de rupture dite par « instabilités de Rayleigh » est schématisé dans la figure 1.1. La valeur du nombre capillaire pour laquelle ce phénomène se produit est dénommée Ca_{crit} .

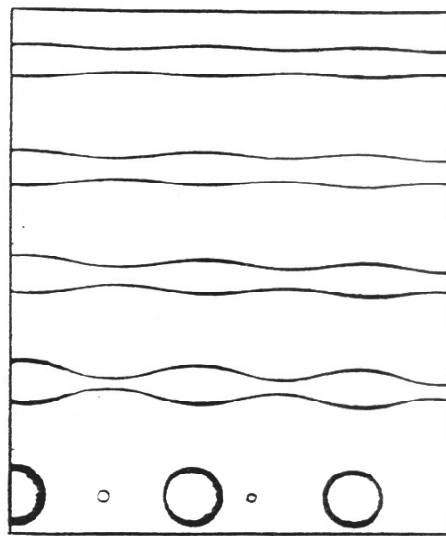


Figure 1.1. Formation de gouttelettes par instabilités de Rayleigh

En résumé :

- Lorsque $Ca > Ca_{crit}$, les forces visqueuses sont plus importantes que les forces de cohésion de la phase dispersée. La goutte est instable et se déforme. Elle finit par se rompre en gouttelettes lorsque l'on atteint une valeur proche de Ca_{crit} .
- Lorsque $Ca < Ca_{crit}$, la goutte ne se déforme que faiblement, les forces interfaciales compensant la contrainte de cisaillement. Un état stabilisé est atteint par la goutte.

Le **rapport des viscosités**, noté p et défini par la relation (1.5), se révèle être un élément déterminant lors du mécanisme de déformation et de rupture de la goutte.

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (1.5)$$

avec η_m : viscosité de la matrice,

η_d : viscosité de la phase dispersée.

Grace (1982) fut l'un des premiers à donner son importance à ce rapport de viscosités lors des travaux expérimentaux qu'il effectua sur la déformation des gouttes par effet dispersif en représentant Ca_{crit} en fonction de p pour différents types d'écoulements.

Dans une étude sur une série de mélanges de polyamide 6,6 (PA 6,6)/caoutchouc éthylène-propylène (EPR) et polyéthylène téréphtalate (PET)/EPR mis en œuvre dans une extrudeuse bivis, Wu (1987) a établi une courbe maîtresse (équation 1.6) reliant le nombre de Weber, noté We , au rapport de viscosité. On notera que ce nombre adimensionnel est une variante du nombre capillaire où d_n , le diamètre moyen en nombre de particules dispersées, remplace le rayon r . C'est pourquoi le nombre de Weber est très souvent appelé également nombre capillaire.

$$We = \frac{\eta_m \dot{\gamma} d_n}{\sigma} = 4p^k \quad (1.6)$$

avec $k = 0,84$ si $p > 1$ et $k = -0,84$ si $p < 1$

Cette relation montre que la taille moyenne des particules dispersées diminue si la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$, augmente ou si la tension interfaciale, σ , diminue. En outre, lorsque p est proche de 1, la taille de la particule est la plus faible. C'est pourquoi, dans le cas de morphologies de type émulsion, l'évolution du diamètre moyen de la dispersion en fonction de p est une courbe en «V», avec un minimum pour $p = 1$. Citons également les travaux de Favis (1987) qui étudia l'importance du rapport des viscosités p sur la morphologie finale d'un mélange.

B/ Coalescence

Des études théoriques et expérimentales de la coalescence au sein des mélanges de polymères ont été effectuées dans des conditions similaires à celles des étapes de transformation et de mise en forme. Deux cas ont été examinés :

- la coalescence en régime statique où le matériau est soumis à un recuit en l'absence de contrainte extérieure,
- la coalescence en régime dynamique où le mélange est soumis à des taux de cisaillement contrôlés.

Dans les deux cas, les auteurs ont étudié l'évolution du diamètre moyen et de la distribution des diamètres de particules de la phase dispersée, en fonction du temps. En régime statique, en plus de la coalescence, un second processus de grossissement des particules de phase dispersée correspondant au mécanisme de mûrissement d'Ostwald (migration des macromolécules des petites particules vers les plus grosses) a été envisagé (Li *et al.*, 1997 ; Jeon et Kim, 1998).

Le processus de coalescence entre deux gouttes, schématisé dans la figure 1.2, peut être divisé en quatre étapes d'après Chesters (1991) et Roland (1984):

1. Approche des gouttes.
2. Déformation des gouttes provoquant l'évacuation, selon un processus de drainage, de la phase continue piégée entre celles-ci. L'épaisseur du film diminue alors fortement.
3. Rupture du film interfacial séparant les deux gouttes.
4. Coalescence des deux particules.

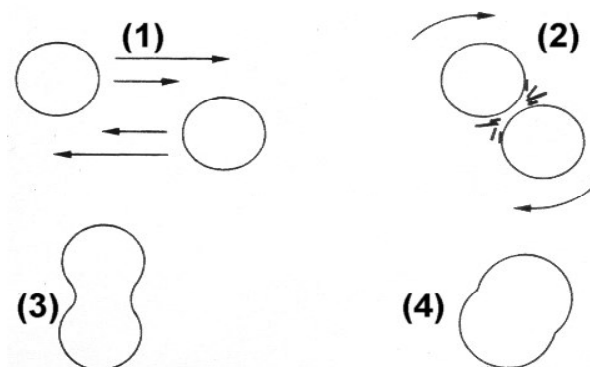


Figure 1.2. Description du mécanisme de coalescence d'après Fortelny et Zivny (1995)

Développement de la morphologie pendant la mise en oeuvre

Plusieurs études expérimentales effectuées en utilisant un malaxeur et une extrudeuse ont montré de manière concluante que la plus grande partie de la réduction de la taille des domaines de la phase dispersée avait lieu pour des temps relativement courts de malaxage, pendant l'étape de fusion ou de ramollissement des polymères (Sundararaj *et al.*, 1992 ; Scott et Macosko, 1994 ; Machado *et al.*, 1999).

En se basant sur des travaux portant sur l'évolution de la morphologie de mélanges de polystyrène et de polyamide 6 amorphe réalisés à l'aide d'un mélangeur interne, Scott et Macosko (1994) proposent de décrire le développement morphologique du mélange de deux polymères immiscibles en plusieurs étapes illustrées dans la figure 1.3.

1. Les granulés de la phase dispersée sont initialement étirés et déformés sous la forme de feuillets ou rubans sur les parois chaudes du malaxeur, par l'action des pales en rotation.
2. Sous l'effet des forces interfaciales, ces rubans deviennent instables et des trous, que vient remplir la matrice, se forment en leur sein.
3. Lorsque la concentration des trous ainsi que leur taille deviennent importantes, une structure fragile en lacets se met en place.

4. La structure se brise et donne naissance à de petites particules de formes irrégulières, d'un diamètre équivalent à la phase dispersée de la morphologie finale.
5. Sous l'effet combiné des forces de cisaillement et de la tension interfaciale, ces particules de forme irrégulière donnent naissance à des filaments puis à des particules sphériques.

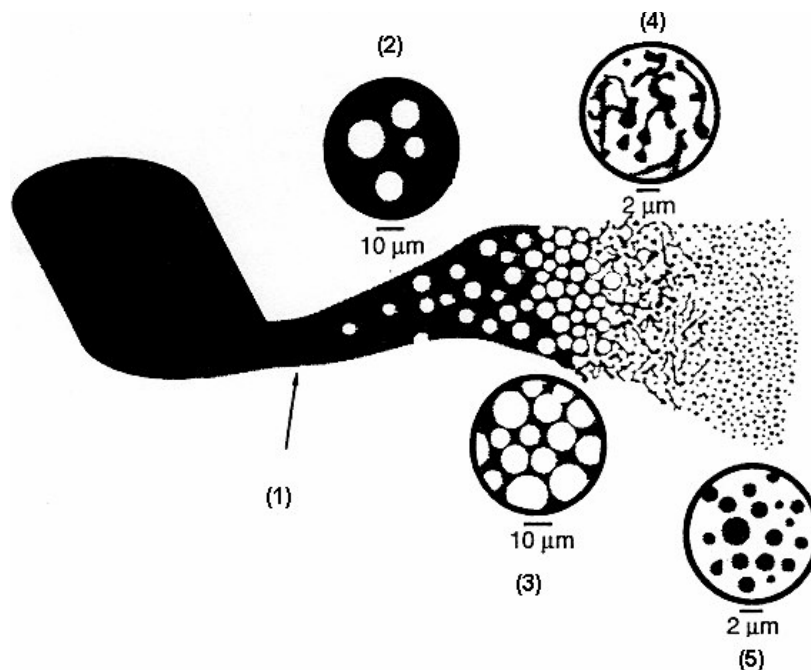


Figure 1.3. Représentation schématique du développement de la morphologie d'un mélange de polymères immiscibles non comptabilisés selon Scott et Macosko (1994)

Les auteurs concluent en mettant en avant l'importance de l'étape de fusion et la rapidité avec laquelle la morphologie est établie (2 à 3 minutes).

Lors de l'étude de ces mêmes mélanges en extrudeuse bivio, Sundararaj *et al.* (1992) identifient les mêmes mécanismes. Le profil de vis utilisé comporte deux zones de malaxage. Les auteurs montrent que la majorité des changements intervient dans la première de ces zones où s'effectue le ramollissement des polymères. La seconde zone a essentiellement pour rôle l'élongation de la phase dispersée qui se rompra pour donner de plus petites particules. La présence de très fines particules est observée dès le début de la vis et les auteurs attribuent ce fait à la rupture de très fins ligaments créés par la coalescence des trous dans les feuillets de phase dispersée.

2 STABILISATION DES MELANGES DE POLYMERES

2.1 OBJECTIFS DE LA STABILISATION

Pour améliorer les performances des mélanges immiscibles, une compatibilisation est souvent nécessaire. Le rôle d'un compatibilisant est semblable à celui d'un émulsifiant dans les technologies d'émulsion ; la migration du compatibilisant à l'interface permet :

- 1) la réduction de la tension interfaciale facilitant ainsi le degré de dispersion d'une phase dans l'autre,
- 2) l'augmentation de l'adhésion entre les phases à l'état solide et par conséquent l'amélioration des propriétés mécaniques des mélanges obtenus.
- 3) l'empêchement de la coalescence de la phase dispersée, ce qui permet de stabiliser la morphologie vis à vis des fortes contraintes et tensions engendrées par le procédé.

A cette fin, plusieurs stratégies sont envisageables et on distingue plus particulièrement deux types de méthodes (Aji et Utracki, 1996) :

- Méthodes non réactives :

- par ajout d'une petite quantité d'un troisième composant miscible avec chacune des deux phases. On parle alors de co-solvant,
- par addition d'un copolymère présentant des propriétés amphiphiles (une partie étant miscible avec l'un des deux polymères et l'autre partie, avec le second polymère), il s'agit très souvent de copolymères à blocs et de polymères greffés.

- Méthodes réactives :

L'agent à l'interface est produit *in situ*, en utilisant des polymères susceptibles de réagir entre eux ou en introduisant un troisième composant possédant des groupements fonctionnels appropriés.

La première méthode affecte principalement la tension interfaciale ce qui a pour conséquence une diminution de la taille des particules de la phase dispersée et une meilleure adhésion entre les phases. Cependant, l'expérience montre qu'elle a moins d'effet sur la stabilisation de la morphologie du mélange. La seconde méthode engendre une interface épaisse et stable sous fortes contraintes.

2.2 STABILISATION NON REACTIVE

La stabilisation non réactive de deux polymères immiscibles se fait par l'ajout d'un copolymère ce qui permet de réduire la tension interfaciale et, par conséquent, la taille de la phase dispersée.

Effets sur la tension interfaciale

Les travaux théoriques de Noolandi et Hong (1982, 1984) ont consisté à modéliser le comportement d'un copolymère lorsqu'il est mis en présence d'un mélange de polymères immiscibles. Ils ont montré, d'une part, que le copolymère vient se localiser préférentiellement à l'interface et qu'il diminue la tension interfaciale, ce qui est favorable au

mélange. D'autre part, l'épaisseur de l'interface augmente de manière exponentielle avec la masse molaire du copolymère. En conclusion, pour un système donné de polymères, la réduction de la tension interfaciale ne dépend que de la masse molaire du copolymère et de sa concentration dans le mélange.

Le schéma de compatibilisation présenté dans la figure 1.4, illustre la compatibilisation non réactive au moyen d'un copolymère à blocs. Ce dernier s'intercale à l'interface avec chacun de ses blocs placés dans la phase avec laquelle il a le plus d'affinités.

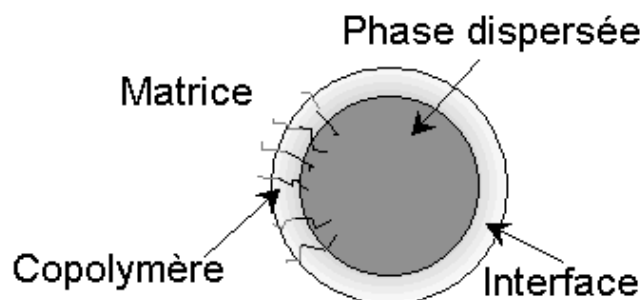


Figure 1.4. Schéma de compatibilisation non réactive

Effets sur la taille de la phase dispersée

La taille de la phase dispersée dépend directement de la tension interfaciale. En venant se placer à l'interface, le copolymère diminue la tension interfaciale, et par conséquent diminue également la taille de la phase dispersée. De plus, comme le copolymère forme une couche autour des gouttes de la phase dispersée, la mobilité de l'interface est gênée ce qui rend la coalescence difficile. Si deux gouttes parviennent tout de même à s'approcher, des molécules de la matrice vont rester effectivement piégées dans les chaînes de copolymère orientées vers la matrice. Le drainage de la matrice est ralenti et la coalescence inhibée.

2.3 DIFFERENTS TYPES DES STABILISANTS

Napper (1977) a remarqué que la meilleure façon d'obtenir un mélange stabilisé de deux polymères immiscibles est de produire les particules en présence d'un stabilisant préformé. Le stabilisant peut aussi être produit *in situ* par le greffage d'un précurseur convenable sur le polymère.

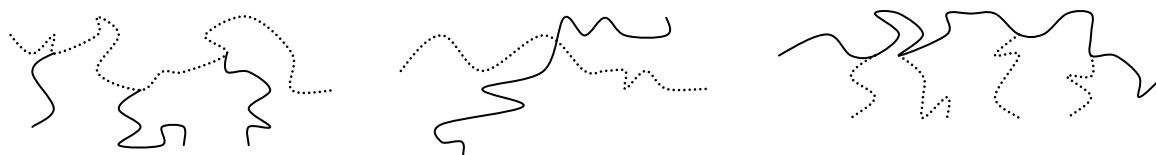


Figure 1.5.a: Différents types de stabilisants : copolymères greffés
(..... chaîne soluble, — chaîne insoluble).



Figure 1.5.b: Différents types de stabilisants : copolymères à blocs
(..... chaîne soluble, — chaîne insoluble).

Les stabilisants qui fournissent la meilleure stabilité sont les polymères à blocs ou copolymères greffés. En effet, les stabilisants les plus efficaces sont constitués de deux parties. La première doit être soluble dans la phase continue alors que la seconde doit être insoluble dans la phase continue et avoir une composition similaire à celle du polymère de la phase dispersée. Les différents types des stabilisants qui possèdent ces caractères ont été décrits par Barret (1975) et sont représentées dans la figure 1.5 (a : copolymères greffés ; b : copolymères à blocs).

Les copolymères greffés sont produits en utilisant un précurseur sensible aux réactions de transferts ou possédant un groupe copolymérisable. Dans le premier cas, les radicaux issus de la décomposition de l'initiateur peuvent arracher un hydrogène de la chaîne du précurseur, amorçant ainsi la polymérisation de la chaîne à greffer. Ce type de précurseurs sont appelés les "transurfs" (Guyot, 1999 ; Guyot *et al.*, 1999). Dans le second cas (présence, par exemple, d'un groupe maléique, vinylique ou méthacrylique,...), les précurseurs sont des macromonomères qui peuvent copolymériser avec les monomères et sont alors appelés "surfmers."

La masse molaire de la partie du stabilisant soluble dans la phase continue est un paramètre important, car elle détermine la densité de greffage à la surface des particules. La couverture minimale de celle-ci est réalisée par des chaînes disposées comme des "champignons" adjacents (*cf.* figure 1.6.a). La densité du greffage peut être augmentée avec une configuration de type "brush" (*cf.* figure 1.6.b), une région plus épaisse de concentration constante est obtenue (de Gennes , 1987).

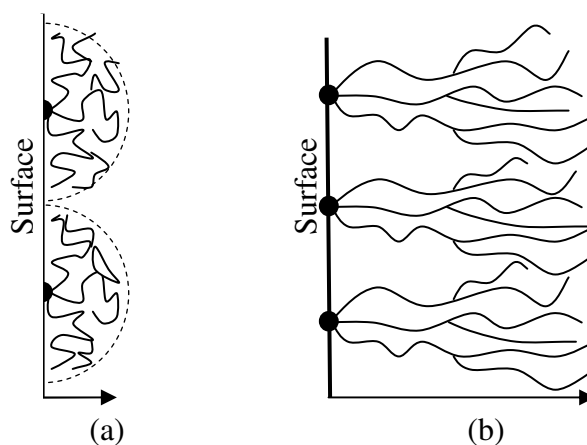


Figure 1.6 : Deux types desurfaces greffées :

- a) conformation de type "mushroom" ou champignon à faible densité de greffage
- b) conformation de type "brush" ou peigne à forte densité de greffage

3 MELANGE DE POLYMERES PAR EXTRUSION

3.1 DIFFERENTS TYPES D'EXTRUDEUSE BIVIS

La plupart des mélanges de polymères immiscibles sont réalisés à l'aide d'extrudeuses monovis ou bivis, d'une part, ou de malaxeurs, d'autre part. L'extrudeuse monovis est utilisée pour la transformation en continu de polymères. Cependant, les extrudeuses bivis, en raison de leur souplesse d'utilisation et de leur capacité de production, sont utilisées de plus en plus pour mélanger des polymères immiscibles.

Une extrudeuse bivis est constituée de deux vis, généralement parallèles, tournant à l'intérieur d'un fourreau dont la section est en forme d'un huit. Deux critères principaux permettent de classer les différents systèmes bivis :

1. **le sens de rotation** : les vis sont dites corotatives si elles tournent dans le même sens (appareils apparus vers 1880) et contrarotatives si elles tournent en sens inverse l'une de l'autre (technologie datant de 1935). Ceci a une grande importance sur les conditions d'écoulement,
2. **l'interpénétration** : les vis sont dites interpénétrées lorsque le filet de l'une d'elles pénètre plus ou moins profondément dans le chenal de la vis voisine. On parle alors de vis partiellement ou totalement interpénétrées. Dans le cas contraire, on aura affaire à des vis tangentes ou non interpénétrées.

En fonction de l'application recherchée, on va donc choisir tel ou tel type d'extrudeuse bivis. Par exemple, les systèmes contrarotatifs interpénétrés sont très utilisés pour l'extrusion de compounds PVC (réalisation de tubes ou de profilés), alors que les systèmes corotatifs interpénétrés sont plutôt recherchés pour des applications de compoundage, de dispersion de charges ou de modifications chimiques. Les systèmes non interpénétrés sont plus rares. Ils sont le plus souvent employés pour des opérations de mélangeage, le développement de réactions chimiques ou la dévolatilisation (extraction des substances volatiles). De manière générale, on peut indiquer que l'extrusion bivis a connu des développements importants dans tous les cas où, en raison de fonctionnalités que n'autorise pas l'extrusion monovis, elle a permis de passer d'un système de production de type batch à un système de type continu, plus performant d'un point de vue économique.

Suivant le type d'extrudeuse, les propriétés géométriques des chenaux de vis et donc les caractéristiques d'écoulement sont différentes. Selon le degré d'interpénétration des vis, le passage d'une vis à l'autre dans la zone d'interpénétration est plus ou moins ouvert et aisé. Pour des vis contrarotatives figure 1.7 (a), ce passage est très limité. Le polymère occupe sur chacune des vis un espace en forme de C, au sein duquel il recircule, avec très peu d'échanges avec les chambres en C voisines. La matière progresse de l'amont vers l'aval grâce à la rotation des vis, qui jouent ici le rôle de pompes volumétriques. Pour des vis corotatives autonettoyantes à deux filets figure 1.7 (b), ce passage est au contraire très ouvert et la matière passe très facilement d'une vis sur l'autre, en suivant une trajectoire hélicoïdale en forme de huit. On a ici un écoulement de type « chenal continu », très semblable à celui que l'on pourrait observer sur une extrudeuse monovis

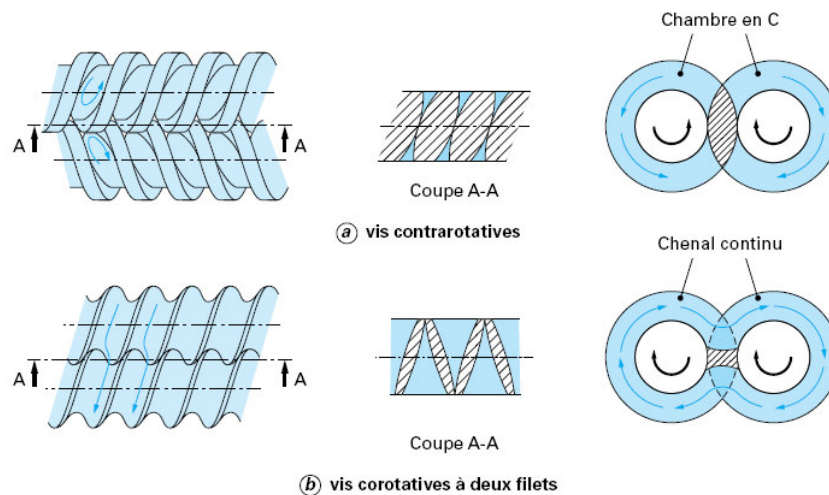


Figure 1.7. Géométrie et mode d'écoulement pour deux types de vis (Vergnes et Chapet, 2001)

Pour favoriser le mélange ou la dispersion, on incorpore très souvent dans le profil de vis des éléments particuliers tels que :

- des éléments malaxeurs,
- des contre-filets (éléments à pas inverse, dont les flancs sont percés ou non d'ouvertures axiales),
- des disques mélangeurs (sortes de roues dentées, destinées à séparer et recombinaer les flux de matière).

Le tableau 1.1 propose une comparaison des caractéristiques fonctionnelles des principaux types d'extrudeuses bivia.

Caractéristique	Type d'extrudeuse		
	Corotative interpénétrée	Contrarotative interpénétrée	Contrarotative tangente
Débits	++	+	++
Convoyage	0	++	-
Vitesse de rotation	++	0	++
Capacité de pompages	0	++	-
Caractère autonettoyant	++	+	-
Largeur de distribution de temps de séjour	0	++	0
Mélange distributif	++	+	++
Mélange dispersif	++	0	-

++ : très bon, + : bon, 0 : moyen, - : faible.

Tableau 1.1. Principales caractéristiques fonctionnelles des extrudeuses bivia (Rauwendaal, 1986)

3.2 EXTRUDEUSES COROTATIVES : TECHNIQUES ET FONCTIONNEMENT

D'après le tableau 1.1, les extrudeuses bivia corotatives interpénétrées permettent d'obtenir les meilleurs mélanges dispersifs et distributifs.

Grâce aux fourreaux segmentés et aux configurations multiples des profils de vis, différentes étapes dans la transformation des matériaux peuvent être réalisées en différentes zones successives de l'extrudeuse. Le taux de cisaillement, le taux de remplissage, le temps de séjour et la température dans chacune de ces zones peuvent être modifiés en changeant l'ordre et/ou le type d'éléments de vis (de transport ou de malaxage) et en utilisant des systèmes de chauffage indépendants.

Profil des vis

À l'intérieur du réacteur autonettoyant que constitue l'extrudeuse bivia corotative, la matière déplacée par les vis peut subir une ou plusieurs des actions résumées ci-dessous :

- alimentation
- convoyage
- fusion
- mise en pression
- refroidissement
- mélange dispersif
- mise en dépression ou dégazage
- chauffage (jusqu'à 400 °C)
- mélange distributif
- cisaillement de liquides et de solides
- pressage et extraction de liquides
- mise en forme à travers une filière

Le profil de chaque zone est alors choisi selon les fonctions recherchées et, donc, le profil de vis complet varie selon la matière à extruder et l'objectif recherché.

Pour caractériser la zone de fusion d'une extrudeuse, il est nécessaire de choisir un profil de vis impliquant une vitesse de fusion lente. En effet, dans les conditions d'extrusion, le temps de fusion est de l'ordre de la minute et la fusion est localisée sur une faible longueur de vis correspondant généralement à l'emplacement d'un élément de mélange (Sun et al. 1996 ; Todd, 1993). Il est cependant possible de retarder le processus de fusion si le profil est essentiellement composé d'éléments de transport. Lim et White (1993) ont étudié la fusion et la morphologie d'un mélange de PE et de PA6 dans une extrudeuse pour différents profils.

Température et vitesse de rotation

La vitesse de rotation joue un rôle capital dans la détermination du temps de séjour dans l'extrudeuse ainsi que du taux de cisaillement. Cependant, ce n'est pas la seule condition opératoire qui influence ces deux paramètres puisque le profil de vis modifie aussi sur le temps de séjour dans l'extrudeuse. Par exemple, la présence de pas inverse ou d'éléments de mélanges l'augmente

4 MODELISATION DES PROCÉDES

L'objectif de la modélisation est de prédire l'évolution des propriétés du produit final en fonction des conditions opératoires dans le domaine étudié. D'une manière générale, deux familles de modèles sont susceptibles d'être utilisées : les modèles de connaissances et les modèles de comportement. Les modèles de connaissances impliquent l'établissement de relations implicites entre les paramètres du procédé et les propriétés que l'on cherche à modéliser. En l'absence de relations entre ces paramètres et les propriétés, on peut recourir à des modèles dits de comportement.

4.1 MODELES DE CONNAISSANCE

Comme mentionné précédemment, les modèles de connaissances nécessitent d'établir des relations implicites entre les paramètres opératoires du procédé et les propriétés que l'on cherche à modéliser. De nombreux auteurs ont étudiés le mélange de deux polymères immiscibles mais peu se sont intéressés au mélange de polymères présentant une grande différence de viscosité. On peut cependant citer Xi *et al.* (2006) qui ont cherché à modéliser l'évolution des tailles de particules d'une phase dispersée au sein d'une phase continue en se basant sur les travaux précédents de Wu *et al.* (1987). Ces auteurs ont établis des relations entre le taux de cisaillement, la tension interfaciale, la viscosité et le diamètre moyen des particules de la phase dispersée. Cependant leurs résultats sont difficilement applicables aux cas des dispersions PS/PEO étudiées ici car ces relations ne sont valides que pour des dispersions diluées, (taux massique de phase dispersée ne dépassant pas 15 % de la masse totale du mélange).

D'autres auteurs, tels que Princin et Kiss (1982, 1984, 1985, 1988) ont réalisé un travail très important sur la rhéologie des mousses et des émulsions avec des concentrations élevées en phase dispersée. Ces auteurs se sont intéressés au rapport entre, d'une part, l'élasticité et le taux de cisaillement et, d'autre part, l'homogénéité et la taille moyenne des particules de la phase dispersée. L'ensemble de leurs travaux ont été réalisés pour des taux de phase dispersée supérieurs à 74 % de la masse totale du mélange.

Enfin, les équipes de recherche de la société DOW ont développé également deux modèles de connaissances qui ont été validés pour les émulsions de polyéthylène dans de l'eau en présence d'un surfactant. Le premier est un modèle dit rhéologique, le second est un modèle dit énergétique. Ces deux modèles ont été appliqués aux dispersions PS/PEO dans le cadre de notre travail. Ils seront décrits en détails dans le chapitre 5.

4.2 MODELE DE COMPORTEMENT

En l'absence de relations implicites entre les paramètres du procédé et les propriétés du produit final, il est possible d'utiliser des modèles plus simples tels que les modèles de comportement. Les plus utilisés sont les réseaux de neurones et les polynômes du second ordre.

5 APPLICATIONS INDUSTRIELLES: MOUSSES DE POLYURETHANNE

Les dispersions étudiées dans ce travail (dispersions de type polystyrène/polyéther polyol) sont des produits semi-finis qui servent principalement à la fabrication de mousses souples de polyuréthane. Après avoir présenté rapidement la chimie des polyuréthanes et le principe de formation des mousses, nous montrerons, à travers quelques exemples, l'influence des composants utilisés, et notamment du polyol, sur les caractéristiques finales des mousses.

5.1 MOUSSES SOUPLES DE POLYURETHANNE

Les mousses souples de PU sont des produits très largement utilisés dans l'industrie de l'ameublement et de l'automobile. Leur intérêt réside dans les facteurs suivants :

- faible masse volumique ;
- confort et souplesse ;
- bon rapport caractéristiques mécaniques / masse ;
- possibilité d'obtenir des formes moulées complexes.

Formation des mousses

Les polyuréthanes résultent de la réaction chimique d'un polyisocyanate avec des groupements ayant un hydrogène mobile, principalement des groupements hydroxyle. La figure 1.8 donne un exemple de PU réticulé obtenu par réaction entre un toluène diisocyanate (TDI) et un triol issu de la glycérine.

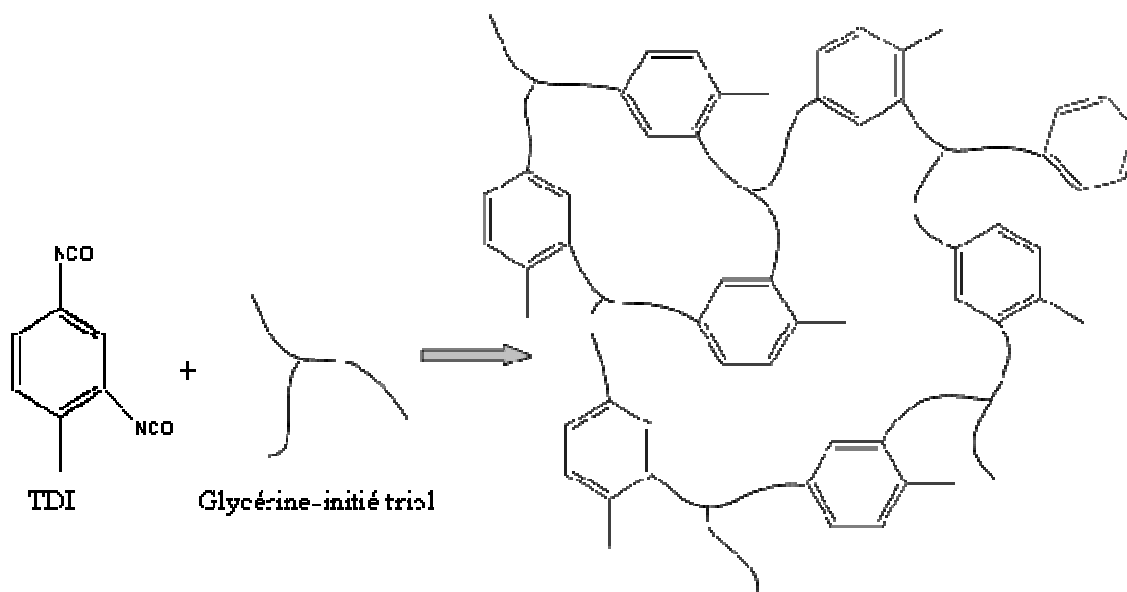


Figure 1.8 Exemple de réaction conduisant à la formation d'un polyuréthane réticulé

Pour obtenir une mousse de PU, le polymère doit être expansé à l'aide d'un gaz. La source la plus adaptée est le dioxyde de carbone qui peut être produit par la réaction du groupe isocyanate avec de l'eau. Le produit intermédiaire de cette réaction est l'acide carbamique thermiquement instable qui se décompose spontanément pour donner une amine

et du dioxyde de carbone (cf. figure 1.9). La formation de bulles de dioxyde de carbone provoque alors l'expansion du polyuréthane.

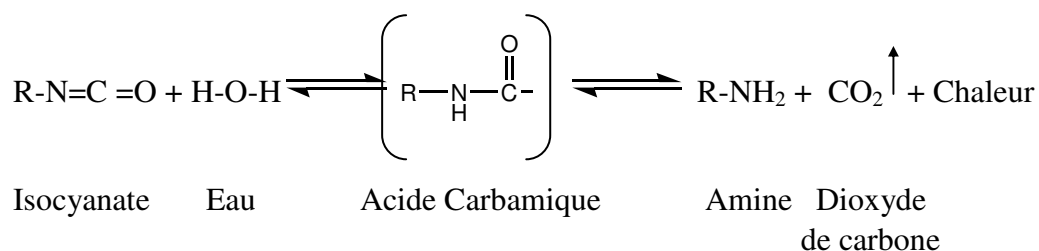


Figure 1.9 Formation de CO₂ par réaction entre un isocyanate et de l'eau

L'expansion du polyuréthane peut être également réalisée par addition d'un liquide non réactif. Historiquement, les agents de gonflements les plus communément utilisés étaient les CFC tels que les chlorofluorocarbones et les trichloroéthanes. Leur vaporisation sous l'action de la chaleur dégagée par les réactions exothermiques produit des molécules de gaz qui contribuent à l'expansion de la mousse. En raison de l'action des CFC sur l'ozone, leur emploi est maintenant interdit. Il est possible d'utiliser aujourd'hui des substituts comme le pentane qui est sans effet sur la couche d'ozone. Cependant, il s'agit d'un produit inflammable, qui nécessite la réalisation d'installations antidéflagrantes. Sa conductivité thermique est de 14 mW.m⁻¹.K⁻¹, ce qui donne des mousses avec un facteur d'isolation réduit à épaisseur égale, par rapport à l'emploi d'autres agents d'expansion. Dans le cas des mousses souples, il est possible d'introduire dans le circuit de formation des mousses du dioxyde de carbone à l'état liquide. Cependant, son point de fusion de -56°C conduit à la réalisation d'installations assez lourdes et onéreuses.

La formation de polyuréthanes et le dégagement de gaz carbonique ont lieu naturellement avec une vitesse de réaction assez lente. Il est nécessaire d'activer ces réactions, tout en évitant des réactions secondaires néfastes à la qualité du réseau. On utilise pour cela des systèmes catalytiques. Il en existe deux types :

- (1) les catalyseurs aminés : la présence d'un doublet électronique sur l'azote permet aux amines, principalement les amines tertiaires, de jouer un rôle primordial dans la formation du gel et de l'expansion. La formulation devra être établie en cherchant l'obtention d'une réaction très fluide (répartition homogène dans le moule) et d'une polymérisation la plus rapide possible. L'amine la plus utilisée est la triéthylène diamine, ou diazobicyclooctane, connue sous le nom commercial de DABCO. Dans le domaine des mousses souples, on trouve aussi le bis-2-diméthylaminoéthyléther.
- (2) les catalyseurs métalliques : dans le cas des mousses dites classiques, il est nécessaire d'activer fortement la réaction uréthane. En effet, les polyols utilisés sont à faible teneur en OH primaires. On utilise pour cela des sels métalliques d'étain (Sn⁺⁺).

Pour améliorer la qualité finale des mousses, on ajoute également aux réactifs de départ divers ingrédients tels que agents tensioactifs comme les silicones, des agents ignifugeants, des réticulants, etc.

En résumé, une formulation classique utilisée pour la production de mousses souples de polyuréthane comprend une douzaine de composants sélectionnés de manière à atteindre les caractéristiques requises. Le tableau 1.3 présente la liste des ingrédients les plus communs et leurs gammes de concentration typiques.

Composants	Quantité (par parties)
Polyol	100
Charge inorganique	0-150
Eau	1.5-7.5
Tensioactif à base de silicone	0.5-2.5
Catalyseur à base d'amine	0.1-1.0
Catalyseur à base d'étain	0.0-0.5
Limiteur de chaîne	0-10
Réticulant	0-5
Additif	Variable
Agent gonflant	0-35
Isocyanate	25-85

Table 1.3. Liste des ingrédients utilisés dans la production de mousses souples de polyuréthane

5.2 DIFFERENTS TYPE DE POLYOLS

Des auteurs comme Casati et Herrington (1998) ou Kaushiva et Dounis (2000) ont montré que le choix de la nature et de la structure du polyol utilisé a un impact important sur les processus chimiques de formation des mousses de PU ainsi que sur leurs propriétés finales.

Il existe une grande variété de polyols qui peuvent être utilisés pour la formation d'un réseau de polyuréthane. Ces polyols se différencient par leur fonctionnalité, leur masse molaire, leur réactivité, leur viscosité, etc. On peut les classer en quatre grandes catégories :

- Les polyols polyéthers

Ce sont les polyols les plus utilisés. Il s'agit de produits de polyaddition. Sur une molécule de fonctionnalité allant de 2 à 8 (éthylène glycol, glycérine, triméthylolpropane, pentaérythritol, sucrose, sorbitol, etc.), sont fixées des molécules d'oxyde de propylène et/ou d'oxyde d'éthylène. L'oxyde d'éthylène réagissant plus rapidement que l'oxyde de propylène, il est nécessaire d'opérer en deux phases si on souhaite obtenir un produit avec des OH primaires. Si l'on opère avec un mélange d'oxydes, le pourcentage de fonctions OH primaires sera réduit. Suivant le nombre de molécules d'oxyde, on peut obtenir des produits de masse molaire de 100 à 7 000 gmol^{-1} environ.

- Les polyols polyesters

Pour certaines applications, il est nécessaire d'utiliser des composés ayant une bonne tenue à chaud et une bonne résistance à l'abrasion. L'emploi de polyols polyesters est alors recommandé. Il s'agit de produits résultant de la polycondensation de polyols sur des polyacides (ou leurs anhydrides).

- Les polyols aminés

Le développement de produits très réactifs (exemple : mousses dites RIM) nécessite l'emploi de polyols autocatalytiques. Lorsque l'on utilise un composé aminé, les doublets de l'azote jouent ce rôle d'autocatalyseur. Ces produits sont obtenus par addition d'oxyde de propylène ou d'éthylène sur une base éthylène diamine. Ils ont une masse molaire allant de 500 à 5 000 g.mol⁻¹.

- Les polymères polyols greffés

Ce sont les produits de la copolymérisation *in situ* de styrène et/ou d'acrylonitrile. Cela permet d'obtenir des particules solides très fines dispersées en solution dans le polyol. Le taux maximum de solide peut atteindre 40 à 45 % en masse, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité du polyol jusqu'à 5 Pa.s à 25 °C. Ces produits possèdent une légère odeur. Ils sont de plus en plus utilisés car ils facilitent l'obtention de mousses souples en bloc ou moulées, avec une gamme de dureté étendue. Il est également possible de réaliser des polymères polyols avec une dispersion d'urée (PHD, produit Bayer) ou de polyuréthane.

La société Dow Chemical produit industriellement ce type de polyols greffés appelés encore CPP (copolymères polyols). Nous en donnerons ici deux exemples :

- le Voralux® HL 430, qui est un copolymère polyol généralement employé pour fabriquer des mousses flexibles dont la gamme de densité s'étend de 19 à 72 kg.m⁻³. Les principales caractéristiques de ce CPP sont résumées dans le tableau 1.4.
- le Specflex®, qui est un copolymère polyol employé pour fabriquer des mousses de polyuréthane semi-flexibles. Ces CPP sont utilisés actuellement pour fabriquer des mousses entrant dans la composition des tableaux de bord, des pupitres de commande, des appuie-tête, des accoudoirs et des panneaux de portes. Le Specflex® présente une bonne résistance aux taches et d'excellentes propriétés d'adhésion. Ces CCP permettent l'obtention de mousses avec une efficacité et une productivité accrues.

Caractéristiques	Voralux® HL 430	Specflex® NC 700
Nombre d'hydroxyle (-)	29.3 - 32.8	22
Teneur en eau (%)	0.08	0.07
Viscosité à 25 °C (mPa.s)	5500-8000	5500
Densité à 25°C (kg.m ⁻³)	1.042	1.050
Taux de solide (%)	43	4
Masse molaires (g/mol)	-	5000

Table 1.4. Principales caractéristiques de copolymères polyols (CCP) produits industriellement par la société DOW Chemical

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales

1	DESCRIPTION DES REACTIFS	39
1.1	MONOMERE.....	39
1.2	AMORCEURS	39
1.3	AGENT DE TRANSFERT	40
1.4	POLYSTYRENE.....	40
1.5	PRECURSEUR DE STABILISANT.....	41
1.6	SOLVANTS.....	41
2	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	43
2.1	DISPOSITIFS UTILISES POUR LES EXPERIENCES PRELIMINAIRES.....	43
2.2	CONFIGURATION GLOBALE DU SYSTEME DE PRODUCTION A L'ECHELLE PILOTE	45
3	METHODES DE CARACTERISATION.....	52
3.1	ANALYSE DU STABILISANT.....	52
3.1.1	<i>Chromatographie en phase gazeuse (GC)</i>	<i>52</i>
3.1.2	<i>Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)</i>	<i>53</i>
3.1.3	<i>Analyse par chromatographie par exclusion stérique couplée UV et RI (SEC-UV-RI)</i>	<i>54</i>
3.1.4	<i>Chromatographie Liquide Haute Pression (HPLC).....</i>	<i>57</i>
3.2	CARACTERISATION DES DISPERSIONS	59
3.2.1	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB).....</i>	<i>59</i>
3.2.2	<i>Analyse granulométrique par diffusion quasi-élastique de la lumière(QELS).....</i>	<i>59</i>
3.2.3	<i>Etude rhéologique des dispersions.....</i>	<i>61</i>

Ce chapitre est divisé en trois parties :

- dans la première, les principales caractéristiques des produits utilisés sont présentées,
- la deuxième partie est dédiée à la description des équipements de mise en œuvre utilisés,
- enfin, dans la troisième partie sont présentées les différentes méthodes de caractérisation des produits élaborés (stabilisant et dispersions).

1 DESCRIPTION DES REACTIFS

1.1 MONOMERE

Le monomère utilisé pour la synthèse du stabilisant par polymérisation radicalaire en dispersion est le styrène (noté STY). Ce produit a été fourni par Aldrich. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 2.1.

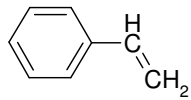
Pureté	> 99 %
Formule brute	C ₈ H ₈
Formule développée	
Masse molaire (g.mol⁻¹)	104,15
Masse volumique (kg.m⁻³) à 20 °C	906
Température d'ébullition (°C)	145,2
Solubilité dans l'eau (kg.m⁻³) à 25 °C	0,15
Température de transition vitreuse du polymère (°C)	100

Tableau 2.1. Principales caractéristiques du monomère.

1.2 AMORCEURS

Les deux amorceurs utilisés dans cette étude sont le 2,2'-azobis (2-méthylbutyronitrile) et le 2,2'-azobis (2-méthylpropionitrile) dont les caractéristiques sont données dans le tableau 2.2.

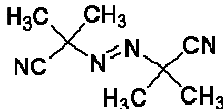
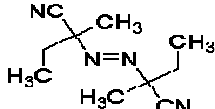
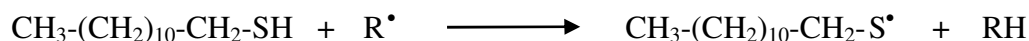
Amorceurs	2,2-azobis (2-méthylpropionitrile)	2,2'-azobis (2-méthylbutyronitrile)
Abréviation	AIBN	AMBN
Pureté	> 98 %	> 98 %
Formule brute	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4$
Formule développée		
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	164,21	192,26
Température de fusion (°C)	102-104	49-52

Tableau 2.2. Principales caractéristiques des amorceurs

1.3 AGENT DE TRANSFERT

L'agent de transfert utilisé est le N-Dodécyl Mercaptan (NDM) fourni par Aldrich. Sa réaction avec les oligoradicaux, R^\bullet , générés lors de la polymérisation radicalaire du styrène est la suivante :



1.4 POLYSTYRENE

Pour l'élaboration des dispersions, plusieurs polystyrènes de grade STYRON produits par la société Dow ont été testés. Leurs caractéristiques figurent dans le tableau 2.3. Le STYRON PS 640 qui a été utilisé pour la majorité des expériences présente des masses molaires en poids, \bar{M}_w , et en nombre, \bar{M}_N , respectivement égales à 145 000 et 4 000 g.mol⁻¹.

Grade	MFI (200°C/5 kg/10mn)
STYRON 648	1.3
STYRON 680E	7.1
STYROFOAM 640	39

Tableau 2.3. Melt Flow Index (MFI) des différents grades de polystyrène

1.5 PRECURSEUR DE STABILISANT

La molécule, utilisée pour la synthèse du stabilisant, a été fournie par la société DOW Chemical. Sa structure est donnée figure 2.1. Il est obtenu par réaction entre le m-isopropényl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate (m-TMI) et le polyéther polyol, qui possède 6 groupes hydroxyles et dont la structure est donnée figure 2.2.

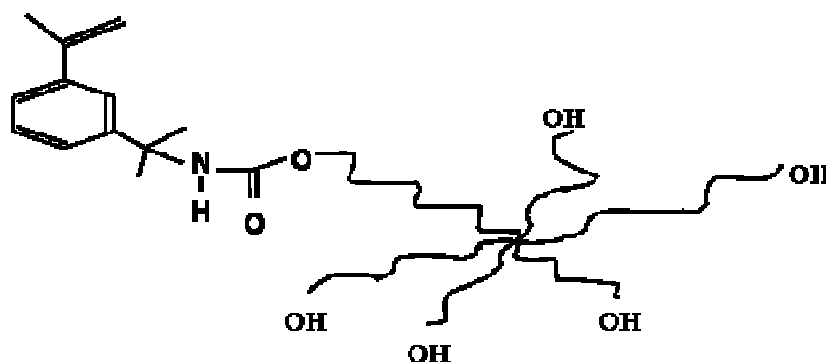


Figure 2.1. Structure du macromère

1.6 SOLVANTS

Les solvants utilisés sont classés en deux catégories : ceux qui ont servi aux analyses des dispersions polystyrène/polyéther polyol et, ceux qui ont été utilisés, d'une part, pour la polymérisation en milieu dispersé du stabilisant et, d'autre part, pour l'élaboration des dispersions.

(a) Analyses des dispersions

Les solvants utilisés sont :

- le tétrahydrofurane (analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC)),
- le méthanol (préparation des échantillons pour la mesure des tailles moyennes des particules de PS par la diffusion quasi-élastique de la lumière).

Les principales caractéristiques de ces solvants sont regroupées dans le tableau 2.4.

Caractéristiques	Tétrahydrofurane	Méthanol
Masse molaire (g.mol^{-1})	72	32
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	66	64,5
Masse volumique (kg.m^{-3}) à 25°C	880	791
Fournisseur	Acros Organics	Aldrich
Pureté	$\geq 99,8\%$	$\geq 99,8\%$

Tableau 2.4. Caractéristiques des solvants

(b) Synthèse du stabilisant et des dispersions

Les solvants utilisés sont des polyéthers polyols fournis par la société DOW Chemical. Il s'agit de produits de polyaddition. De manière générale, sur une molécule de fonctionnalité allant de 2 à 8 (éthylène glycol, glycérine, triméthylolpropane, pentaérythritol, sucrose, sorbitol, etc.) sont fixées des molécules d'oxyde de propylène et/ou d'éthylène. Dans le cadre de ce travail, deux types de polyéthers polyols ont été utilisés dont la structure et l'usage sont explicités ci-dessous :

- Le polyéther polyol désigné sous le terme Voranol, a servi de phase continue pour la synthèse en milieu dispersé du stabilisant. Il est constitué d'une base sorbitol sur laquelle sont fixés alternativement des groupements d'oxyde d'éthylène (EO) et d'oxyde de propylène (PO) avec des taux massiques respectifs d'EO et de PO de 10 % et 90 % (figure 2.2). Sa masse molaire moyenne en poids est égale à 12 000 g.mol⁻¹.

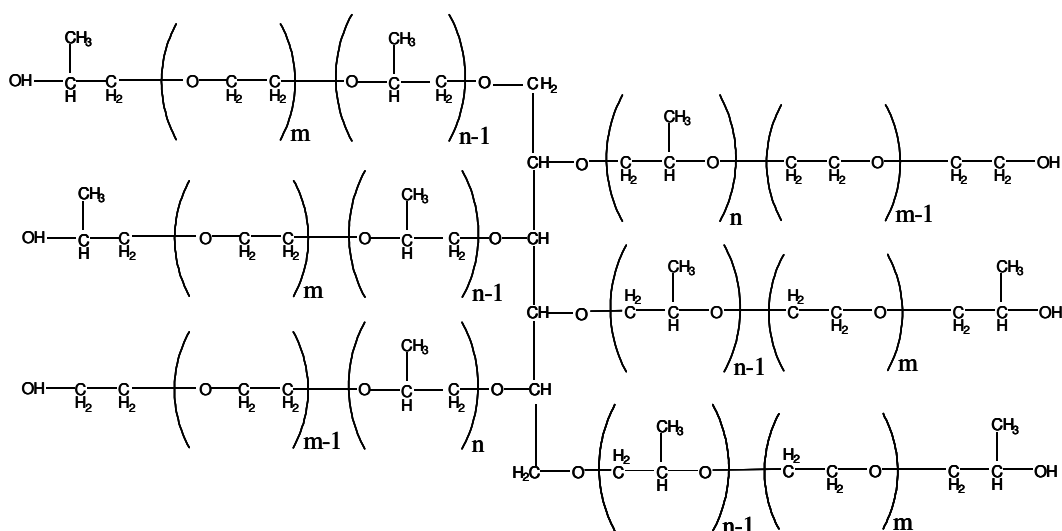


Figure 2.2. Structure chimique du polyéther polyol (Voranol)

- Le polyéther polyol désigné sous le terme d'IP 3040 est utilisé industriellement en tant que réactif pour la synthèse de mousses flexibles destinées à la fabrication de matelas et de mobiliers. Dans le cadre de ce travail, il a servi de phase continue pour la synthèse des dispersions polystyrène/polyéther polyol. Il est constitué d'une base glycérol sur laquelle sont fixés alternativement des groupements d'oxyde d'éthylène (EO) et d'oxyde de propylène (PO) avec des taux respectifs d'EO et de PO de 13 % et 87 % (figure 2.3). Lors de la synthèse de l'IP 3040, les deux oxydes, EO et PO, sont introduits ensemble dans un réacteur et non l'un après l'autre, d'où une proportion d'OH primaires inférieure à 5 %. Sa masse molaire moyenne en poids est égale à 3 040 g.mol⁻¹ et sa masse volumique est égale à 1 020 kg.m⁻³.

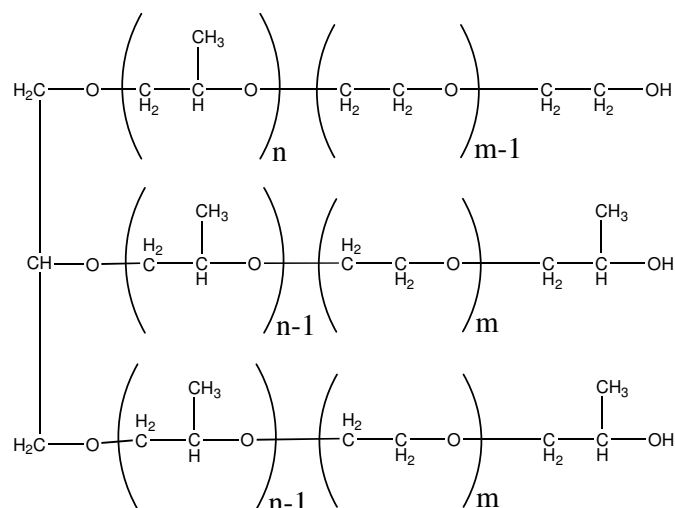


Figure 2.3. Structure chimique du polyéther polyol IP 3040

Un troisième solvant a été utilisé pour la synthèse du stabilisant en tant que diluant des polyols précédents. Il s'agit du toluène fourni par Aldrich.

2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

2.1 DISPOSITIFS UTILISES POUR LES EXPERIENCES PRELIMINAIRES

2.1.1 Dispositif pour la synthèse du stabilisant

Le dispositif complet de synthèse du stabilisant (*cf.* figure 2.4) se compose d'un réacteur en verre d'une capacité d'un litre, muni d'une vanne placée en fond de cuve pour la prise d'échantillons, d'une double enveloppe permettant la régulation de la température par circulation d'un fluide caloporteur et d'un condenseur à reflux. Le fluide caloporteur est de l'huile provenant d'un bain thermostaté auquel est reliée une sonde de température.

Une pompe péristaltique est utilisée pour l'introduction du mélange styrène/amorceur dans la cuve du réacteur préalablement remplie avec le polyéther polyol. Cette pompe permet d'alimenter le réacteur avec un débit stable pendant une durée préalablement fixée.

Le système d'agitation est composé d'un axe comprenant une hélice et une turbine à pales inclinées permettant un pompage vers le haut. L'agitation est assurée par un moteur à vitesse réglable (0 à 2 000 trs.min⁻¹). Le milieu réactionnel est maintenu sous atmosphère d'azote au cours de la réaction.

- (1) Réacteur à double enveloppe en verre (capacité : 1 litre)
- (2) Vanne pour prise d'échantillon
- (3) Bain thermostaté
- (4) Sonde de température Pt 100
- (5) Pompe péristaltique
- (6) Condenseur à reflux
- (7) Système d'agitation
- (8) Entrée d'azote

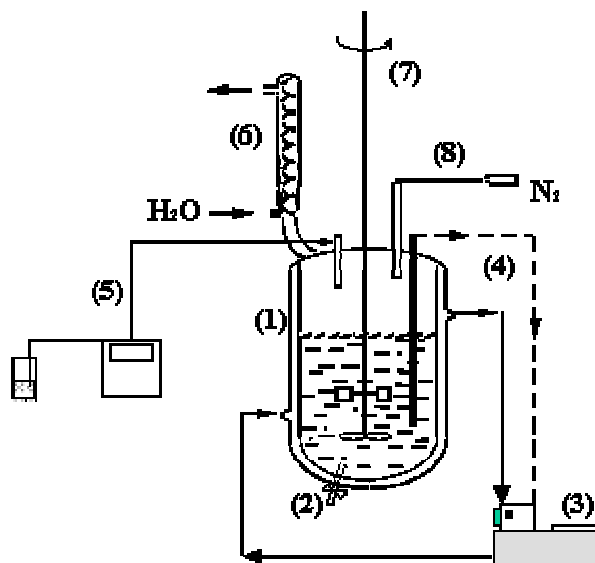


Figure 2.4. Schéma global du dispositif utilisé pour la synthèse du stabilisant

2.1.2 Réacteur pour l'élaboration des dispersions polyol/polystyrène

Le réacteur utilisé pour l'étude des mélanges polystyrène/polyol est un autoclave en inox d'une capacité de 500 ml permettant de réaliser des expériences sous pression et à haute température (cf. figure 2.5.). Le système de chauffage est constitué d'une résistance en platine permettant d'atteindre une température de paroi du réacteur de 250 °C. Le contrôle de la régulation de la température du milieu réactionnel est assurée à l'aide d'une sonde de température double PT100 affleurante insérée au fond du réacteur et connectée, d'une part, à un ordinateur équipé du logiciel d'acquisition (Camile®) et, d'autre part, à un afficheur numérique indépendant.

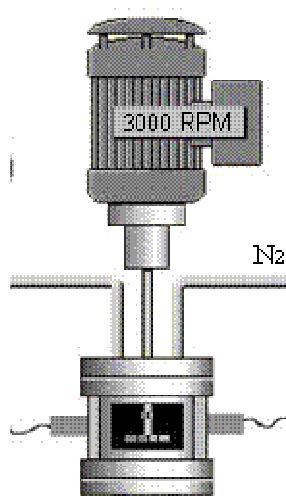


Figure 2.5. Schéma global du dispositif utilisé pour la réalisation, à l'échelle du laboratoire, des dispersions polyéther polyol/polystyrène

Le système d'agitation est équipé d'une turbine Cowles à fort taux de cisaillement (cf. figure 2.6) permettant de disperser efficacement le polystyrène dans le polyol. Un moteur à vitesse réglable (0 à 4 000 trs.min⁻¹) permet de régler et de contrôler sa vitesse de rotation.



Figure 2.6. Turbine Cowles (agitateur à fort taux de cisaillement)

2.2 CONFIGURATION GLOBALE DU SYSTEME DE PRODUCTION A L'ECHELLE PILOTE DES MELANGES POLYOL/POLYSTYRENE

Le dispositif complet du système de production, à l'échelle pilote, des dispersions polystyrène/polyéther polyol est schématisé dans la figure 2.7. Les différents équipements utilisés sont :

1. une extrudeuse monovis permettant d'assurer, au niveau de la trémie de l'extrudeuse bivis, l'alimentation continue du polystyrène à l'état fondu,
2. une extrudeuse bivis, où s'effectue, en présence de stabilisant, la dispersion du polystyrène au sein du polyol,
3. deux cuves équipées de pompes à engrenages pour l'alimentation de l'extrudeuse bivis, respectivement, par un mélange polyol/stabilisant (a) et par du polyol pur (b),
4. un système de récupération et de refroidissement du produit final.

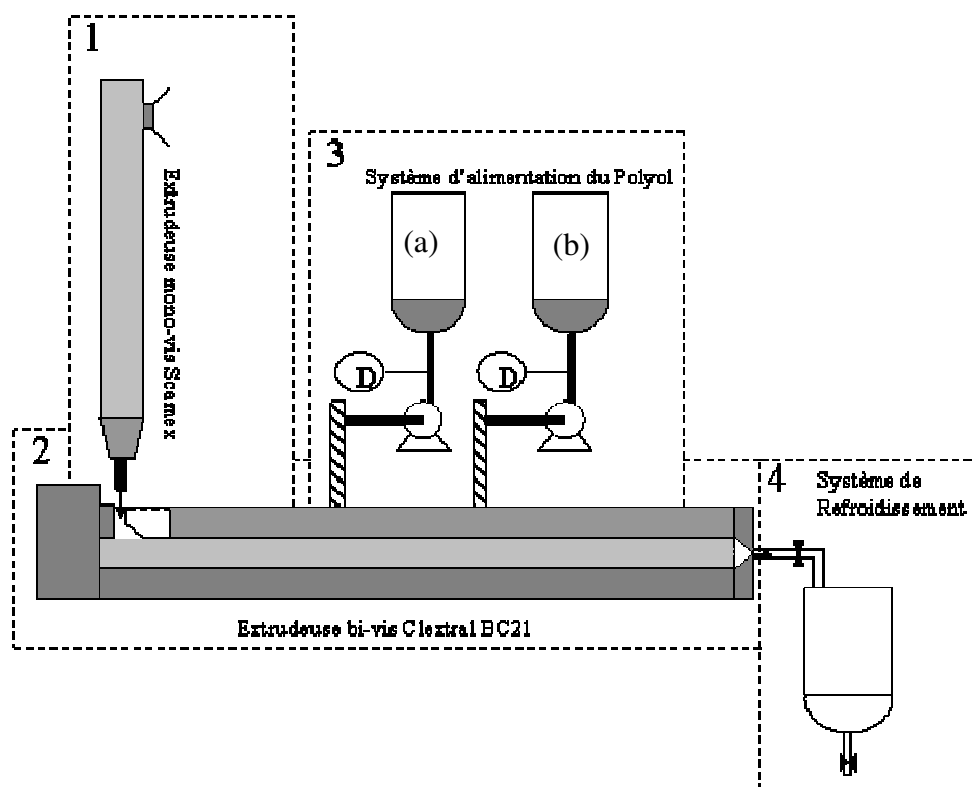


Figure 2.7. Schéma général de l'installation expérimentale à l'échelle pilote

2.2.1 Extrudeuse monovis

L'extrudeuse monovis utilisée est commercialisée par la société Scamex. Ses principales caractéristiques figurent dans le tableau 2.5. Elle est montée sur un bâti équipé de 4 vérins de mise à niveau permettant de l'associer à l'extrudeuse bivis. Elle sert alors à alimenter cette dernière en polymère fondu, le débit massique en sortie de filière pouvant varier de 5 à 45 kg.h⁻¹ suivant le polymère utilisé.

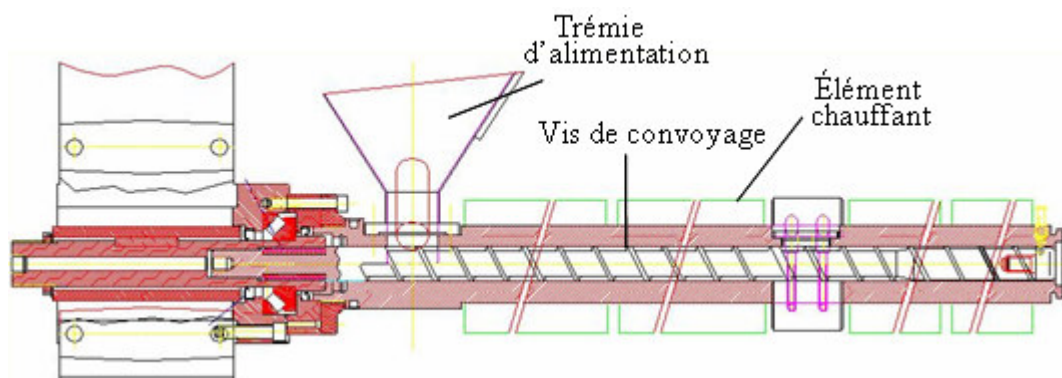


Figure 2.8. Schéma de l'extrudeuse mono-vis

Caractéristiques	Dimensions
Diamètre de la vis	45 mm
Longueur de la vis	1260 mm ($L_{\text{vis}}/D_{\text{vis}}=28$)
Vitesse maxi de la vis	150 trs.min ⁻¹
Couple maximum de la vis	1500 Nm

Tableau 2.5. Principales caractéristiques de l'extrudeuse mono-vis

La vis utilisée ici est composée de trois zones successives d'alimentation, de compression et de pompage. La filière est cylindrique et permet d'obtenir un jonc régulier de 3 mm de diamètre.

2.2.2 Extrudeuse bivis

L'extrudeuse bivis, BC 21, est commercialisée par la société Clextral. Elle est équipée de vis corotatives, interpénétrées et autonettoyantes et est constituée d'un fourreau dans lesquels les éléments de vis sont positionnés bout à bout sur deux arbres cannelés. Les principales caractéristiques de cette extrudeuse, qui est représentée de façon schématique sur la figure 2.9, sont indiquées dans le tableau 2.6.

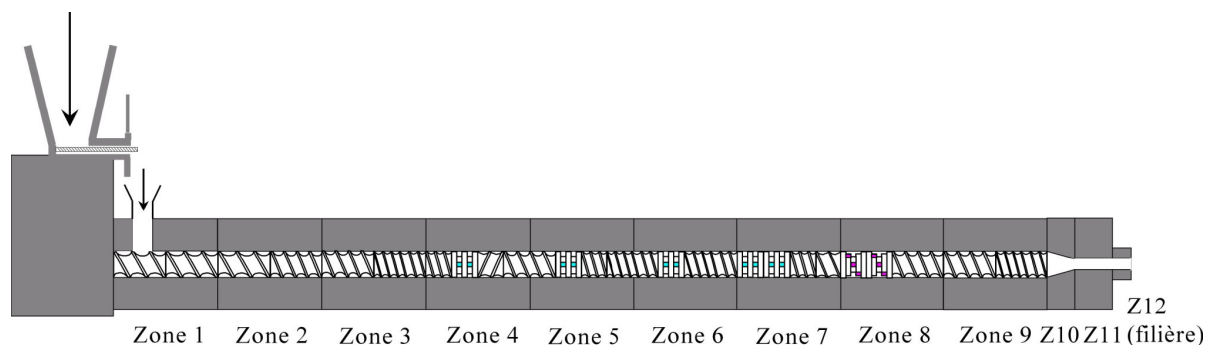


Figure 2.9. Schéma général de l'extrudeuse bi-vis corotative Clextral BC21

Désignation	Symbole	Grandeurs
Diamètre des vis	D_{vis}	25 mm
Entraxe	e_{vis}	21 mm
Profondeur des vis	H_{vis}	4 mm
Longueur d'un fourreau	L_F	100 mm
Longueur totale de la vis	L_{vis}	900 mm
Nombre de filets	p_{vis}	2
Vitesse maximale de rotation des vis	N_{max}	680 trs/min

Tableau 2.6. Caractéristiques de l'extrudeuse bivirus Clextral BC21

• Fourreau et filière

Le fourreau de l'extrudeuse est constitué d'éléments modulaires, qui sont chauffés par l'intermédiaire de résistances électriques et refroidis à l'aide d'un circuit dans lequel circule de l'eau. La zone utile de l'extrudeuse est composée de neuf fourreaux, qui délimitent neuf zones correspondant à la longueur totale des vis, L_{vis} . La position sur le profil de vis est généralement exprimée en prenant le diamètre des vis, D_{vis} , pour référence. Ainsi, pour l'extrudeuse Clextral BC21, la longueur totale de la vis (900 mm) sera caractérisée par le rapport L_{vis}/D_{vis} égal à 36.

Les zones 10 et 11 (Z10, Z11), servant à réduire la section de passage de la matière, et la zone 12 (Z12) de forme cylindrique constituent la filière.

Chaque élément de fourreau comporte deux orifices, latéraux et diamétralement opposés, permettant l'injection de fluides ainsi que l'insertion de capteurs. La température mesurée dans chaque zone est celle du fourreau, excepté dans la zone 12 où la température de la matière est mesurée directement par une sonde affleurante. Certains éléments de fourreaux peuvent être totalement fermés ou ouverts afin de pouvoir effectuer un dégazage si nécessaire.

• Éléments de vis

Les arbres de vis, également modulaires, sont composés d'éléments de vis de différentes longueurs (12.5 à 50 mm) juxtaposables sur les arbres cannelés (*cf.* figure 2.10). Suivant leurs géométries, ces éléments de vis peuvent remplir différentes fonctions. Ils constituent une gamme complète de pas et de formes qui permet, pour chaque série d'expériences, d'utiliser un profil adapté.



Figure 2.10 Éléments de vis et arbres cannelés de l'extrudeuse bivis

On distingue, en général, deux types d'éléments de vis : les éléments de transport et les éléments de malaxage.

Les premiers, lorsqu'ils sont à pas direct, sont utilisés pour l'alimentation, le convoyage, la mise sous pression et le dégazage de la matière. Ces éléments peuvent également comporter des rainures destinées à diviser le flux de matière en créant un flux de retour opposé à celui de l'avancement de la matière. Les éléments de transport à pas inverse favorisent le mélange distributif ainsi que le cisaillement au sein de la matière. Ils permettent également de créer un bouchon dynamique de polymère, engendrant une montée en pression en amont de cet élément.

Les éléments de malaxage permettent d'homogénéiser la matière et favorisent suivant leurs caractéristiques le mélange distributif ou dispersif. Les blocs de malaxage sont donc utilisés pour faciliter la fusion et le mélange de polymère. Le degré de cisaillement obtenu dépend de l'inclinaison des palettes qui les constituent. Par exemple, pour une inclinaison à 90° le cisaillement est plus intense et le transport nul tandis qu'à 45° , les éléments ont la double fonction de convoyage et de malaxage. Les représentations de ces différents éléments de vis, ainsi que leurs caractéristiques et désignations, figurent dans le tableau 2.7.






Symbole	Caractéristiques de l'élément	Désignation
	Transport à pas direct Pas : 33 mm Longueur : 50 mm	33/50
	Transport à pas inverse Pas : 25 mm Longueur : 25 mm	RE 25/25
	Transport à pas inverse 3 rainures Pas : 16.66 mm Longueur : 25 mm	RE S3 17/25
	Malaxage Inclinaison des palettes : 90° Largeur : 5 mm Longueur : 25 mm	KB 90/5/25
	Malaxage Turbines neutres Longueur d'une turbine : 10 mm Longueur totale : 30 mm	GM 10/30

Tableau 2.7. Caractéristiques des éléments de vis de l'extrudeuse bivis Clextral BC21

2.2.3 *Systèmes d'alimentation des mélanges de polyol et de stabilisant et de polyol pur*

L'extrudeuse bivis est alimentée, en deux zones consécutives, par un mélange liquide de polyol et de stabilisant, d'une part, et du polyol pur, d'autre part. Les dispositifs d'alimentation représentés sur la figure 2.11 ne diffèrent que par le volume de la cuve du réacteur (12 litres pour celle permettant les ajouts de mélange polyol/stabilisant (cuve a) et 8 litres pour la seconde (cuve b)) et les mobiles d'agitation. Les deux cuves à double enveloppes et en acier inox sont équipées d'une entrée et d'une sortie permettant un inertage par de l'azote.

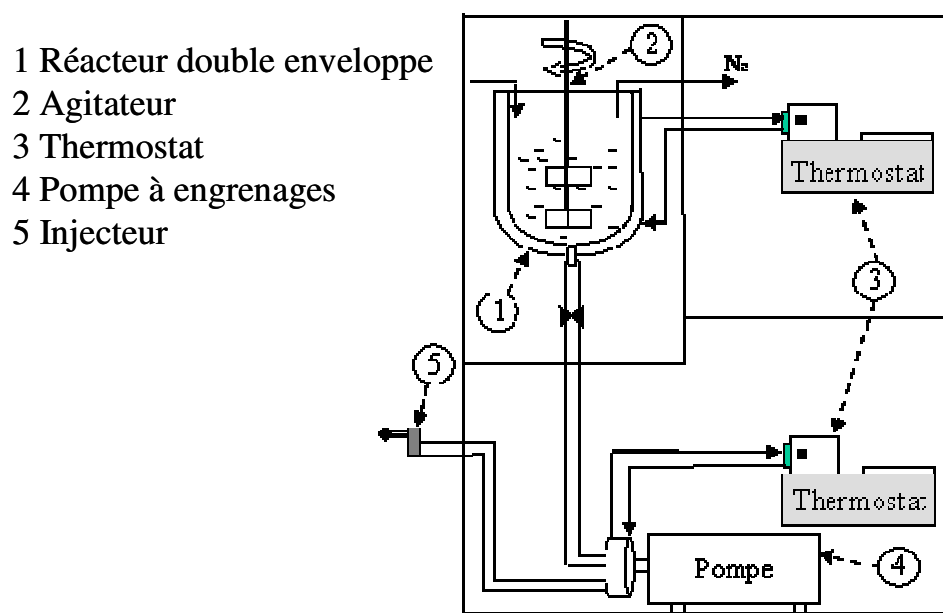


Figure 2.11. Schéma global des systèmes d'alimentation en polyol pur et en mélange polyol/stabilisant

- **Système d'agitation**

L'axe d'agitation de la cuve (a) est constitué de trois mobiles d'agitation celui de la cuve (b) de deux mobiles. Depuis le fond de la cuve jusqu'au ciel de réacteur, on trouve successivement :

Pour la cuve (a) :

- une turbine à quatre pâles droites
- une turbine à quatre pâles inclinées à 45°
- une hélice à quatre pâles à profil mince

Pour la cuve (b) :

- une turbine à quatre pâles droites
- une turbine à quatre pâles inclinés

- **Bain thermostaté**

Quatre bains thermostatés de type Lauda Proline P5C sont utilisés afin d'assurer le chauffage des deux têtes de pompe et des deux cuves à double enveloppe. La régulation de température des deux réacteurs est effectuée en prenant comme référence la température des

liquides au sein des cuves. Les principales caractéristiques techniques de ces bains thermostatés sont données dans le tableau 2.9.

Désignation	Grandeur
Gamme de température	35 °C à 300 °C
Précision de la température	± 0,01 °C
Puissance de chauffage	3,5 kW
Volume de bain maximal	5,5 l

Tableau 2.9. Principales caractéristiques du thermostat Lauda Proline P5C

- *Pompes*

Deux pompes à engrenages identiques sont utilisées pour alimenter l'extrudeuse bivis. Ces deux pompes sont commercialisées par la société Coreau (modèle Corane C5R). Elles possèdent une tête de pompe à double enveloppe régulée en température à l'aide d'un bain thermostaté. La température et la pression aval maximales tolérées, par ces têtes de pompes sont respectivement de 160 °C et de 10 bars.

- *Injecteur*

L'injecteur a été conçu spécialement par la société Clextral (cf. figure 2.12.). Il est capable d'injecter du produit sous forme liquide ou gazeuse sous haute pression grâce à un système d'injection avec ressort de compression.

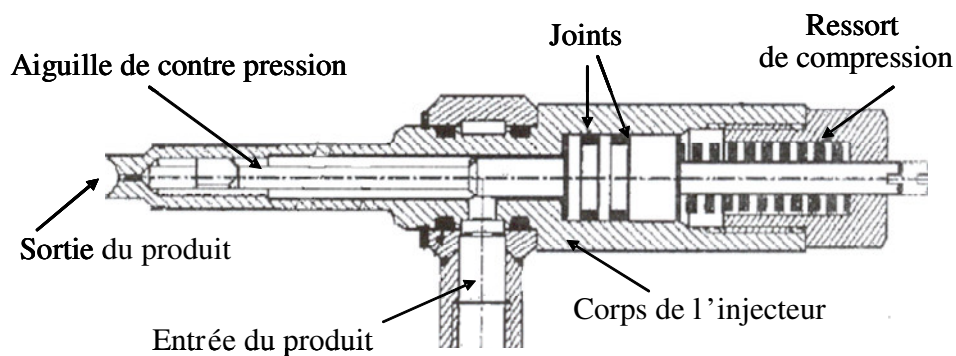


Figure 2.12. Schéma de l'injecteur de liquide

2.2.4 Système de refroidissement

A la sortie de l'extrudeuse bivis, le produit final est récupéré dans une cuve agitée en inox à double paroi d'une capacité de 3 litres. La température au sein du liquide est régulée par un bain thermostaté.

3 METHODES DE CARACTERISATION

Ces méthodes concernent, d'une part, l'analyse du stabilisant synthétisé (détermination du taux de monomère résiduel, du taux de greffage et de la composition chimique du copolymère et mesures des masses molaires moyennes), et d'autre part, la caractérisation des dispersions polystyrène/polyéther polyol (mesure des tailles de particules de polystyrène et de la viscosité du produit final).

3.1 ANALYSE DU STABILISANT

3.1.1 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse (GC) permet de déterminer le taux résiduel en monomère (ici le styrène) dans le stabilisant en fin de synthèse et, si nécessaire, après l'étape d'extraction du toluène par un évaporateur rotatif.

Principe de la mesure

L'analyse s'effectue ici en injectant directement dans le chromatographe un échantillon du stabilisant dilué dans du tétrahydrofurane auquel est ajouté préalablement un tiers corps utilisé comme étalon. L'échantillon sous forme liquide est donc introduit par une seringue dans la chambre d'injection du chromatographe. Il est vaporisé instantanément et le mélange gazeux obtenu est alors transporté par le gaz vecteur le long de la colonne. Dans le but d'éviter une pollution de cette dernière par des composés non volatils tels que le polymère, on introduit de la laine de verre dans l'insert au niveau de l'injecteur.

Les différents composés (monomère et étalon) sont séparés suivant leurs affinités avec la phase stationnaire de la colonne. En sortie de colonne, un détecteur à ionisation de flamme renvoie un signal électrique sensible aux composés carbonés. Le passage de chaque composé au niveau du détecteur induit un pic à un temps appelé « temps de rétention ». La surface de chaque pic est proportionnelle à la concentration du composé dans l'échantillon.

L'échantillon est analysé par étalonnage interne. Cette méthode consiste à ajouter à chaque échantillon analysé une quantité connue d'un tiers corps ou étalon interne. L'appareil est préalablement étalonné avec des échantillons de concentrations connues en monomère et en étalon. Connaissant la concentration de chacun des constituants et la surface des pics, il est possible de déterminer la constante d'étalonnage, a_i , propre à chaque composé i par rapport à l'étalon interne :

$$a_i \frac{S_i}{S_{\text{étalon}}} = \frac{c_i}{c_{\text{étalon}}} \quad (2.1)$$

où S_i et $S_{\text{étalon}}$ correspondent aux aires des pics du composé i et de l'étalon ; c_i et $c_{\text{étalon}}$ sont respectivement les concentrations du composé i et de l'étalon interne.

Pour un échantillon de composition inconnue, connaissant le rapport des aires entre un composé et l'étalon et la concentration de l'étalon, on en déduit, en appliquant la corrélation (2.1), la concentration de ce composé.

Appareillage

L'appareil utilisé est un chromatographe Varian GC 3900, équipé :

- d'un détecteur à ionisation de flamme (FID),
- d'un injecteur de type 1177 réglé en mode split (une fraction seulement de l'échantillon liquide est vaporisé dans l'injecteur et dirigée vers la colonne, la majeure partie est dirigée vers l'extérieur),
- d'une colonne capillaire CPWax52CB d'une longueur de 25 m et d'un diamètre interne de 0,25 mm.

L'utilisation du logiciel Star permet l'acquisition des données et le traitement des résultats.

Conditions opératoires

La température de l'injecteur est égale à 220 °C et le rapport du split est 40. La température de la colonne est maintenue à 50 °C pendant une minute, puis une rampe de 10°C/min est appliquée jusqu'à 200 °C. Le gaz vecteur est l'hélium. Son débit est fixé à 1 ml/min. Le détecteur est maintenu à 250 °C et alimenté par un mélange de 30ml/min d'hydrogène, 300 ml/min d'air et 25 ml/min d'hélium. 2 ml de solution sont injectés lors de chaque analyse. Le tiers corps utilisé est le n-Heptane dont la température d'ébullition est égale à 98 °C à pression atmosphérique.

3.1.2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires moyennes en nombre et en poids du stabilisant sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography - SEC), encore appelée chromatographie par perméation de gel (Gel Permeation Chromatography - GPC).

Principe de mesure

Dans les colonnes chromatographiques, la séparation s'effectue selon le volume hydrodynamique des macromolécules en solution. Une solution diluée d'un échantillon polymoléculaire est éluée dans une colonne contenant, comme phase stationnaire, des grains de gel réticulé présentant une structure poreuse. Ces grains sont plus ou moins gonflés par le solvant du polymère qui sert d'éluant. La séparation est basée sur la différence de pénétration des macromolécules à l'intérieur des pores du gel. Les macromolécules de masses molaires élevées sont éluées les premières, leur taille étant supérieure à celle des pores. Les macromolécules, dont la taille est inférieure à celle des pores, cheminent à l'intérieur des grains et présentent des temps de rétention plus ou moins élevés. A la sortie des colonnes, un détecteur envoie un signal proportionnel à la concentration des macromolécules éluées.

L'étalonnage des colonnes est effectué à l'aide de fractions monomoléculaires de polystyrène de masses molaires différentes et connues. Pour chaque étalon, on note V_e le

volume d'élution correspondant et on obtient une courbe d'étalonnage donnant la masse molaire, M , en fonction de V_e :

$$\text{Log}(M) = f(V_e) \quad (2.2)$$

Il faut noter qu'une erreur systématique est réalisée en utilisant un étalonnage par le polystyrène. En effet, le stabilisant est un copolymère de polyéther polyol et de polystyrène. Le volume hydrodynamique de ce composé n'est pas le même que celui du polystyrène.

Appareillage

Le dispositif de chromatographie d'exclusion stérique utilisé comprend :

- un dégazeur (Sopranes, modèle ERC-3112),
- un injecteur (Waters, modèle U6K),
- une pompe HPLC (Waters, modèle 515),
- une précolonne (Polymer Laboratories, Plgel 5 μm Guard, $50 \times 7,5$ mm),
- deux colonnes (Polymer Laboratories, Plgel 5 μm , $300 \times 7,5$ mm, 100 et 500 \AA),
- un réfractomètre différentiel, RI (Waters, modèle 2410),
- un détecteur UV-visible (Shimadzu, modèle SPD-10).

Conditions opératoires

Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane dont le débit est fixé à 1 ml/min. Les colonnes sont placées dans un four à 35 °C. La longueur d'onde du détecteur UV est fixée à 210 nm. Les échantillons analysés contiennent environ 2 g de polymère par litre. Ils sont filtrés sur une membrane de porosité 0,2 μm . 100 μl de solution sont injectés.

3.1.3 Chromatographie d'exclusion stérique couplée UV et RI (SEC-UV-RI)

Cette technique d'analyse est utilisée pour déterminer la teneur en polystyrène du copolymère greffé. Les réponses aux détecteurs UV et RI, du polystyrène dissous dans du THF et du polyéther polyol sont très différentes : plus fortes pour le PS et plus faibles pour le PEO. En mesurant le rapport de hauteurs entre les deux signaux UV et RI en sortie des colonnes chromatographiques, il est donc possible d'estimer la composition chimique du stabilisant en fonction de la distribution des masses molaires.

Principe de mesure

L'intensité du signal UV (UV_{signal}) d'une solution est déterminée par l'équation de Beer-Lambert :

$$UV_{\text{signal}} = k_{UV} \cdot \epsilon \cdot c \quad (2.3)$$

où k_{uv} est une constante dépendant du détecteur UV,

ϵ est le coefficient d'absorption de la solution,

c est la concentration de la solution.

L'intensité du signal RI (DRI_{signal}) d'une solution est déterminée par la relation suivante :

$$DRI_{signal} = k_{DRI} \cdot c \cdot (dn/dc) \quad (2.4)$$

où k_{DRI} est une constante dépendant du détecteur RI,

(dn/dc) est l'incrément de l'indice de réfraction de la solution.

Pour un copolymère synthétisé à partir de deux monomères A et B, l'indice de réfraction différentiel, $(dn/dc)_{copol.}$, et le coefficient d'absorption, $\epsilon_{copol.}$, sont donnés respectivement par les équations (2.5) et (2.6) :

$$(dn/dc)_{copol.} = w_{monomère A} \cdot (dn/dc)_{monomère A} + (1 - w_{monomère A}) \cdot (dn/dc)_{monomère B} \quad (2.5)$$

$$\epsilon_{copol.} = w_{monomère A} \cdot \epsilon_{monomère A} + (1 - w_{monomère A}) \cdot \epsilon_{monomère B} \quad (2.6)$$

où $w_{monomère A}$ est la fraction massique du monomère A,

$(dn/dc)_{monomère A}$, $(dn/dc)_{monomère B}$ et $(dn/dc)_{copol.}$ sont les incréments d'indices de réfraction respectivement du monomère A, du monomère B, et du copolymère.

$\epsilon_{monomère A}$, $\epsilon_{monomère B}$, $\epsilon_{copol.}$ sont les coefficients d'absorption respectivement du monomère A, du monomère B, et du copolymère.

En remplaçant dans les équations 2.3 et 2.4, les expressions des incréments d'indice de réfraction (2.5) et du coefficient d'absorption (2.6), on a donc pour les signaux UV et RI respectivement :

$$UV_{signal} = k_{UV} \cdot w_{monomère A} \cdot \epsilon_{monomère A} + (1 - w_{monomère A}) \cdot \epsilon_{monomère B} \cdot c \quad (2.7)$$

$$DRI_{signal} = k_{DRI} \cdot c \cdot w_{monomère A} \cdot (dn/dc)_{monomère A} + (1 - w_{monomère A}) \cdot (dn/dc)_{monomère B} \quad (2.8)$$

D'où la relation suivante entre le rapport des signaux UV et RI, $Ratio(R)$, et la fraction massique en monomère A :

$$Ratio(R) = \frac{UV_{signal}}{DRI_{signal}} = \frac{w_{monomère A} \cdot \epsilon_{monomère A} + (1 - w_{monomère A}) \cdot \epsilon_{monomère B}}{w_{monomère A} \cdot (dn/dc)_{monomère A} + (1 - w_{monomère A}) \cdot (dn/dc)_{monomère B}} \cdot \frac{k_{UV}}{k_{DRI}} \quad (2.9)$$

où $\frac{k_{UV}}{k_{DRI}}$ est égal à 1.

Les deux détecteurs UV et RI donnent des réponses linéaires avec la composition chimique du copolymère (équations 2.7 et 2.8). Par contre, le rapport des signaux UV/RI du copolymère est non linéaire.

Le stabilisant étudié dans ce travail est un copolymère constitué de polyol et de polystyrène. La valeur du rapport des signaux UV et RI, $Ratio(R)$, a été calculé pour différentes fractions massiques en styrène (tableau 2.10) sachant que les valeurs des incréments d'indice de réfraction du PS et du PEO purs sont égales à respectivement à 0.189 et 0.051 et que les valeurs des coefficients d'absorption sont égales à 0.1086 et 0.0126.

$W_{\text{styrène}}$	$(dn/dc)_{\text{mix}}$	ϵ_{mix}	$Ratio(R)$
0	0,051	0,013	0,247
0,1	0,0648	0,022	0,343
0,2	0,0786	0,032	0,405
0,3	0,0924	0,041	0,448
0,4	0,1062	0,051	0,480
0,5	0,12	0,061	0,505
0,6	0,1338	0,070	0,525
0,7	0,1476	0,080	0,541
0,8	0,1614	0,089	0,554
0,9	0,1752	0,099	0,565
1	0,189	0,109	0,575

Tableau 2.10. Indices de réfraction différentiels, coefficients d'absorption et rapports des signaux UV/RI en fonction de la fraction massique en styrène

La figure 2.13 représente la variation non linéaire du rapport des signaux UV/RI en fonction de la fraction massique en styrène du (co)polymère.

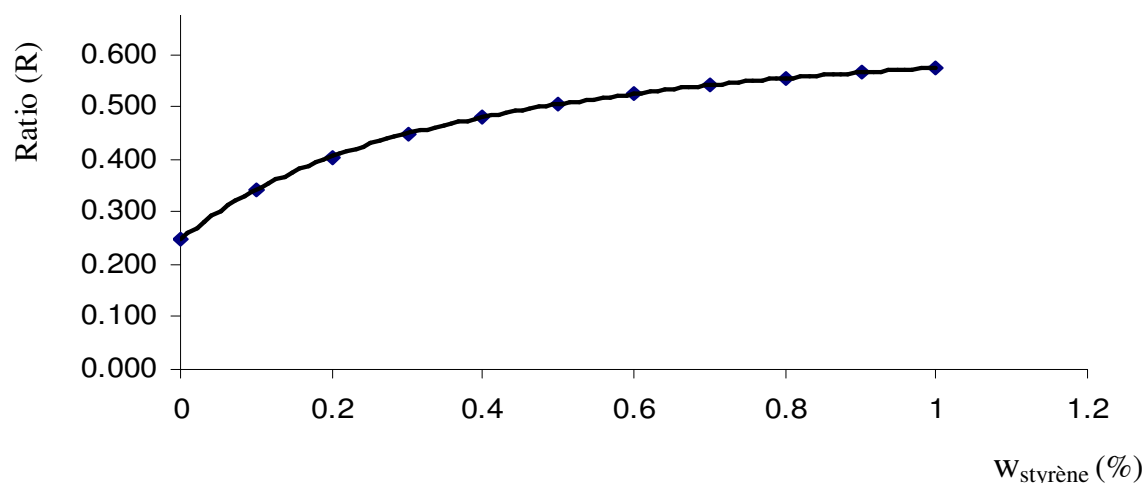


Figure 2.13. Rapports des signaux UV/RI en fonction de la fraction massique en styrène du (co)polymère

3.1.4 Chromatographie Liquide à Haute Pression (HPLC)

Principe

La caractérisation des polymères par HPLC, technique apparentée à la SEC mais différente par le mécanisme de rétention, permet de séparer les macromolécules selon leur composition chimique. Cette technique est peu sensible aux variations du poids moléculaire; par contre, elle fournit des renseignements uniques sur l'hétérogénéité chimique ce qui en fait un complément idéal à la SEC dans la caractérisation des systèmes polymères « complexes » tels que les mélanges de polymères et les copolymères.

Le principe de la séparation chromatographique utilisé ici est basé sur un mécanisme de précipitation-redissolution sous l'action d'un gradient de solvant. Au début de l'analyse, l'échantillon est injecté dans un éluant faible (ou non-solvant) afin que les composés précipitent sur la colonne. Un solvant plus fort est introduit ensuite. En augmentant progressivement la quantité de solvant, les composés se dissolvent et sont élués. En avant du front de gradient du solvant, les molécules reprécipitent et doivent attendre le passage de la phase mobile pour être dissoutes à nouveau. La séparation des différents composés du mélange initial est achevée lorsque ceux-ci se sont redissous pour différentes forces de l'éluant.

La figure 2.14 illustre le processus général d'élué. Dans le cas du stabilisant étudié ici :

- ✓ A représente l'ensemble des composés suivants : le styrène, le toluène, le macromère, le polyol et le polystyrène de faibles masses molaires
- ✓ B représente le polyol greffé et le polystyrène de hautes masses molaires

A est soluble dans le méthanol et B dans le dichlorométhane.

Appareillage

Le dispositif de chromatographie liquide haute pression (système HPLC Agilent 1100) utilisé comprend :

- un dégazeur,
- un injecteur automatique thermostaté,
- une pompe HPLC quaternaire,
- un four à colonne thermostaté à 30°C,
- une colonne remplie de gel de silice (Chromosphere 5 Si, 250 × 4,6 mm)
- un détecteur UV (longueur d'onde fixée à 260 nm).

Les éluants utilisés ici sont le dichlorométhane (DMC, HPLC grade) et le méthanol (MeOH, HPLC grade) fournis par Lab-scan. L'acquisition des données et le traitement des résultats sont réalisés à l'aide du logiciel HP Chemstation (Thermo Labsystems).

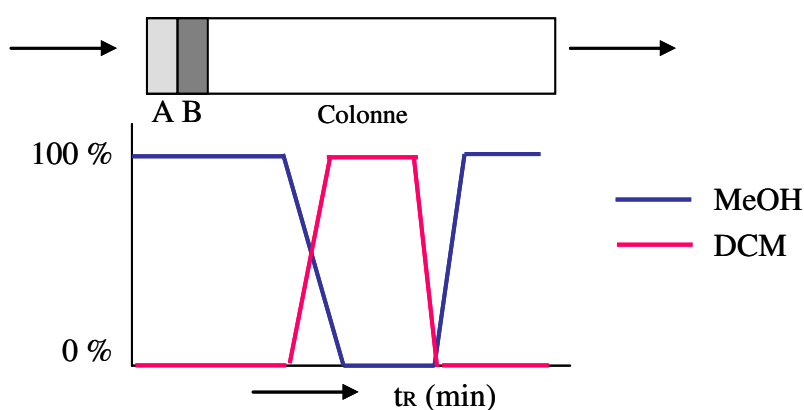
Préparation des échantillons

Les échantillons à analyser sont préparés par dissolution de 250 mg de stabilisant dans 5 ml de DCM. Ils sont ensuite filtrés (filtres Millipore, Millex LCR avec une taille de pore de 0.45µm). Le volume d'injection est de 25 µl.

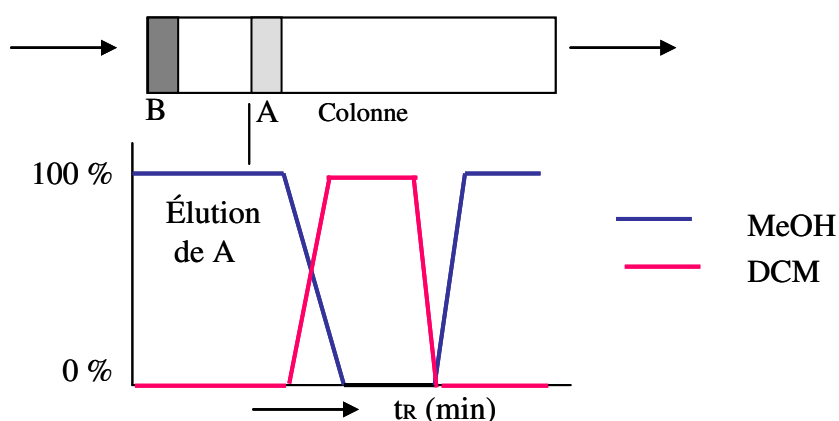
Analyses des échantillons

A la sortie de la colonne chromatographique, des échantillons sont collectés en continu grâce à un collecteur de fraction de Gilson 206 pendant 6 à 7 minutes de fractions (temps de rétention compris entre 13 et 20 min). Les fractions collectées sont évaporées et dissoutes à nouveau dans 2 ml de THF. Après filtration, une partie de ces fractions sont analysées par GPC couplée UV/RI.

Étape 1 : Injection



Étape 2 : Éluion des premiers composants



Étape 3 : Éluion des composants principaux

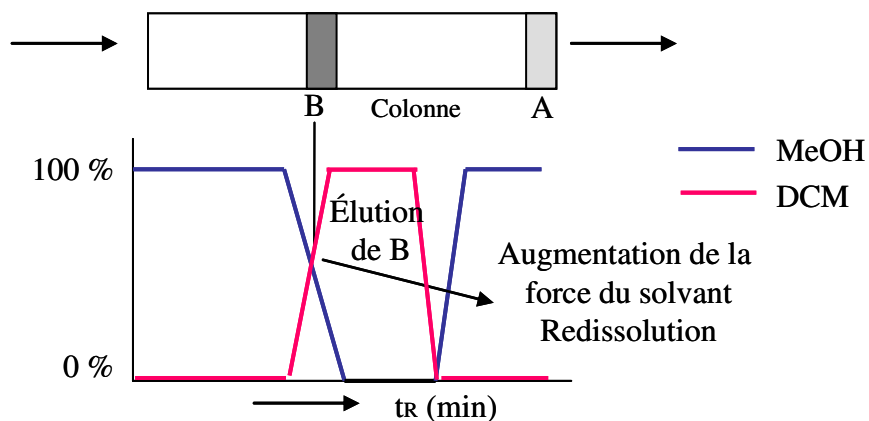


Figure 2.14 Schéma général du processus d'éluion de deux composés A et B sous l'action d'un gradient de solvant

3.2 CARACTERISATION DES DISPERSIONS

La mesure des diamètres moyens de particules en milieu dispersé a été effectuée par deux techniques complémentaires : la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse granulométrique par diffraction laser. Le comportement rhéologique des dispersions finales a été également déterminé.

3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis dans le cadre de cette étude, de visualiser la forme des particules du polystyrène dispersées dans le polyéther polyol, d'évaluer leur diamètre moyen et de détecter les éventuelles coalescences dont elles auraient pu être le siège. Les distributions de tailles de particules observées sur les clichés de MEB peuvent également permettre de valider les mesures de granulométrie par diffraction laser.

Principe de mesure

Cette technique d'analyse permet d'étudier qualitativement la morphologie des particules par une détection des « images lumineuses » obtenues lorsqu'un échantillon est balayé par un faisceau d'électrons (l'image lumineuse est formée par les électrons secondaires générés par l'interaction de la couche superficielle de l'échantillon avec les électrons émis par un filament de tungstène).

Appareillage

Le MEB utilisé dans le cadre de cette étude est un appareil JEOL JSM T330A. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Tension d'accélération entre 0,5 kV à 30 kV,
- Résolution de 4,5 nm à 30 kV- distance 8 mm,
- Vide : pression à 7.10^{-4} Pa,
- Détecteur à électrons secondaires,
- Filament en tungstène.

Conditions opératoires

La préparation de l'échantillon consiste à diluer le mélange polyéther polyol/polystyrène dans du méthanol dans un rapport 2/100. Cette solution est ensuite filtrée et séchée. Le film sec ainsi obtenu est recouvert d'une fine couche d'alliage d'or et de palladium (métal lourd) qui le rend conducteur et permet l'analyse MEB.

3.2.2 Analyse granulométrique par diffusion quasi-élastique de la lumière (QELS)

La diffusion quasi-élastique de la lumière (QELS) est une technique granulométrique permettant de déterminer les tailles de particules. Elle est basée sur l'analyse de la tache de diffusion d'un faisceau laser passant au travers une solution de particules mises en

suspension. Très rapide, fiable, et totalement automatisée, elle permet de mesurer des tailles de particules comprises entre 5 nm et quelques dizaine de microns.

Principe de mesure

Cette méthode est fondée sur l'étude du mouvement brownien des particules. Lorsqu'une dispersion de particules est éclairée par un faisceau lumineux, les fluctuations de fréquence et d'amplitude de la lumière diffusée dépendent de la taille des particules et de la viscosité du solvant. Plus leur taille est petite, plus les particules bougent. Leur mouvement est alors défini par le coefficient de diffusion d'une particule D , relié au diamètre hydrodynamique, d_h , par la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta d_h} \quad (2.10)$$

où k_B est la constante de Boltzmann égale à $1.39 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, T est la température en K, η est la viscosité de la phase continue en Pa.s et d_h est le diamètre hydrodynamique de la particule en m.

L'intensité de la lumière diffusée est mesurée par un photomultiplicateur. Le signal est ensuite traité par un corrélateur numérique qui fournit la fonction d'auto-corrélation correspondante. Cette fonction représente la probabilité de retrouver une particule à un instant $t + \tau$ au même point de l'espace que celui qu'elle occupait à l'instant t . Cette fonction d'auto-corrélation est une exponentielle décroissante dont la pente à l'origine est reliée au coefficient de diffusion des particules de l'échantillon par la relation :

$$G(\tau) = \langle I_\theta \rangle^2 \left[1 + \beta \exp(-\tau k^2 D) \right] \quad (2.11)$$

où $\langle I_\theta \rangle$ est l'intensité moyenne mesurée sous l'angle θ , β représente un paramètre ajustable qui dépend du rapport signal / bruit, $k = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$ est le vecteur d'onde avec n_0 l'indice de réfraction du solvant, λ_0 la longueur d'onde de la lumière incidente et θ l'angle d'observation.

Appareillage

Le dispositif utilisé dans cette étude est un Malvern 4700 qui comprend notamment :

- une source Laser Argon (modèle 2501, longueur d'onde 488 nm),
- un spectromètre goniomètre PCS 100,
- un photomultiplicateur placé à 90° de l'angle d'incidence,
- un corrélateur K-7032-ES.

Conditions opératoires

La préparation de l'échantillon consiste à diluer une fraction du mélange polyéther polyol/polystyrène dans du méthanol (facteur de dilution : 1/100). Cette solution est soumise à

des ultrasons pour assurer une bonne dispersion des particules. Elle est ensuite introduite, à température ambiante, dans une cuve agitée à 2000 trs/min qui assure l'alimentation continue de la cellule de mesure du granulomètre.

3.2.3 Etude rhéologique des dispersions

Une étude rhéologique des dispersions polystyrène/polyol a été réalisée afin de déterminer leurs viscosités.

Appareillage

Les analyses ont été réalisées avec un rhéomètre à déformation imposée RDA III commercialisé par la société Rheometrics Scientific.

Principe de mesure

Pour mesurer la viscosité des dispersions PS/PEO, deux configurations ont été utilisées: le cône-plan et le cône-couette. Le principe du rhéomètre consiste à mesurer le taux de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement, cette dernière variant linéairement de 1 à 100 s⁻¹. Si le fluide est newtonien, la viscosité, η , se calcule à partir de la relation suivante :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.12)$$

où τ est le taux de cisaillement (Pa) et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement (s⁻¹).

(1) Configuration cône- couette

Cette configuration est constituée de deux cylindres coaxiaux, le cylindre intérieur étant un cône et l'extérieur un cylindre concentrique du cône. La figure 2.15 montre une configuration typique de ce système où le fluide est confinée dans un intervalle étroit ($R_i/R_o \geq 0.99$).

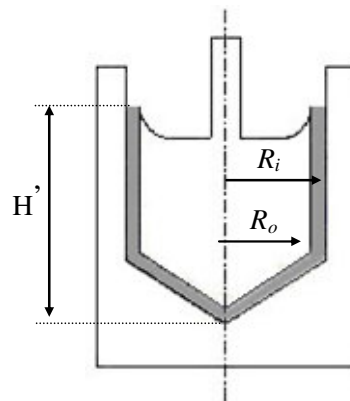


Figure 2.15. Configuration cône-
 R_o et R_i : Rayons intérieur et extérieur du cylindre
 H' : Hauteur du cône intérieur

La vitesse de cisaillement dépend des dimensions géométriques du système,

$$\dot{\gamma}(R_i) \cong \dot{\gamma}(R_o) = \frac{\Omega \bar{R}}{R_o - R_i} \quad (2.13)$$

où R_i et R_o sont respectivement les rayons intérieur et extérieur du cône,
 $\bar{R} = (R_o + R_i)/2$ est le rayon moyen.

Le taux de cisaillement est calculé à partir de la mesure du couple:

$$\tau(R_i) = \frac{M_i}{2\pi R_i^2 H'} \quad \text{ou} \quad \tau(R_o) = \frac{M_o}{2\pi R_o^2 H'} \quad (2.14)$$

où M_i et M_o sont respectivement les couples exercés sur les cylindres intérieur et extérieur,
 H' est la hauteur du cône intérieur,
 Ω est la vitesse angulaire.

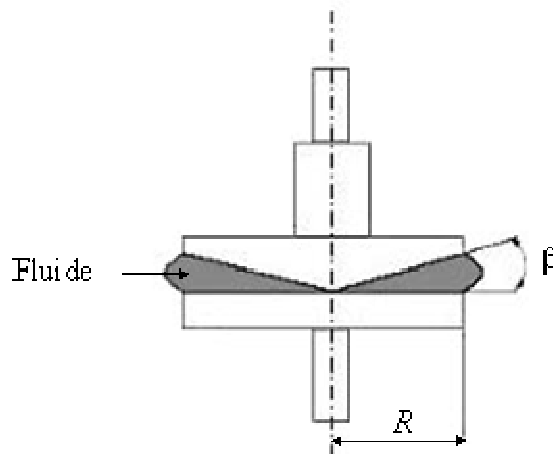
(2) Configuration cône-plan

Le système cône-plan (*cf.* figure 2.16) génère un écoulement du fluide avec un taux de cisaillement quasi uniforme. Si l'on considère le fluide contenu dans l'espace entre le plan et le cône, le taux de cisaillement du fluide dépend de la vitesse linéaire du plan et de la valeur de l'angle entre le cône et le plan. En supposant que le cône est stationnaire et que le plan tourne avec une vitesse angulaire constante, la vitesse de cisaillement et le taux de cisaillement sont calculés d'après les relations suivantes :

$$\dot{\gamma} = \Omega / \beta \quad (2.16)$$

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (2.17)$$

où M est le couple exercé, Ω la vitesse angulaire, R le rayon du plan et β l'angle que fait le



cône avec le plan ($\beta \leq 4^\circ$).

Figure 2.16. Configuration cône-plan

Chapitre 3 :

Etudes préliminaires du procédé d'élaboration des dispersions PS/Polyol

1 ETUDES PRELIMINAIRES AVEC DIFFERENTS STABILISANTS.....	65
1.1 EQUIPEMENT	66
1.2 CONSTITUANTS DES DISPERSIONS PS/PEO.....	66
1.2.1 Phase continue	66
1.2.2 Phase dispersée	66
1.2.3 Stabilisants	66
1.3 CONDITIONS OPERATOIRES.....	71
1.4 RESULTATS ET DISCUSSION	71
1.5 CONCLUSION.....	73
2 SYNTHESSES D'UN NOUVEAU STABILISANT	73
2.1 CONDITIONS OPERATOIRES.....	74
2.2 CHOIX DE LA PHASE CONTINUE	75
2.3 PLAN D'EXPERIENCES	76
3 CARACTERISATION DU NOUVEAU STABILISANT.....	79
3.1 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE (GC).....	79
3.2 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PRESSION COUPLEE UV (HPLC/UV)	81
3.3 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL (GPC).....	83
3.4 ANALYSE PAR GPC COUPLEE UV ET RI (GPC-UV-RI)	85
3.5 CONCLUSION.....	86
4 EFFICACITE DU NOUVEAU STABILISANT	87
4.1 CONDITIONS OPERATOIRES.....	87
4.2 RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCES	88
5 SYNTHESE DU NOUVEAU STABILISANT A L'ECHELLE PILOTE.....	90
5.1 INTRODUCTION.....	90
5.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL	90
5.3 RESULTATS	92
6 CONCLUSION	95

Avant l'analyse détaillée du procédé continu d'élaboration des dispersions polystyrène/polyéther polyol, une série d'études préliminaires a tout d'abord été effectuée à l'aide d'un réacteur fermé de petite capacité (500 ml) selon un procédé discontinu. Il s'agissait alors :

- d'une part, après une série de tests préliminaires réalisés avec des stabilisants de structures connues, de mettre au point la synthèse d'un nouveau stabilisant mieux adapté aux dispersions de type polystyrène/polyéther polyol,
- et, d'autre part, de déterminer les conditions opératoires de mélange des différents constituants sélectionnés dans le but d'obtenir un produit final (*i.e.* une dispersion stabilisée de particules de polystyrène dans du polyéther polyol) répondant aux trois critères suivants :
 - (1) une teneur en polystyrène comprise entre 30 et 40 % en poids de la dispersion finale,
 - (2) une taille moyenne des particules de polystyrène ne devant pas excéder une quinzaine de microns,
 - (3) une stabilité de la dispersion PS/PEO pour toute la durée de stockage du produit (*i.e.* avant son utilisation pour la synthèse des mousses renforcées de PU).

Une fois le nouveau stabilisant mis au point à l'aide d'un petit réacteur et caractérisé par différentes méthodes analytiques, l'étude s'est orientée sur la synthèse de celui-ci à plus grande échelle dans un réacteur de plus grande capacité, le but final étant de permettre par la suite l'élaboration de dispersions PS/PEO à l'échelle pilote, et ce, de manière continue.

1 ETUDES PRELIMINAIRES AVEC DIFFERENTS STABILISANTS

Il y a quelques années, une campagne d'expériences a été réalisée au sein de la société Dow Chemical pour obtenir des dispersions de particules de polyéthylène (PE) dans du polyéther polyol (« dispersions PE/PEO »). L'objectif était d'obtenir ces dispersions, directement, par mélange sous agitation mécanique de polyéthylène à l'état fondu dans du polyéther polyol. Pour stabiliser ces dispersions, il a été nécessaire de mettre au point un stabilisant pour prévenir la coalescence des particules de PE. Différentes structures de stabilisants ont alors été testées (rapports confidentiels de la société Dow Chemical d'avril 1999, janvier et février 2000). Les résultats acquis aux cours de ces essais ont servi de base, à ce travail, pour l'extension au cas des dispersions réalisées avec du polystyrène (« dispersions PS/PEO »). Dans un premier temps, des études préliminaires ont donc été effectuées avec différents stabilisants, de structures similaires à celles des stabilisants utilisés pour les dispersions PE/PEO, afin de tester leur efficacité vis-à-vis des nouvelles dispersions PS/PEO.

1.1 EQUIPEMENT

Ces études préliminaires ont été menées dans l'autoclave de 500 ml décrit dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.2.

1.2 CONSTITUANTS DES DISPERSIONS PS/PEO

1.2.1 Phase continue

Le polyéther polyol sélectionné pour constituer la phase continue du mélange est le Voranol (Polyol IP 3040). Sa structure ainsi que ses caractéristiques ont été données dans le chapitre 2, paragraphe 1.6.

1.2.2 Phase dispersée

Plusieurs grades de polystyrène ont été testés dans le but d'étudier l'influence de la fluidité de ce dernier sur la qualité et la stabilité des dispersions PS/PEO. Rappelons que cette fluidité, qui diminue avec la masse molaire moyenne en poids du PS, est caractérisée par un indice de fluidité à l'état fondu (MFI ou Melt Flow Index). Les trois grades de PS étudiés, par ordre de viscosité croissante, sont :

- le polystyrène, Styrofoam 640 (MFI égal à 39),
- le polystyrène cristal, Styron 680E (MFI égal à 7.1),
- le polystyrène cristal, Styron 648 (MFI égal à 1.3).

Les autres caractéristiques de ces trois polystyrènes sont données au paragraphe 1.4 du chapitre 2.

1.2.3 Stabilisants

Quelques études (Barret, 1975, Guyot *et al.*, 1999) ont montré que les stabilisants permettant d'obtenir la meilleure stabilité pour les dispersions de particules de polymère dans une phase continue sont, soient des copolymères greffés, soient des copolymères à blocs.

Dans le cadre de notre étude, plusieurs stabilisants ont été testés dans le but d'assurer la bonne dispersion du polystyrène dans le Voranol (*i.e.* obtention de particules de PS de petites dimensions sans décantation). Leurs structures ont été définies sur la base des structures des stabilisants utilisés pour les dispersions « PE/PEO » en substituant aux chaînes solubles dans le PE des chaînes solubles dans le PS. Il s'agit donc de copolymères à blocs ou greffés dont une partie est soluble dans le polyéther polyol et l'autre partie dans le polystyrène. Ces stabilisants sont les suivants :

- (1) Le copolymère à blocs styrène (S)/anhydride maléique (AM), noté aussi SAM, comportant 1,5 % en poids d'AM dont la structure est rappelée ci-après.

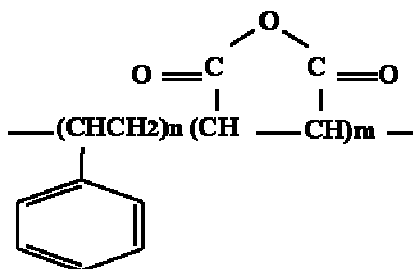


Figure 3.1. Structure du copolymère à blocs styrène/anhydride maléique

La nomenclature DOW pour ce stabilisant est **LP20040703**.

- (2) Le copolymère à blocs styrène (S)/anhydride d'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) dissout dans du polyéther polyol (Voranol IP3040). Trois stabilisants ont été réalisés avec différents pourcentages en poids des trois composants (Styrène, HEMA et Voranol). La nomenclature DOW de chacun des ces stabilisants est notée en fin de ligne entre parenthèses.

- Copolymère [S (38.7 %), HEMA (1.3 %)], IP3040 (60 %) (**LP20040712**)
- Copolymère [S (37.4 %), HEMA (2.6 %)], IP3040 (60 %) (**LP20040713**)
- Copolymère [(S (36.1 %), HEMA (3.9 %)], IP3040 (60 %) (**LP20040714**)

La structure générale des ces trois stabilisants est représentée dans la figure 3.2.

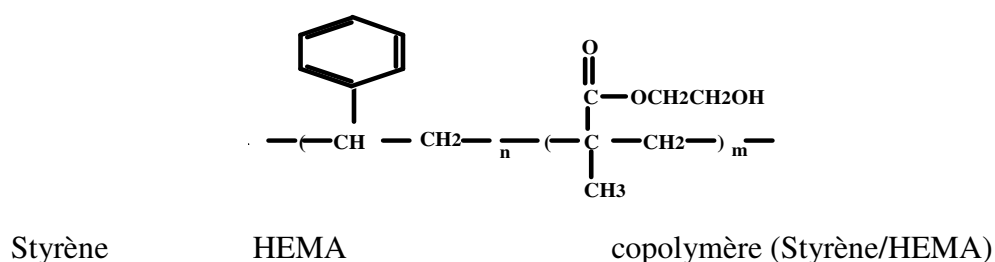


Figure 3.2 Structure du copolymère à blocs styrène/anhydride d'hydroxyéthylméthacrylate

- (3) Le copolymère à blocs styrène(S)/anhydride d'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)/Isoprène(I) dissous dans du polyéther polyol (Voranol IP3040). Sa structure est représentée dans la figure 3.3. La nomenclature DOW pour ce stabilisant est **Tercarol 1313**.

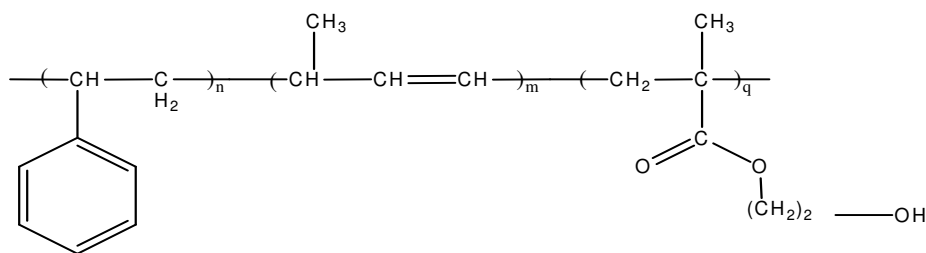


Figure 3.3. Structure du copolymère à blocs (S)/(HEMA)/(I)

- (4) Le copolymère à blocs styrène(S)/Isoprène(I) comportant 1,7 % en poids de fonctions styréniques et dont la fluidité relativement élevée (MFI égal à 106) permettra de diminuer la viscosité du mélange polystyrène/stabilisant et favorisera la dispersion du PS sous cisaillement. La structure du copolymère S/I est représentée dans la figure 3.4. La nomenclature DOW pour ce stabilisant est **LP20050216**.

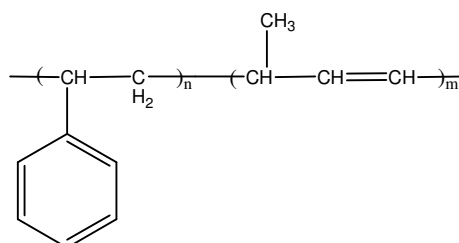


Figure 3.4. Structure du copolymère à blocs styrène(S)/ Isoprène(I)

- (5) Le copolymère greffé SAM/Jeffamine. Ce copolymère greffé est le produit de la réaction entre le copolymère SAM décrit précédemment (n°1 de cette liste) et un polyol monoamine (Jeffamine). Trois stabilisants ont été réalisés avec différents pourcentages en poids des réactifs initiaux, SAM et Jeffamine, comme indiqués ci-dessous (la nomenclature DOW de chacun des ces copolymères greffés est rappelée en fin de ligne) :
- Copolymère SAM (taux massique de fonction AM : 1.5 %) (76 %) /Jeffamine (24 %) (**LP20040704**)
 - Copolymère SAM (taux massique de fonction AM : 1.0 %) (83 %) / Jeffamine (17 %) (**LP20040705**)
 - Copolymère SAM (taux massique de fonction AM : 7.0 %) (41 %) / Jeffamine (59 %) (**LP20040709**)

La structure générale des ces trois stabilisants est représentée dans la figure 3.8.

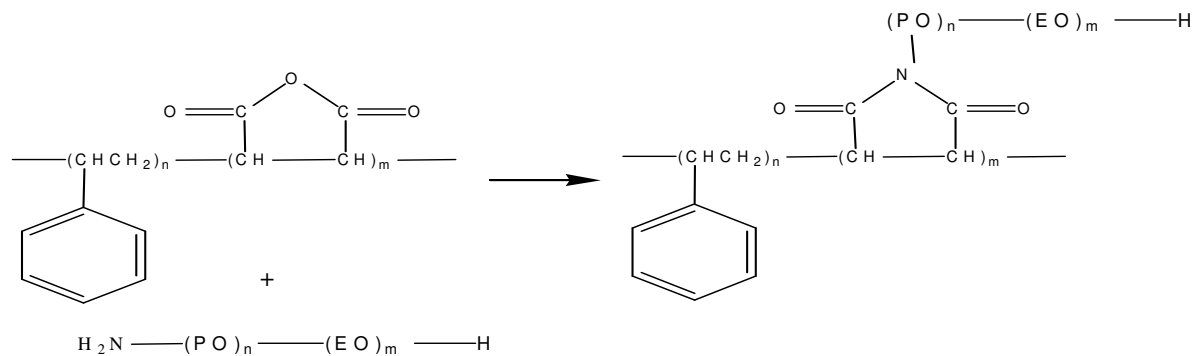


Figure 3.8. Structure du copolymère SAM/Jeffamine

- (6) Le copolymère greffé polystyrène/S5200, obtenu par polymérisation radicalaire du styrène en solution dans du polyéther polyol (Voranol IP 3040) et en présence d'un précurseur de stabilisant (S5200) de masse molaire égale à environ $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La figure 3.5 présente la réaction de synthèse de ce précurseur (par transétherification d'un vinyltriméthoxysilane avec un polyéther triol) et sa structure qui comporte trois chaînes solubles dans le polyéther polyol et une fonction vinylique à partir de laquelle s'effectue, par la suite, la croissance de la chaîne polystyrène.

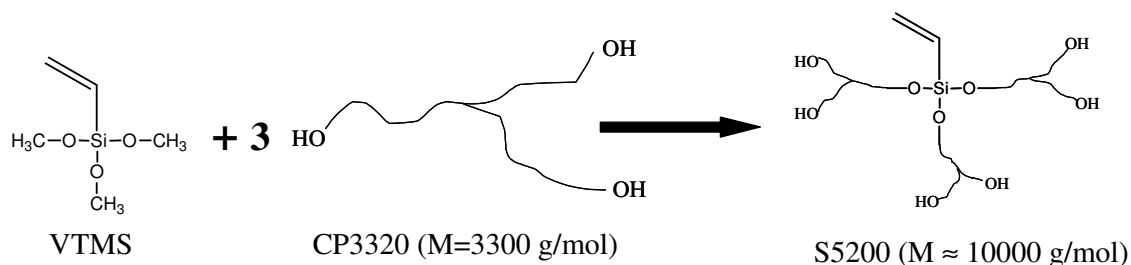


Figure 3.5. Schéma réactionnel de la synthèse du précurseur de stabilisant S5200

VTMS : Vinyltriméthoxysilane

CP3320 : Polyéther triol

S5200 : Précurseur de stabilisant

Il faut noter que le précurseur du stabilisant S5200 est un mélange de plusieurs molécules (présence notamment de molécules comportant deux fonctions vinyles comme on peut le voir sur la figure 3.6 qui donne les différents produits issus de la synthèse du précurseur). Par conséquent, le copolymère greffé qui en résulte présente en plus du produit attendu d'autres sous-produits (polyols à plusieurs ramifications) issus de la réaction avec les trois molécules décrites figure 3.6. La nomenclature DOW pour ce stabilisant est **CPP P-06.39**.

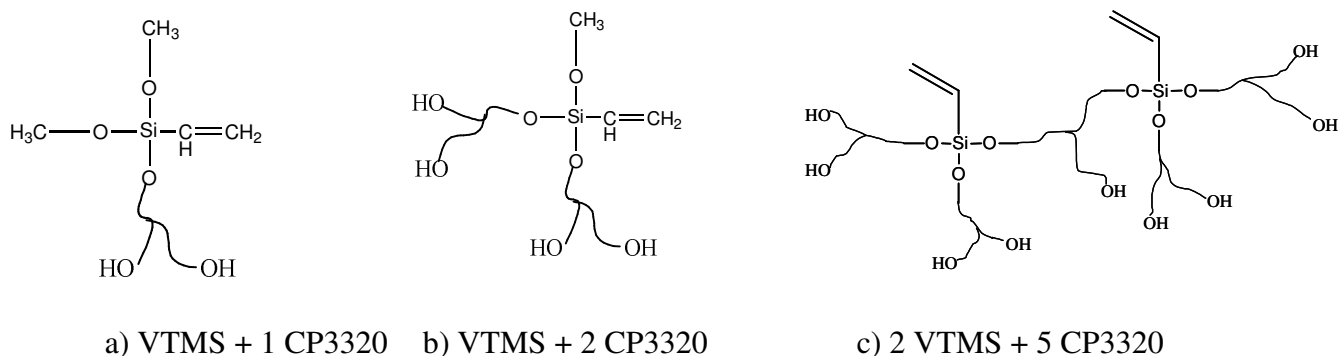


Figure 3.6. Sous-produits issus de la synthèse du stabilisant S5200

- (7) Le copolymère greffé polystyrène/Macromère obtenu par polymérisation radicalaire du styrène en solution dans du polyéther polyol et en présence d'un précurseur du stabilisant (Macromère) La composition en poids de ce stabilisant est la suivante : copolymère [PS (15 %)/Macromère (15 %)], Polyol (70 %). La structure du précurseur du stabilisant (Macromère) est décrite dans le chapitre 2, §1.5. La figure 3.7 donne la structure du copolymère obtenu de façon majoritaire. En effet, comme dans le cas précédent, ce stabilisant est un mélange de plusieurs molécules qui se différencient par le nombre de doubles liaisons incluses dans leur formule (nombre qui peut varier de 0 à 5 ou 6). Par conséquent, le copolymère résultant est lui aussi un mélange de molécules de polyol comportant une ou plusieurs ramifications de PS greffé. La nomenclature DOW pour ce stabilisant est *LP20050217*.

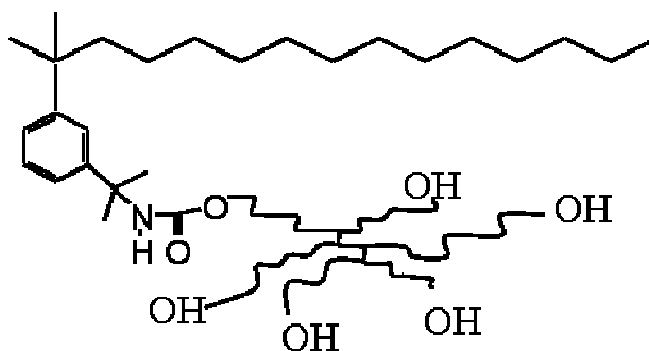


Figure 3.7. Structure du copolymère greffé polystyrène/ Macromère

1.3 CONDITIONS OPERATOIRES

Le protocole d'élaboration d'une dispersion PS/PEO obtenue sous agitation mécanique à partir de polystyrène fondu dans du polyéther polyol et en présence d'un stabilisant est le suivant :

- Inertage à l'azote du réacteur avant et pendant toute la durée de l'expérience.
- Préparation d'un mélange de granulés de polystyrène, de polyéther polyol et de stabilisant dans les proportions massiques suivantes : 15 % de stabilisant, 20 % de polystyrène et 65 % de polyéther polyol (le poids total du mélange restant fixe et égal à 300 grammes pour l'ensemble des expériences).
- Introduction de ce mélange dans le réacteur.
- Début du chauffage et mise en route de l'agitation
- Maintien de l'agitation sous une vitesse de 500 trs/min, pendant toute la période de plastification du polystyrène, soit 25 minutes.
- Chauffage jusqu'à une température maximale de 190°C ou 210°C selon le grade de polystyrène utilisé puis augmentation de la vitesse d'agitation entre 1500 et 3000 trs/min et maintien de celle-ci à une valeur constante durant 70 minutes.
- Arrêt du chauffage avec maintien de l'agitation.
- Lorsque la température atteint 80°C, arrêt de l'agitation et récupération de la dispersion PS/PEO.

1.4 RESULTATS ET DISCUSSION

Des dispersions PS/PEO ont été réalisées en présence des différents stabilisants précédemment cités dans le réacteur fermé de 500 ml selon le protocole ci-dessus. Dans le tableau 3.1 sont données les conditions opératoires d'élaboration des dispersions (nature et proportions de chacun des constituants et température maximale de mélange).

Le tableau 3.1 récapitule également les résultats en termes de stabilité des dispersions et de taille moyenne des particules de PS obtenues. Ces résultats peuvent être classés en trois catégories :

- ✓ Soit les granulés polystyrène parviennent à se plastifier correctement mais une prise en masse ultérieure autour de l'agitateur est observée avec pour conséquence une séparation de phases. Dans ce cas, il s'est avéré impossible d'obtenir une dispersion.
- ✓ Soit une dispersion est obtenue mais celle-ci est caractérisée par une très forte instabilité, une décantation se produisant après une ou quelques heures selon les cas. La distribution des tailles des particules de polystyrène est alors mesurée directement après l'élaboration de la dispersion et une taille moyenne des particules est déterminée.
- ✓ Soit une dispersion, stable durant au moins une semaine, est obtenue. La distribution des tailles des particules de polystyrène est alors mesurée trois jours après l'élaboration de la dispersion et une taille moyenne des particules est déterminée.

Stabilisant	Polystyrène	Polyol	Temp. Max (°C)	Résultats	
CPP P-06.39	PS 640	IP3040	190	Prise en masse du polystyrène, séparation de phase, <i>pas de dispersion</i>	
LP20040703			190	Prise en masse du polystyrène, séparation de phase, <i>pas de dispersion</i>	
			210	Prise en masse du polystyrène, séparation de phase, <i>pas de dispersion</i>	
LP20040704			190	Prise en masse du polystyrène, séparation de phase, <i>pas de dispersion</i>	
LP20040705			200	Dispersion instable, taille moyenne des particules de PS : 120 µm <i>Décantation après une heure</i>	
LP20040709			190	Dispersion instable, taille moyenne des particules de PS : 90 µm <i>Décantation après 24 heures</i>	
LP20040712			190	Prise en masse du polystyrène, séparation de phase, <i>pas de dispersion</i>	
LP20040713			190	Prise en masse du polystyrène, séparation de phase, <i>pas de dispersion</i>	
LP20040714			PS 680E	200	Dispersion instable, taille moyenne des particules de PS : 90 µm <i>Décantation après 2 heures</i>
			PS 640	190	Dispersion instable, taille moyenne des particules de PS : 70 µm <i>Décantation après 2 jours</i>
Tercarol 1313	PS 640	190	Prise en masse du polystyrène, séparation de phase, <i>pas de dispersion</i>		
LP20050216		190	Prise en masse du polystyrène, séparation de phase, <i>pas de dispersion</i>		
LP20050217	PS 648	210	Taille moyenne des particules de PS : 60 µm Décantation après une semaine		
	PS 680E	200	Taille moyenne des particules de PS : 59 µm Décantation après une semaine		
	PS 640	190	Taille moyenne des particules de PS : 35µm Dispersion stable dans le temps, mais avec des particules de PS dont la taille peut excéder 100 µm		

Tableau 3.1. Nature des constituants et température de synthèse des dispersions PS/PEO
Stabilité des dispersions et taille moyenne des particules de PS obtenues

1.5 CONCLUSION

Les premiers résultats obtenus ont été dans l'ensemble peu encourageants. Seul le copolymère greffé polystyrène PS/ Macromère (*LP20050217*) a permis d'obtenir des dispersions relativement stables de particules de polystyrène au sein du polyéther polyol et ceci avec les trois grades de polystyrène. Cependant, ces dispersions ne se sont pas toujours avérées stables sur une très longue durée (supérieure à une semaine) notamment pour celles réalisées avec les grades de PS les moins fluides (PS648 et PS680E). Par conséquent, il a été décidé d'approfondir les connaissances relatives à ce stabilisant (*LP20050217*). La suite du chapitre est donc consacrée à l'étude détaillée de la synthèse de ce stabilisant et à sa caractérisation, ceci afin de mieux maîtriser sa structure et donc ses propriétés finales.

A l'issue de ces premiers essais préliminaires, un autre choix a été également fait concernant la nature du polystyrène utilisé. En effet sur les trois grades étudiés, seul celui dont la température de transition vitreuse est la plus basse, le polystyrène PS 640, a permis de réaliser des dispersions à une température de 190°C évitant ainsi toute dégradation du Voranol.

2 SYNTHÈSES D'UN NOUVEAU STABILISANT

Le schéma réactionnel de la synthèse du stabilisant noté *LP20050217* est rappelé dans la figure 3.9. Il s'agit d'une polymérisation radicalaire du styrène amorcée par de l'AMBN, à partir de la fonction vinyle de la molécule du Macromère. Cette polymérisation s'effectue dans du polyéther polyol (dilué ou non avec du toluène) et en présence d'un agent de transfert (N-Dodecyl Mercaptan : NDM). Les conditions opératoires de synthèse de ce stabilisant seront exposées en détails par ailleurs.

A l'issue des premières expériences réalisées avec ce nouveau stabilisant, un choix sur le type de polyéther polyol utilisé comme phase continue sera fait. Un plan d'expériences sera ensuite été effectué pour déterminer les proportions optimales de chacun des réactifs intervenant dans la synthèse du stabilisant (styrène et Macromère)

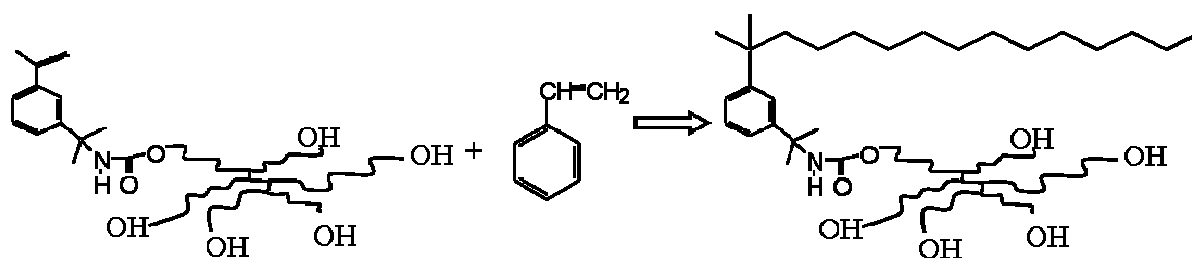


Figure 3.9. Schéma réactionnel de la synthèse du copolymère greffé polystyrène / Macromère

2.1 CONDITIONS OPERATOIRES

Le réacteur en verre d'un litre utilisé pour synthétiser le stabilisant est celui décrit dans le chapitre 2, §2.1.1. La polymérisation du styrène en présence du Macromère est réalisée en semi-continu selon le protocole suivant :

1. La phase continue (le polyéther polyol dilué éventuellement avec du toluène) est tout d'abord placée dans le réacteur dans une proportion correspondant à 60 % en poids de la dispersion finale. Elle est ensuite chauffée jusqu'à 125°C sous agitation à 800 trs/min et sous atmosphère inerte.
2. Un mélange composé de styrène, de Macromère, d'amorceur et d'agent de transfert, est préparé à température ambiante dans une ampoule en verre. Les pourcentages en poids d'amorceur et d'agent de transfert dans ce mélange sont respectivement égaux à 0,38 % et 0,1 %. Ce mélange représente 40 % en poids de la dispersion finale.
3. Lorsque la température atteint 125°C et se stabilise, l'addition de ce mélange est effectuée par une goutte à goutte pendant une durée de deux heures. L'agitation est ensuite maintenue à 125°C pendant 30 minutes.
4. Tout en maintenant l'agitation, le chauffage est stoppé. Le produit est alors récupéré lorsque la température atteint 80°C.

La figure 3.10 montre l'évolution de la température en fonction du temps. Les différentes étapes de la synthèse du stabilisant y sont également indiquées.

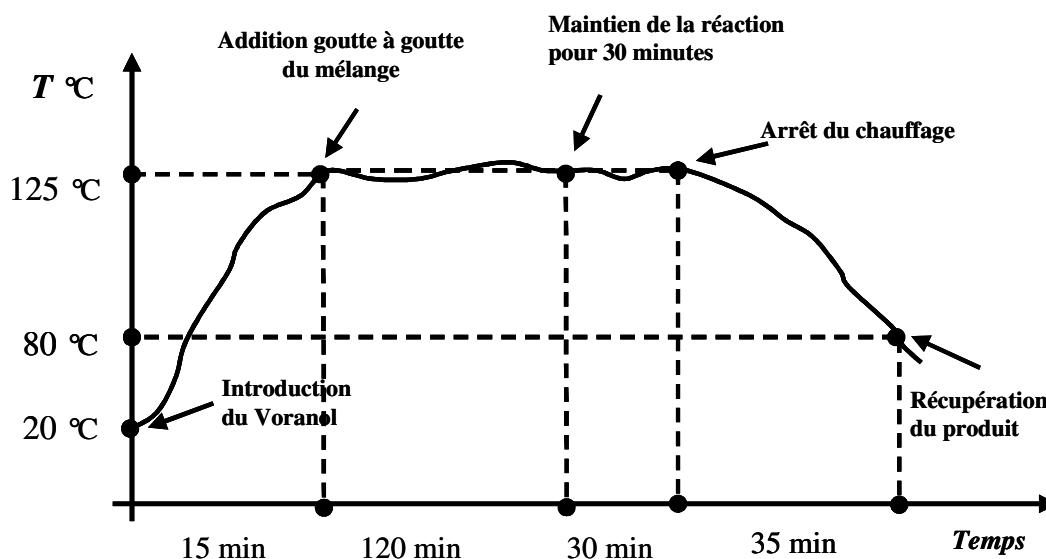


Figure 3.10 Evolution de la température en fonction du temps au cours des différentes étapes de la synthèse du stabilisant

2.2 CHOIX DE LA PHASE CONTINUE

Concernant la phase continue au sein de laquelle est réalisée la synthèse du stabilisant, il était possible de choisir entre deux types de polyéther polyols. Une comparaison a été faite entre :

- le polyéther polyol, IP 3040, utilisé comme phase continue dans la synthèse des dispersions PS/PEO,
- le polyéther polyol, Voranol, utilisé dans la synthèse du Macromère.

Les caractéristiques de ces deux polyéther polyols sont données dans le chapitre 2, paragraphe 1.6 b.

Deux stabilisants, notés Stab1 et Stab2, ont donc été synthétisés, suivant le protocole précédent, en utilisant ces deux polyéther polyols comme phase continue. Les proportions massiques de leurs constituants étaient les suivantes :

- Stab1 : 40 % de copolymère [Styrène (20 %)/ Macromère (20 %)] dilué dans 60 % de polyéther polyol, IP 3040.
- Stab2 : 40 % de copolymère [Styrène (20 %)/ Macromère (20 %)] dilué dans 60 % de polyéther polyol, Voranol.

Par la suite, des dispersions PS/PEO ont été réalisées avec ces deux stabilisants dans le réacteur en inox de 500 ml (*cf.* chap.2, §2.1.2). Le tableau 3.2 résume les proportions massiques initiales des constituants de ces dispersions ainsi que les conditions opératoires de leur élaboration. Les résultats obtenus montrent que la taille moyenne des particules de PS obtenues est plus faible avec le second stabilisant (Stab2). Les courbes de la figure 3.11 représentant les distributions complètes des tailles de particules confirment cet écart et, par conséquent, la meilleure efficacité du deuxième stabilisant qui sera utilisé dans la suite de ce travail.

Nature du stabilisant	Stabilisant (%)	Polystyrène (%)	Polyol (%)	Vitesse maximale (trs/min)	Température maximale (°C)	Taille moyenne des particules de PS (µm)
Stab1, synthétisé avec le PEO, IP 3040	10	30	60	3000	190	32
Stab2, synthétisé avec le PEO, Voranol	10	30	60	3000	190	20

Tableau 3.2. Conditions opératoires d'élaboration des dispersions PS/PEO effectuées avec deux stabilisants différents et taille moyenne des particules de PS

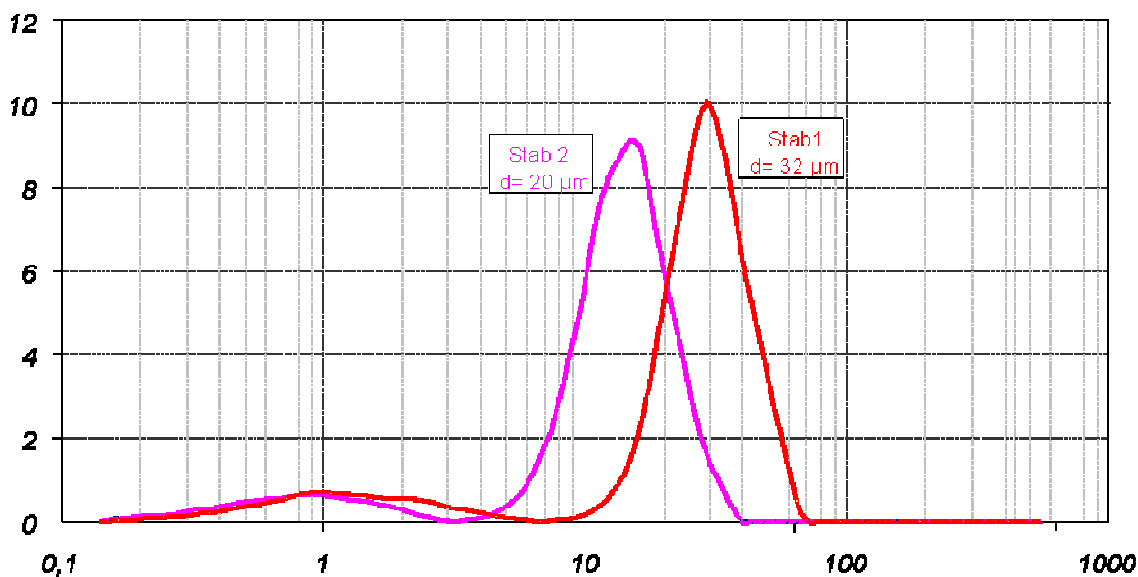


Figure 3.11. Distributions des tailles de particules de PS obtenues avec les deux stabilisants, Stab1 et Stab2

Lors de la synthèse des deux stabilisants, nous avons observé que le milieu réactionnel devenait de plus en plus visqueux au fur et à mesure de l'addition du mélange Styrène/Macromère. Pour limiter ce phénomène susceptible de diminuer la vitesse de diffusion des réactifs dans le milieu et donc la vitesse de la réaction, nous avons dilué la phase continue constituée de polyéther polyol avec du toluène, qui est un solvant de tous les composants du stabilisant et qui peut être éliminé par la suite par une simple extraction effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Un certain nombre de synthèses du stabilisant ont été donc réalisées en utilisant comme phase continue un mélange de polyéther polyol (Voranol) et de toluène. Cependant, malgré l'amélioration constatée, il n'a jamais été possible d'atteindre les spécifications requises pour les dispersions PS/PEO, à savoir un taux massique de 40 % en polystyrène et une taille moyenne des particules ne dépassant pas les 15 µm. Pour déterminer les proportions optimales des différents réactifs de la synthèse du stabilisant, il a donc été décidé de réaliser le plan d'expériences complet qui est décrit ci-après.

2.3 PLAN D'EXPERIENCES

Ce plan d'expériences vise à déterminer, en effectuant un minimum d'expériences, les proportions optimales des réactifs intervenant dans la synthèse du stabilisant. Dans un premier temps, le choix des paramètres opératoires (encore désignés sous le terme de facteurs du plan d'expériences) et leurs variations seront explicités et le nombre minimal d'expériences à réaliser sera déterminé. Dans une seconde partie, les résultats obtenus seront discutés en terme d'influence des facteurs choisis sur la stabilité des dispersions PS/PEO et la taille moyenne des particules de PS. Enfin, dans une troisième et dernière partie, la caractérisation de ce nouveau stabilisant par différents types d'analyses sera réalisée dans le but d'établir une relation entre la structure de ce dernier et son efficacité vis-à-vis de la stabilisation des dispersions PS/PEO.

2.3.1 Réactifs utilisés et choix des paramètres

Les réactifs utilisés pour la synthèse du stabilisant ainsi que leurs proportions respectives sont donnés ci-dessous :

- La phase continue est constituée de polyéther polyol, Voranol et de toluène. La proportion massique de ces deux constituants, identique pour tous les essais, représente 60 % en poids du mélange total.
- La phase dispersée est constituée de styrène et de Macromère. La proportion massique de ces deux constituants est identique pour tous les essais et représente 40 % du mélange total.
- Les pourcentages en poids d'amorceur et d'agent de transfert, également identiques dans toutes les expériences, représentent respectivement 0.38 % et 0.1 % du poids total de la phase dispersée.

La masse totale de la phase dispersée et de la phase continue est égale à 300 grammes

Les deux paramètres opératoires de la synthèse qui ont été choisis comme facteurs du plan d'expériences sont :

- le pourcentage de polyéther polyol Voranol dans la phase continue qui varie entre 0 et 100 % en poids de la masse totale de la phase continue,
- le pourcentage de styrène dans la phase dispersée qui varie entre 37,5 et 62,5 % en poids de la masse totale de la phase dispersée.

Les composants utilisés lors de la synthèse du stabilisant ainsi que les variations respectives de leurs proportions sont récapitulés dans le tableau 3.3.

Composants	Pourcentage en poids dans la phase continue (%)	Pourcentage en poids dans la phase dispersée (%)	Pourcentage en poids dans le mélange total (%)
Polyéther polyol	0 - 100	0	0 -60
Styrène	0	37.5- 62.5	15 -25
<u>Phase continue</u> : Polyéther polyol + toluène = 60 % en poids de la masse totale du mélange			
<u>Phase dispersée</u> : Styrène + Macromère = 40 % en poids de la masse totale du mélange			

Tableau 3.3. Pourcentages en poids des différents constituants intervenant dans la synthèse du stabilisant

2.3.2 Détermination du nombre d'expériences

Un plan d'expériences simple a été réalisé de telle sorte que les résultats obtenus puissent être exploités par la suite pour réaliser tout type de modélisation (modèle mathématique, réseau de neurone,...). Le choix s'est porté sur **un plan factoriel complet à trois niveaux**. Les conditions opératoires de quinze expériences ont été déterminées (cf. figure 3.12) dans l'intervalle de proportions des réactifs récapitulées dans le tableau 3.3. Neuf expériences seront utilisées pour d'établir le modèle, quatre pour le valider et enfin deux expériences répétées (au centre) permettront de tester la reproductibilité du système.

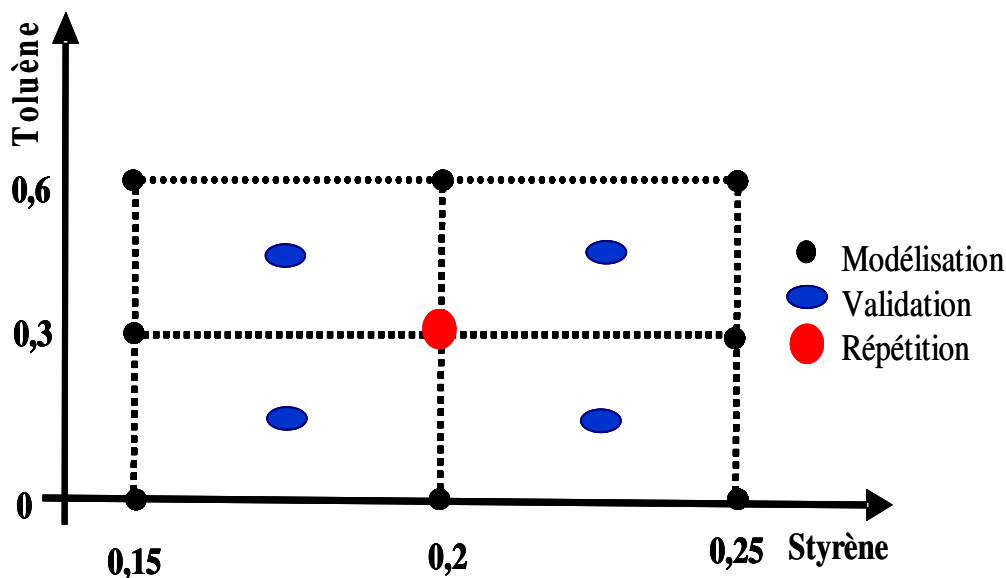


Figure 3.12. Schéma récapitulatif des points expérimentaux du plan d'expériences

2.3.3 Réalisation des expériences

Le toluène est un produit toxique. Sa température d'ébullition étant de 125°C, il s'est avéré nécessaire d'effectuer les essais de polymérisation dans un autoclave. Afin que toutes les expériences soient réalisées dans des conditions similaires, celles-ci ont été réalisées au centre de recherche de la société Dow Chemical à Terneuzen dans un réacteur en verre à double paroi conçu pour travailler sous pression. Les réactifs et leurs proportions pour chacun des quinze essais sont récapitulés dans le tableau 3.4. Le septième essai (Run # 7) a été effectué trois fois (ces essais seront numérotés par la suite, respectivement, Run # 7a, Run # 7b et Run # 7c).

Les expériences ont été réalisées suivant la procédure décrite précédemment. Une étape supplémentaire d'extraction du toluène d'une durée d'une heure a été ajoutée quand cela a été nécessaire.

Numéro d'essai	Styrène (%)	Macromère (%)	Polyéther polyol (%)	Toluène (%)
Run # 1	15	25	0	60
Run # 2	15	25	30	30
Run # 3	15	25	60	0
Run # 4	17.5	22.5	15	45
Run # 5	17.5	22.5	45	15
Run # 6	20	20	0	60
Run # 7a,b,c *	20	20	30	30
Run # 8	20	20	60	0
Run # 9	22.5	17.5	15	45
Run # 10	22.5	17.5	45	15
Run # 11	25	15	0	60
Run # 12	25	15	30	30
Run # 13	25	15	60	0

Tableau 3.4. Tableau récapitulatif des conditions opératoires de l'ensemble des 15 essais du plan d'expériences (* expérience répétée 3 fois)

3 CARACTERISATION DU NOUVEAU STABILISANT

Les stabilisants obtenus à partir des quinze essais du plan d'expériences ont été analysés par différentes techniques d'analyses complémentaires (GC, GPC, GPC/UV/IR, HPLC/UV,...). Rappelons que les objectifs visés sont, d'une part, de déterminer les proportions optimales des réactifs intervenant dans la synthèse du stabilisant, et d'autre part, à plus long terme de mieux comprendre les relations existantes entre l'efficacité en terme de stabilisation des dispersions PS/PEO et la structure chimique de ce stabilisant.

3.1 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE (GC)

La chromatographie gazeuse (GC) a permis de déterminer les taux résiduels de styrène et de toluène. Afin d'étudier l'impact de l'étape d'extraction sur la mesure de la teneur en styrène, les essais réalisés sans toluène dans la phase continue ont été analysés avant et après l'étape d'extraction effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif (Run # 3, 8 et 13, tableau 3.5).

Numéro du stabilisant	Teneur massique en styrène avant extraction (%)	Teneur massique en styrène après extraction (%)
Run # 3	4,80	0,22
Run # 8	5,36	0,31
Run # 13	5,39	0,25

Tableau 3.5 Teneur en styrène résiduel dans les échantillons issus des essais 3, 8, et 13 avant et après passage à l'évaporateur rotatif

Pour les stabilisants synthétisés en phase homogène constituée uniquement de polyéther polyol (sans toluène), on constate donc que le taux massique résiduel de styrène se situe aux environs de 5 % avant le passage en évaporateur rotatif. Il a été impossible de mesurer de façon précise le taux de styrène résiduel dans les stabilisants dont la phase continue comportait du toluène car le styrène était également éliminé en partie lors du passage en évaporateur rotatif (*cf.* tableau 3.6).

Numéro du stabilisant	Teneur massique en styrène (%) après extraction du toluène	Teneur massique en toluène (%) après extraction du toluène
Run # 1	0,01	0,01
Run # 2	0,53	0,57
Run # 4	0,07	0,02
Run # 5	0,22	0,02
Run # 6	0,19	0,09
Run # 7 a	0,46	0,24
Run # 7 b	0,51	0,44
Run # 7 c	0,26	0,14
Run # 9	0,12	0,05
Run # 10	0,26	0,05
Run # 11	-	-
Run # 12	0,30	0,12

Tableau 3.6. Teneurs en styrène et en toluène résiduels dans les échantillons issus des essais 1 à 12 après extraction du toluène

L'essai n°11 a été écarté des analyses et, par la suite, de l'exploitation du plan d'expériences car après extraction du toluène, une prise en masse du milieu a été observée rendant impossible toute analyse.

Par ailleurs, afin de réduire la teneur en styrène résiduel en dessous de 5 %, il a été décidé d'effectuer par la suite (*cf.* expériences en réacteur pilote, § 6.2.2) un ajout de 0,1 % d'amorceur, lors de la synthèse du stabilisant, 30 minutes après l'arrêt du goutte à goutte (*cf.* procédure de synthèse du stabilisant, § 3.1).

3.2 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PRESSION (HPLC)

Le stabilisant a été synthétisé en faisant polymériser le styrène à partir du macromère dans une phase continue constitué de polyéther polyol dilué par du toluène à différentes concentrations. Cependant, le taux de conversion de cette réaction de greffage étant relativement faible, une fraction importante des réactifs initiaux (styrène et Macromère) sont susceptibles de rester dans le stabilisant final. De plus, l'homopolymérisation du styrène est loin d'être négligeable et par conséquent la présence de polystyrène dans le milieu est inévitable. Puisque dans le mélange final, on suppose *a priori* que seules les molécules de Copolymère Styrène/macromère sont responsables de la stabilisation de la dispersion, il était nécessaire de développer une méthode pour isoler ce matériel des autres composants du mélange. Pour obtenir cette séparation spécifique, la technique d'éluion par gradient de solvant a été retenue, la détection des différentes espèces étant réalisée par spectrographie UV.

La figure 3.13 montre les spectres d'éluion obtenus (intensité du signal UV en fonction du temps d'éluion) après injection d'un échantillon de l'essai n°8 et de l'ensemble des composants initiaux, à savoir, le polyol polyéther, le toluène, le styrène et le Macromère. Sur le spectre de l'échantillon issu de cet essai, on observe entre 13-20 mn, un chevauchement de deux pics. La détermination de l'aire associée à ces 2 pics rapportée à l'aire totale permet de calculer le taux de greffage en PS de la molécule de Macrom (cf chapitre 2, § 3.1.4).

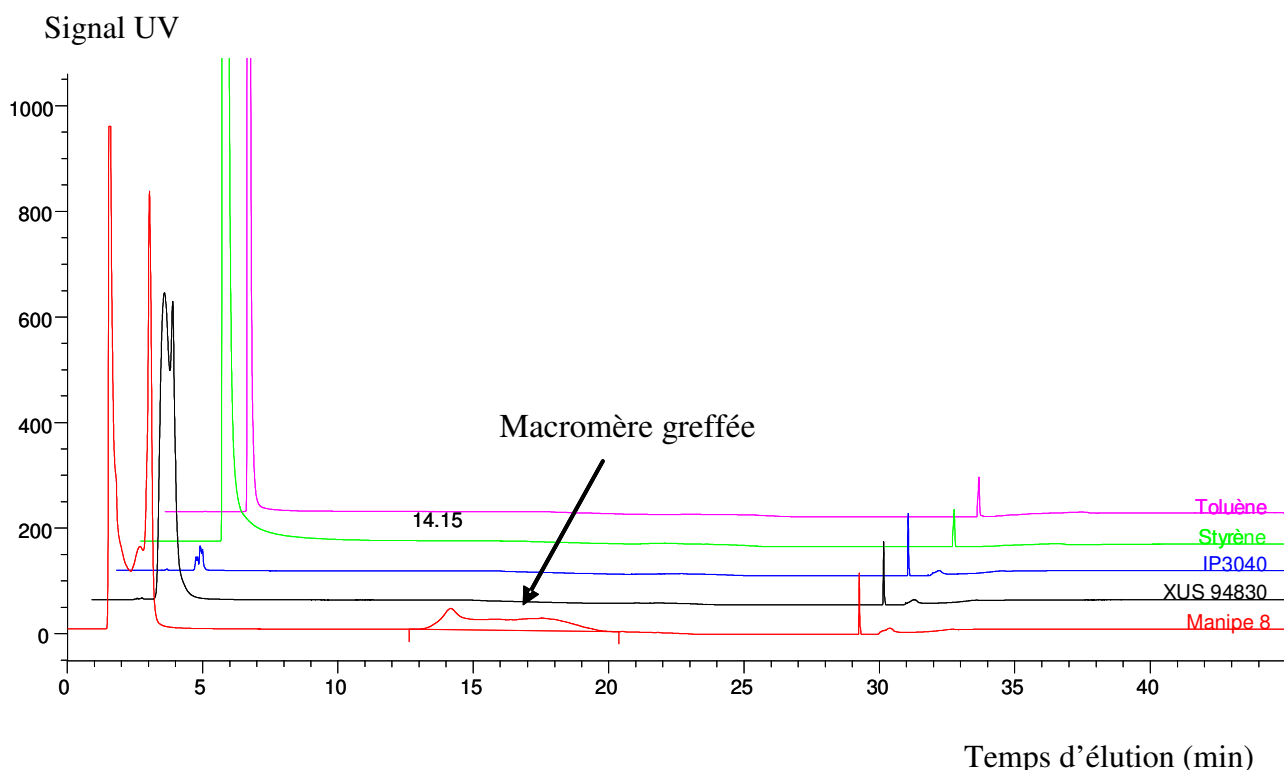


Figure 3.13. Spectres d'éluion obtenus par chromatographie HPLC-UV
 - d'un échantillon de l'essai n°8 (Run # 8)
 - du styrène, du toluène, du polyéther polyol (Voranol) et du Macromère

La figure 3.14 montre les spectres d'élution obtenus (intensité du signal UV en fonction du temps d'élution) pour les échantillons issus de tous les essais du plan d'expériences.

Signal UV

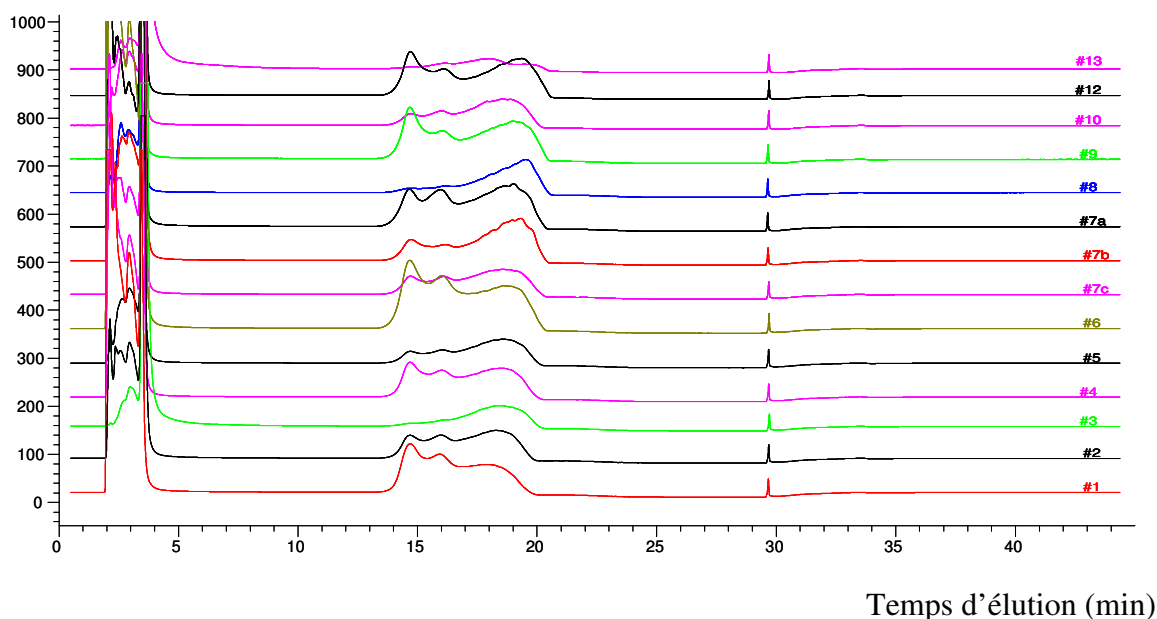


Figure 3.14. Spectres d'élution obtenus par chromatographie HPLC-UV des échantillons de tous les essais du plan d'expériences.

La figure 3.15 indique pour chaque essai, le pourcentage en poids D Macromère greffé. Ce taux est compris entre 27 et 44 %. On constate que les expériences réalisées en présence de toluène ont donné les meilleurs taux de greffage (par exemple essais n°7, 9 et 12). La diminution de viscosité du milieu a donc bien permis d'accroître la vitesse de diffusion des espèces réactives.

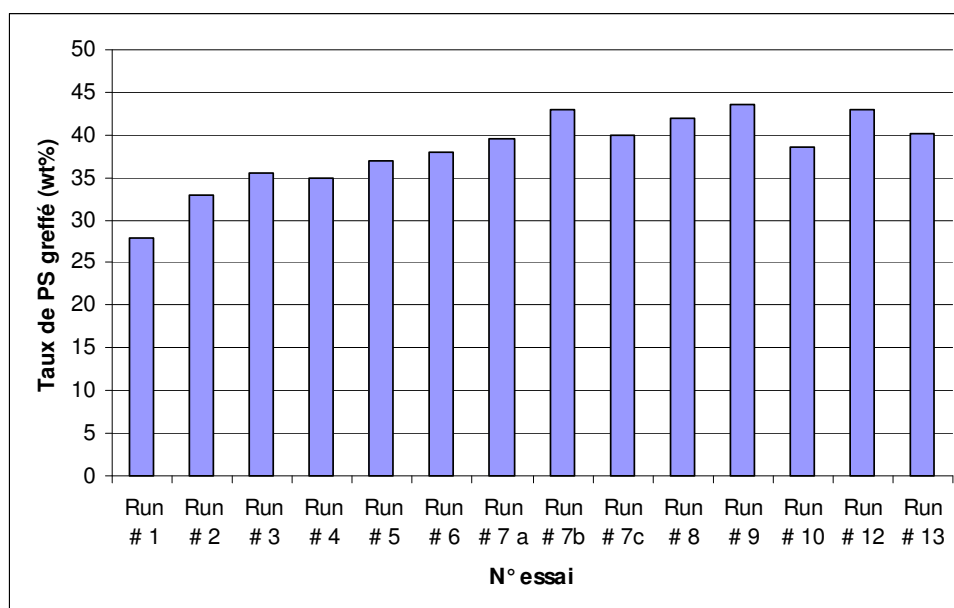


Figure 3.15. Taux de polystyrène greffé sur la molécule de Macromère pour chaque essai du plan d'expériences

3.3 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL (GPC)

Les analyses de chromatographie par perméation de gel (GPC) ont permis de déterminer les masses molaires moyennes en nombre, en poids et en z des différents stabilisants. L'analyse de l'ensemble des résultats (tableau 3.7 et figures 3.16 et 3.17) montrent que les masses molaires moyennes en nombre sont comprises entre 4 900 et 8 400 g.mol^{-1} , celles en poids entre 13 000 et 19 000 g.mol^{-1} et celles en z entre 19 000 et 35 000 g.mol^{-1} .

N° Stabilisant	\bar{M}_n (g.mol^{-1})		\bar{M}_w (g.mol^{-1})		\bar{M}_z (g.mol^{-1})	
	1 ^{ère} mesure	2 ^{ème} mesure	1 ^{ère} mesure	2 ^{ème} mesure	1 ^{ère} mesure	2 ^{ème} mesure
Run # 1	4 980	4870	13 400	13 500	23 000	23 400
Run # 2	6 650	6 930	14 700	14 700	22 600	22 300
Run # 3	8 290	7 490	17 000	15 200	28 100	22 400
Run # 4	6 280	5 850	14 700	14 700	24 100	24 700
Run # 5	8 010	7 690	16 300	15 500	26 800	29 500
Run # 6	5 570	5 010	15 800	15 400	30 200	31 300
Run # 7 a	7 740	7 020	16 200	17 100	27 800	27 800
Run # 7 b	7 680	6 210	18 100	15 900	34 600	30 500
Run # 7 c	6 830	6 980	16 200	16 700	28 800	23 100
Run # 8	8 810	7 610	18 600	15 400	37 400	33 200
Run # 9	6 610	6 110	16 500	17 000	32 300	21 200
Run # 10	8 380	7 020	17 300	14 900	29 400	28 100
Run # 12	7 660	5 620	17 000	15 500	31 700	19 000
Run # 13	8 100	6 970	14 400	14 200	18 800	18 900

Tableau 3.7. Masses molaires moyennes en nombre, en poids et en z (deux mesures pour chaque essai)

\bar{M}_w (g.mol^{-1})

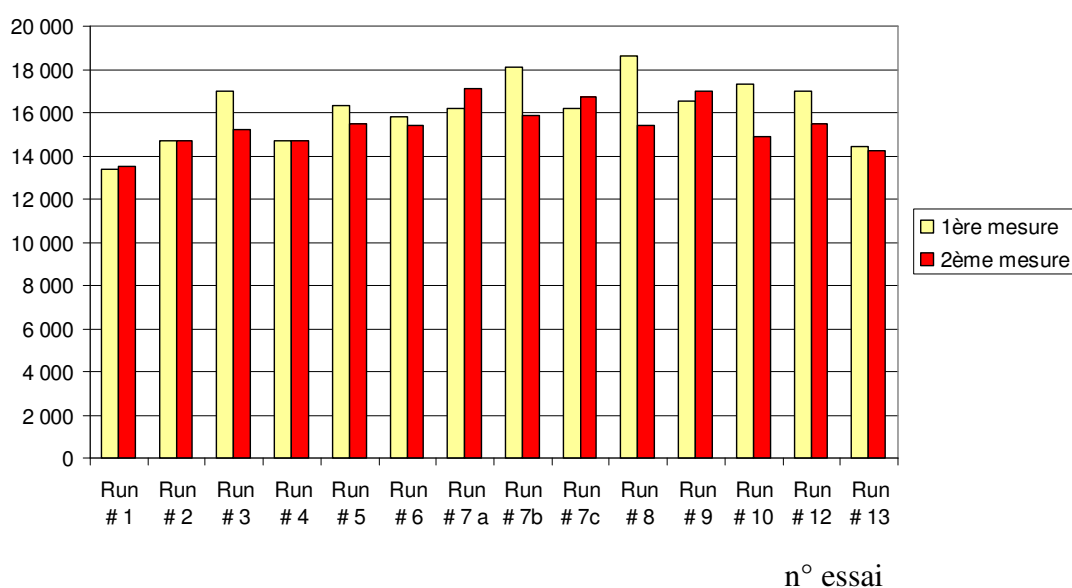
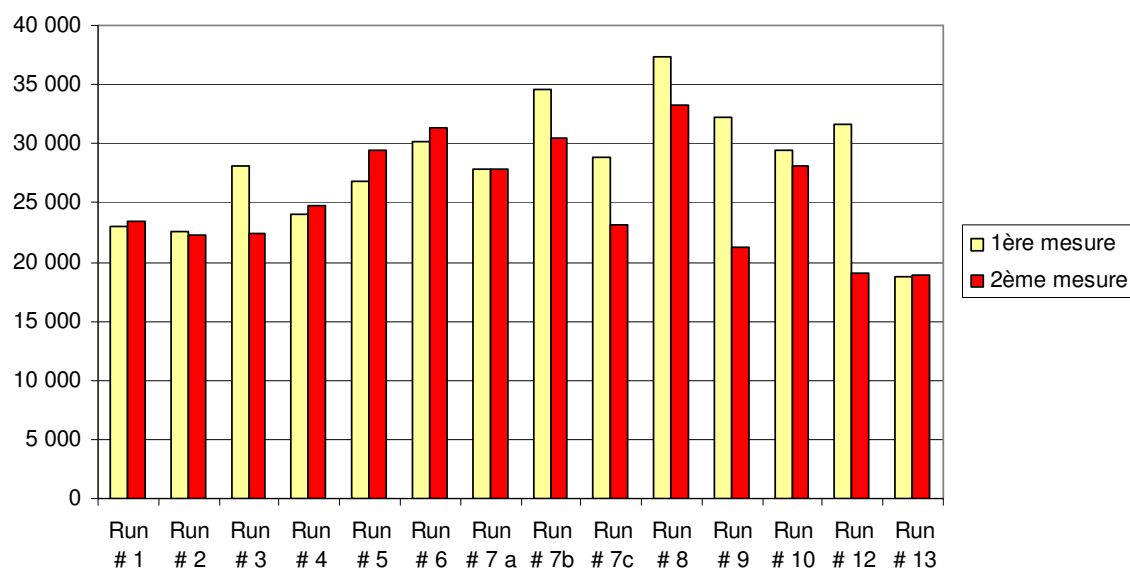


Figure 3.16. Masses molaires moyennes en poids (deux mesures pour chaque essai)

\bar{M}_z (g.mol⁻¹)

n° essai

Figure 3.17. Masses molaires moyennes en z (deux mesures pour chaque essai)

Pour estimer la reproductibilité des mesures effectuées en GPC, les échantillons ont été analysés deux fois (tableau 3.8). Certains échantillons (Run # 8 et 10) montrent des déviations standards relatives (taux d'erreur) plutôt importantes et comprises entre 8 et 17 %. Cette non reproductibilité des résultats d'analyse GPC peut être liée à la présence résiduelle d'amorceur. Ce dernier provoquerait une poursuite de la polymérisation durant l'étape de chauffage lors de la préparation des échantillons pour l'analyse par GPC.

Stabilisant	\bar{M}_w (g.mol ⁻¹)	Erreur sur \bar{M}_w (%)	\bar{M}_z (g.mol ⁻¹)	Erreur sur \bar{M}_z (%)
Run #1	13 450	0.53	23 200	0.61
Run #2	14 700	0.00	22 450	0.47
Run #3	16 100	7.91	25 250	7.98
Run #33	16 150	3.06	26 900	3.15
Run #4	14 700	0.00	24 400	0.87
Run #5	15 900	3.56	25 750	2.88
Run #6	15 600	1.81	29 850	0.83
Run #7a	16 650	3.82	29 550	4.19
Run #7b	17 000	9.15	31 200	7.71
Run #7c	16 450	2.15	29 650	2.03
Run #8	17 000	13.31	30 250	16.71
Run #9	16 750	2.11	32 750	0.97
Run #10	16 100	10.54	25 300	11.46
Run #12	16 250	6.53	29 900	4.26
Run #13	14 300	0.99	18 900	0.37

Tableau 3.8. Masses molaires moyennes en poids et en z et erreurs correspondantes

3.4 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL COUPLEE UV ET RI (GPC-UV-RI)

La composition chimique des stabilisants en fonction de leurs masses molaires a été estimée par couplage GPC-UV-RI. Le rapport des signaux d'UV/RI a permis de déterminer la teneur massique en polystyrène en fonction de leurs masses molaires (*cf* chapitre 2, § 3.1.3).

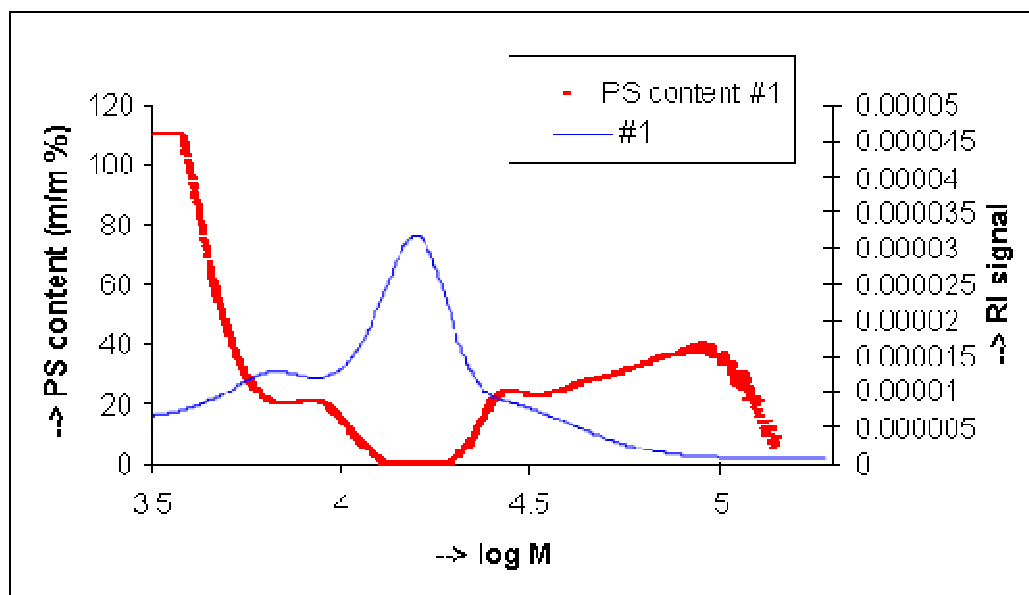


Figure 3.18. Spectre RI et teneur en polystyrène en fonction de la masse molaire du stabilisant de l'essai n°1

La figure 3.18 représente le spectre RI et la teneur en PS greffé en fonction de la masse molaire du stabilisant n°1. Le pic principal du chromatogramme RI correspond au précurseur du copolymère résiduel (Macromère). Seules les fortes masses molaires (correspondant au copolymère greffé PS et au polystyrène de fortes masses molaires) ont été prise en compte (sur le graphe, à droite du pic principal). La méthode de détermination de la teneur en PS du copolymère a été appliquée à l'ensemble des échantillons. Globalement, les stabilisants contiennent entre 30% et 60% en poids de PS greffé. Cependant, les résultats diffèrent beaucoup d'un stabilisant à l'autre comme le montre la figure 3.20 où sont représentés les spectres RI et les teneurs en PS greffé en fonction de la masse molaire de trois stabilisants différents. Les essais n°1,2 et 3 ont été synthétisés avec le même rapport initial Styrène/Macromère mais avec des taux massiques en toluène dans la phase continue différents (60, 30 et 0 %, respectivement). Les deux stabilisants synthétisés en présence de toluène (Runs # 1, 2) montrent un taux de polystyrène greffé plus important que l'essai réalisé avec une phase continue constituée uniquement de polyéther polyol (Run # 3).

Il semble donc, *a priori*, que la présence de toluène dans la phase continue permet effectivement d'augmenter le taux de PS greffé sur le macromère Macromère. Cependant, on ne peut pas conclure quant à la plus grande efficacité, vis-à-vis de la stabilité des dispersions PS/PEO, des stabilisants dont la teneur en polystyrène greffé est la plus forte. Seuls les tests de dispersion réalisés en réacteur fermé pourront préciser ce point.

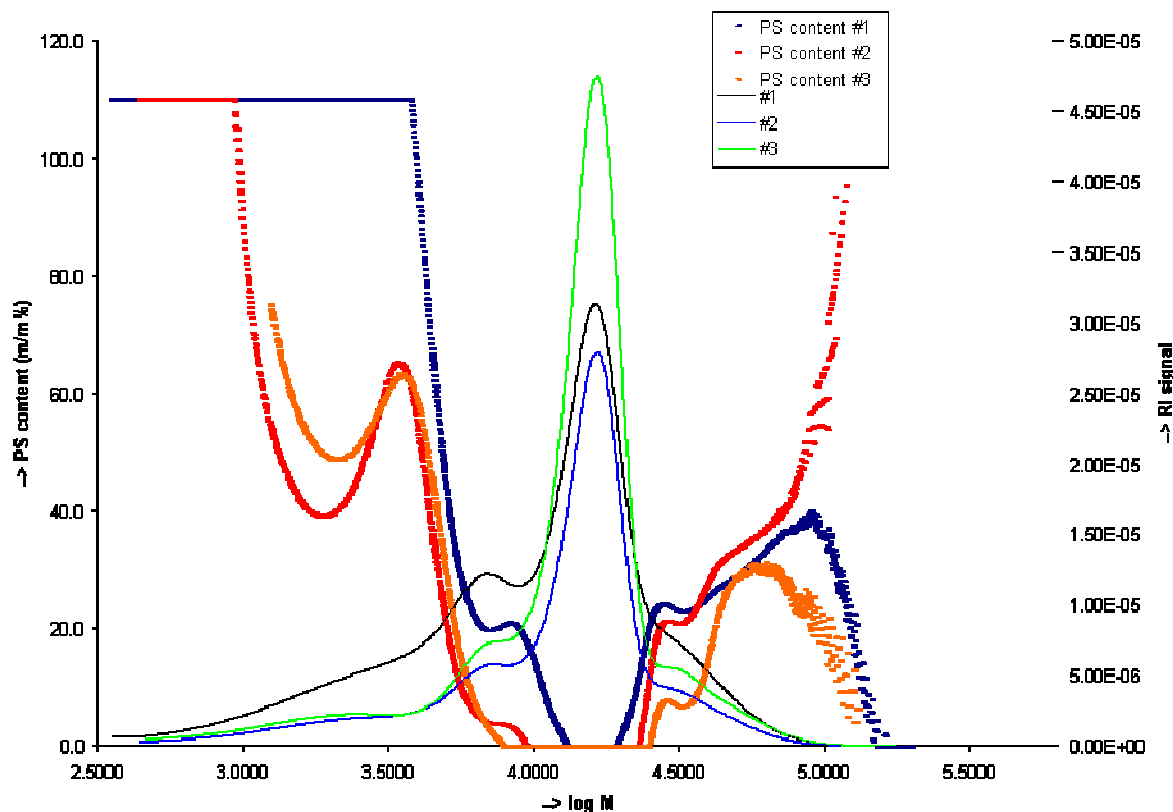


Figure 3.19. Spectre RI et teneur en PS greffé en fonction de la masse molaire du stabilisant pour 3 essais du plan d'expériences (Run # 1, 2,3)

3.5 CONCLUSION

Les résultats des deux méthodes analytiques GPC-UV-RI et HPLC-UV utilisées pour estimer le taux de greffage de la molécule de Macromère en polystyrène ont permis d'obtenir des résultats similaires. Le pourcentage de macromère effectivement greffé est d'environ 5 %. Par ailleurs, le rôle positif du toluène qui permet d'augmenter la teneur en polystyrène du Macromère greffé a été mis en évidence. Sa présence permet de diminuer la viscosité du milieu et donc de limiter les problèmes liés à la diffusion des espèces actives.

Finalement, l'ensemble des analyses réalisées a permis de mieux caractériser le stabilisant notamment en termes de composition chimique du copolymère. Cependant, seuls les tests de dispersion réalisés en réacteur fermé permettront de valider les résultats des analyses,

4 EFFICACITE DU NOUVEAU STABILISANT

4.1 CONDITIONS OPERATOIRES

Afin de tester leur efficacité, les quinze stabilisants synthétisés lors du plan d'expériences ont été utilisés pour réaliser des dispersions PS/PEO. Les essais ont été effectués suivant une procédure identique à celle décrite ci-dessous et en maintenant constantes les proportions de chaque constituant, seul le stabilisant utilisé changeant à chaque fois. Le réacteur utilisé est le réacteur en inox de 500 ml. La figure 3.20 présente le profil de température suivi.

Procédure :

1. Inertage à l'azote du réacteur avant et pendant toute la durée de l'expérience.
2. Préparation de 300 g de mélange de polystyrène, de polyéther polyol et de stabilisant et introduction dans le réacteur.
3. Début du chauffage et agitation à une vitesse de 500 trs/min pendant la période de plastification du polymère (25 mn).
4. Chauffage jusqu'à une température de 190 °C, puis augmentation de la vitesse d'agitation à 2500 trs/min et maintien de cette dernière durant 40 minutes
5. Arrêt du chauffage et début du refroidissement avec maintien de l'agitation.
6. A 80 °C, arrêt de l'agitation et récupération de l'échantillon.

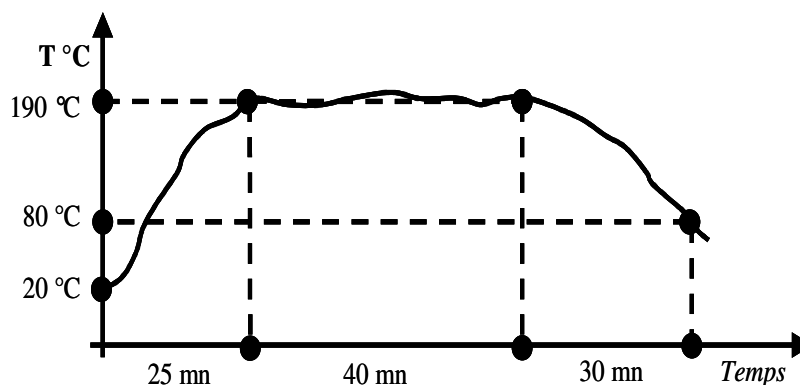


Figure 3.20. Evolution de la température en fonction du temps au cours des différentes étapes de la synthèse des dispersions PEO/PS.

Composants et proportions :

- Phase continue : polyéther polyol (IP3040). La proportion de cette phase est de 60 % par rapport à la masse totale du mélange.
- Phase dispersée : polystyrène (PS640) et stabilisant. Les proportions de ces deux constituants sont respectivement de 30 et 10 % par rapport à la masse totale mélange.

4.2 RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCES

Un plan d'expériences a été réalisé afin d'analyser l'influence de deux facteurs (proportion de toluène dans la phase continue et pourcentage de styrène dans la phase dispersée) sur la stabilité des dispersions PEO/PS et la taille moyenne des particules de PS. Plusieurs stabilisants du plan d'expériences non pas permis d'obtenir des dispersions stables en particulier ceux pour lesquels la proportion de toluène était importante (*cf* figure 3.21 a et b, essais n°1, 2, 4, 6 et 11). Pour ces derniers, une séparation de phase suivie d'une décantation a été observée.

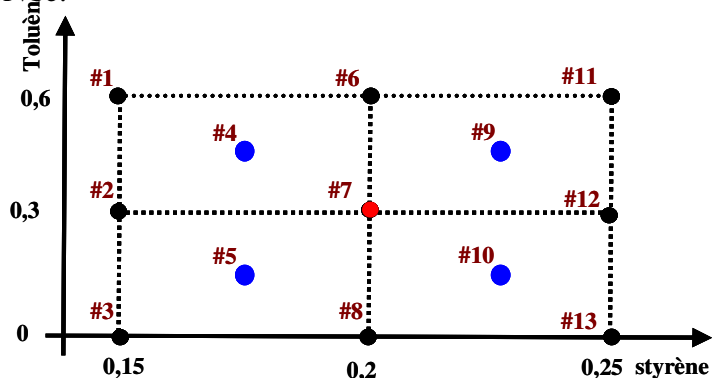


Figure 3.21-a : Numéros des essais du plan d'expériences

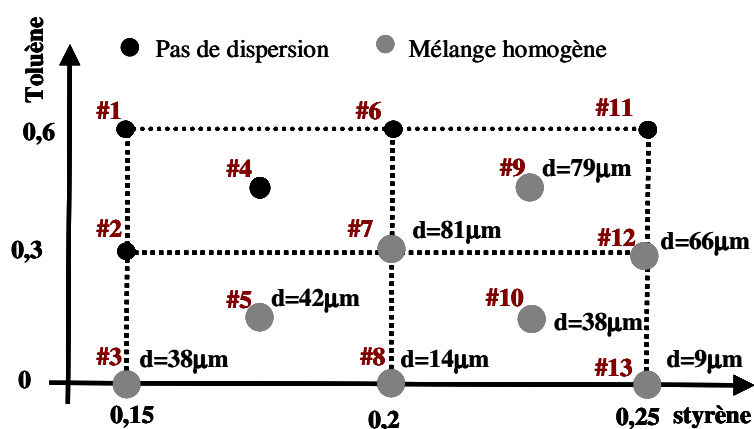


Figure 3.21-b Taille moyenne des particules de PS pour chaque essai du plan d'expériences

Il a été observé que les dispersions pour lesquelles le diamètre moyen des particules de PS est supérieur à $30\ \mu\text{m}$ sont le siège d'une décantation au bout d'une semaine. Les dispersions les plus homogènes et pour lesquelles la taille moyenne de particules de PS ne dépasse pas $16\ \mu\text{m}$ sont celles effectuées avec un stabilisant synthétisé sans toluène et avec un taux de styrène compris entre 20 et 25 % en poids du stabilisant. C'est le cas des deux stabilisants n° 8 et 13 qui sont restés stables et parfaitement homogènes.

Sur la figure 3.22 sont comparées les distributions de tailles de particules de PS pour les dispersions réalisées avec ces deux stabilisants. Ces distributions sont monomodales et pour l'essai n° 13 les plus grands diamètres ne dépassent pas une vingtaine de microns.

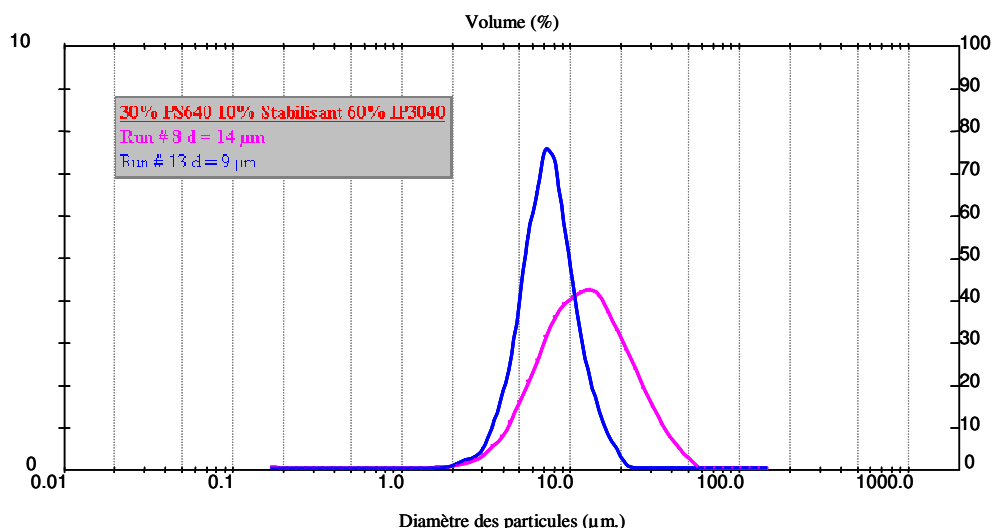


Figure 3.22. Distributions des tailles de particules de PS des essais n° 8 et 13

Sur la figure 3.23 sont portées les distributions de taille de particules obtenues avec trois stabilisants synthétisés avec du toluène extrait par la suite. Une large proportion de ces particules ont un diamètre supérieur à 100 µm ce qui pourrait expliquer la décantation des particules de polystyrène après quelque jours.

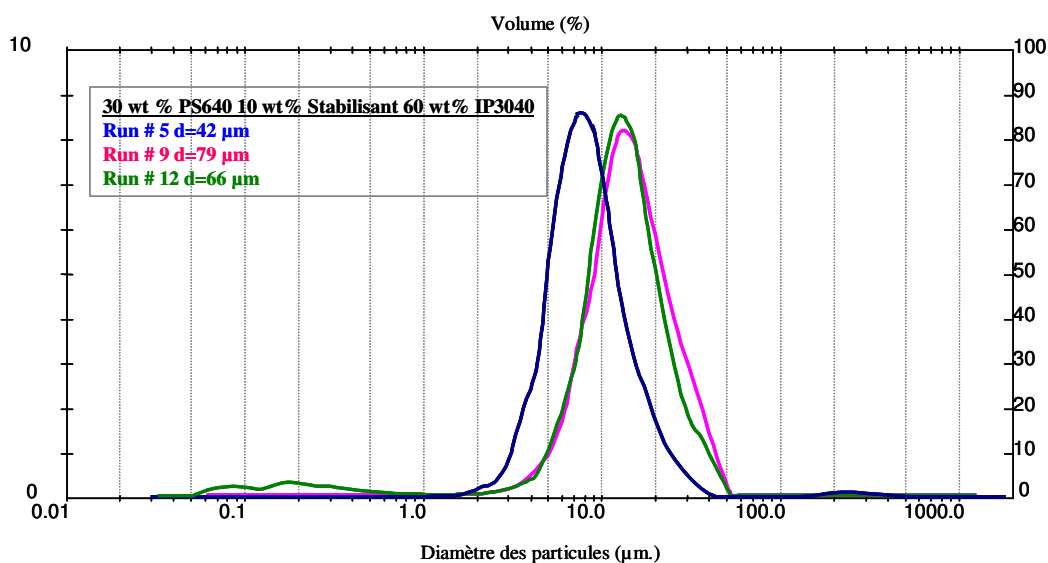


Figure 3.23. Distributions des tailles de particules de PS des essais n° 5, 9 et 12

Finalement, ce sont les stabilisants n° 8 et 13 qui se sont avérés les plus efficaces vis-à-vis de la stabilité des dispersions et de la réduction de taille des particules. Ces deux stabilisants ne correspondent cependant pas aux copolymères les plus greffés en polystyrène comme l'on aurait pu s'y attendre a priori. Cependant, des analyses récentes réalisées par une équipe de recherche de DOW et basées sur la technique d'HPLC couplée RMN ont montré que les stabilisants les plus greffés possédaient les chaînes polystyrène les plus courtes et étaient donc moins efficaces que les stabilisants plus faiblement greffés mais possédant des chaînes de PS plus longues.

5 SYNTHÈSE DU NOUVEAU STABILISANT A L'ECHELLE PILOTE

5.1 INTRODUCTION

Lors des études préliminaires, les stabilisants ont été synthétisés dans un réacteur en verre d'un litre. Ceci a permis de réaliser ensuite les premiers tests de dispersion PS/PEO dans un réacteur de 500 ml. Cependant, pour réaliser les études sur la production en semi-continu des dispersions PS/PEO à l'échelle pilote (*i.e.* dans une extrudeuse bi-vis), il s'est avéré nécessaire de produire le stabilisant en plus grande quantité et par conséquent d'utiliser un réacteur de capacité plus importante. Dans les paragraphes suivants, la synthèse du stabilisant dans un réacteur de 12 litres est décrite et les résultats obtenus analysés.

5.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

5.2.1 Description du réacteur et de son équipement

Le réacteur utilisé pour cette synthèse est réacteur en inox d'une capacité de 12 litres (figure 3.24). Il est muni d'une vanne placée en fond de cuve pour la récupération du produit, La régulation de la température de la cuve est assurée par circulation d'un fluide caloporteur (huile) dans une double enveloppe. La température de consigne correspond à la température mesurée par une sonde de température, Pt 100, plongée dans le milieu réactionnel. L'introduction du mélange styrène/Macromère/amorceur dans la cuve du réacteur préalablement remplie avec le polyol est réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique. Cela a permis une alimentation du réacteur avec un débit stable et sur une période de temps fixée. L'axe d'agitation est constitué de trois mobiles d'agitation qui sont respectivement depuis le fond de la cuve jusqu'au ciel de réacteur :

- une turbine à quatre pâles droites,
- une turbine à quatre pâles inclinées,
- une hélice à quatre pâles à profil mince.

La vitesse d'agitation est maintenue constante grâce à un moteur à vitesse réglable (0 à 2 000 trs.min⁻¹). Le milieu réactionnel est maintenu sous atmosphère d'azote pendant toute la durée de la synthèse.

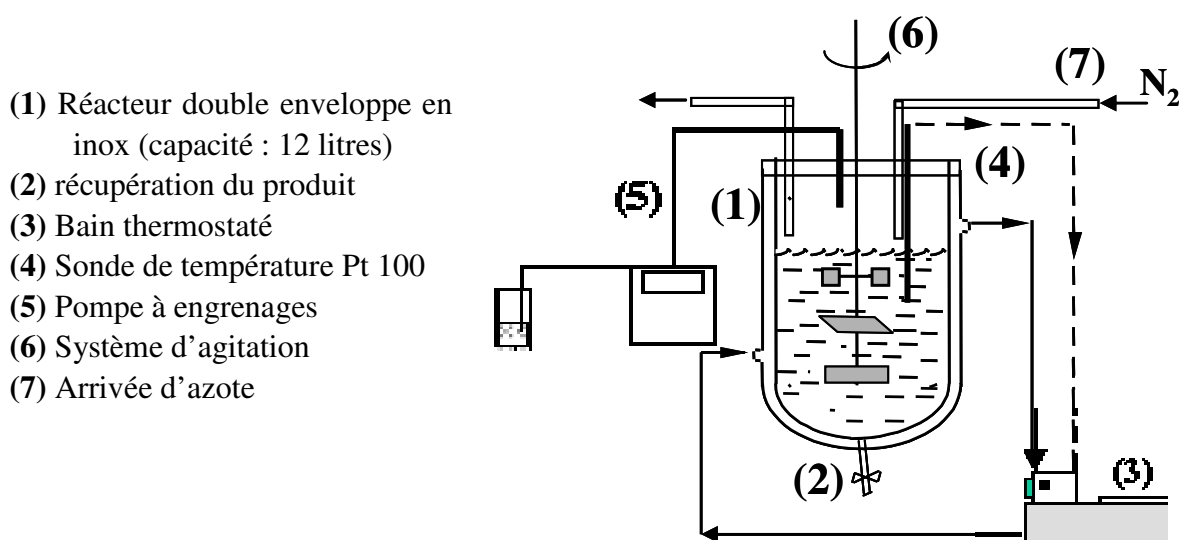


Figure 3.24. Schéma global du dispositif utilisé pour la synthèse du stabilisant à l'échelle pilote

5.2.2 Composants sélectionnés et conditions opératoires

Les conditions opératoires et les différentes étapes sont similaires celles décrites dans le paragraphe 3.1. Seule une étape supplémentaire d'ajout d'amorceur a été effectuée avant la dernière étape afin de réduire le taux de styrène résiduel de 5 à 0,98 % en poids du produit final. La polymérisation du styrène en présence de Macromère est donc réalisée en semi continu dans le réacteur pilote selon le protocole suivant :

1. La phase continue (le polyéther polyol) est tout d'abord placée dans le réacteur dans une proportion correspondant à 60 % en poids du produit final. Cette phase est ensuite chauffée jusqu'à 125°C sous agitation à 800 trs/min et sous atmosphère inerte.
2. Un mélange composé de styrène, de Macromère, d'amorceur et d'agent de transfert, est préparé à température ambiante dans un récipient fermé. Ce mélange représente 40 % en poids du produit final. Les pourcentages en poids d'amorceur et d'agent de transfert dans le mélange sont respectivement égaux à 0,38 et 0,1 %.
3. Lorsque la température atteint 125°C et se stabilise, l'addition du mélange précédent est effectuée à l'aide d'une pompe à engrenages pendant environ deux heures. L'agitation est ensuite maintenue à 125°C pendant 30 minutes.
4. Afin réduire le taux de styrène résiduel de 5 à 0,98 % en poids du produit final, 0,1 % en poids d'amorceur est ajouté. Le système est alors maintenu à 125°C, sous agitation, pendant 40 minutes.
5. Tout en maintenant l'agitation, le chauffage est stoppé jusqu'à atteindre une température de 80°C et le produit est récupéré.

La figure 3.25 retrace l'évolution de la température en fonction du temps. Les différentes étapes de la synthèse du stabilisant y sont également indiquées.

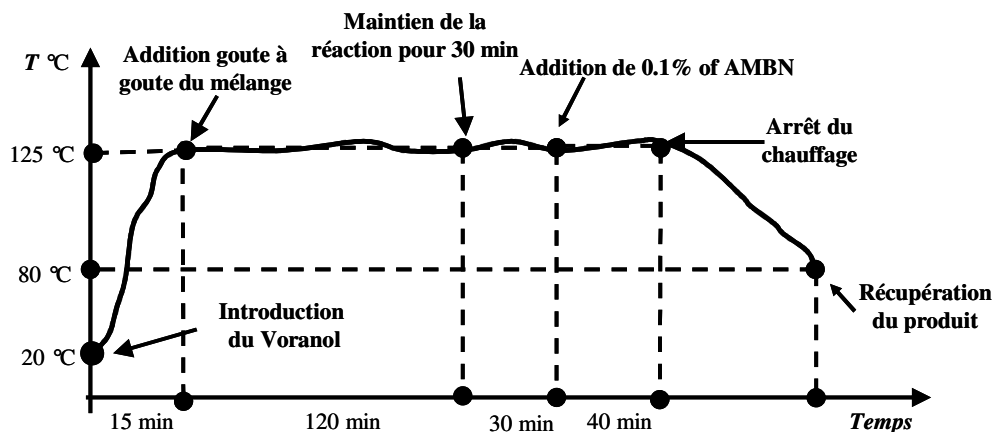


Figure 3.25 : Evolution de la température au cours des étapes de la synthèse du stabilisant

Les proportions des deux meilleurs stabilisants obtenus précédemment dans le réacteur de 500 ml où les deux meilleurs stabilisants du plan d'expériences, essais 8 et 13, étaient synthétisés avec une phase dispersée constituée d'un mélange de styrène (à 20 et 25 %, respectivement) et de Macromère (à 20 et 15 %, respectivement). Les proportions des mélanges réactionnels pour les deux stabilisants sont :

- Stabilisant 1 : [styrène 20 % ; Macromère 20 %] dilué dans 60 % de Voranol.
- Stabilisant 2 : [styrène 25 % ; Macromère 15 %] dilué dans 60 % Voranol.

Dans chacun des deux mélanges ont été ajoutés 0,3 % d'amorceur (AMBN) et 0,1 % d'agent de transfert (NDM). La masse totale du mélange était de 10 kg.

5.3 RESULTATS

Pour chacun de ces stabilisants, le taux résiduel de styrène a été déterminé. L'efficacité de stabilisation des dispersions PEO/PS a lors été étudiée.

➤ Analyse du monomère libre

L'analyse des deux stabilisants synthétisés a donné un taux massique de styrène résiduel égal à 0,95 %. Ce résultat est équivalent à celui obtenu avec le stabilisant numéro 13 du plan d'expériences (meilleur stabilisant du plan).

➤ Tests de stabilisation en réacteur fermé

Pour tester l'efficacité des deux stabilisants synthétisés dans le réacteur de 12 litres, des dispersions PEO/PS ont été réalisées en suivant la procédure précédemment décrite et avec

différentes proportions des constituants du mélange. Les résultats obtenus en termes de diamètres moyens de particules sont donnés dans le tableau 3.9. Les courbes distributions des tailles de particules correspondantes sont représentées dans la figure 3.26.

Dispersion	Stabilisant (%)	Polystyrène (%)	Polyol polyéther (%)	Vitesse d'agitation maximale (trs/min)	Température maximale (°C)	Taille moyenne des particules de PS (µm)
stabilisant n°1	10	30	60	2500	190	9
stabilisant n°2	10	30	60	2500	190	16

Tableau 3.9. Conditions opératoires et tailles moyennes des particules de PS des deux dispersions réalisées avec les deux stabilisants

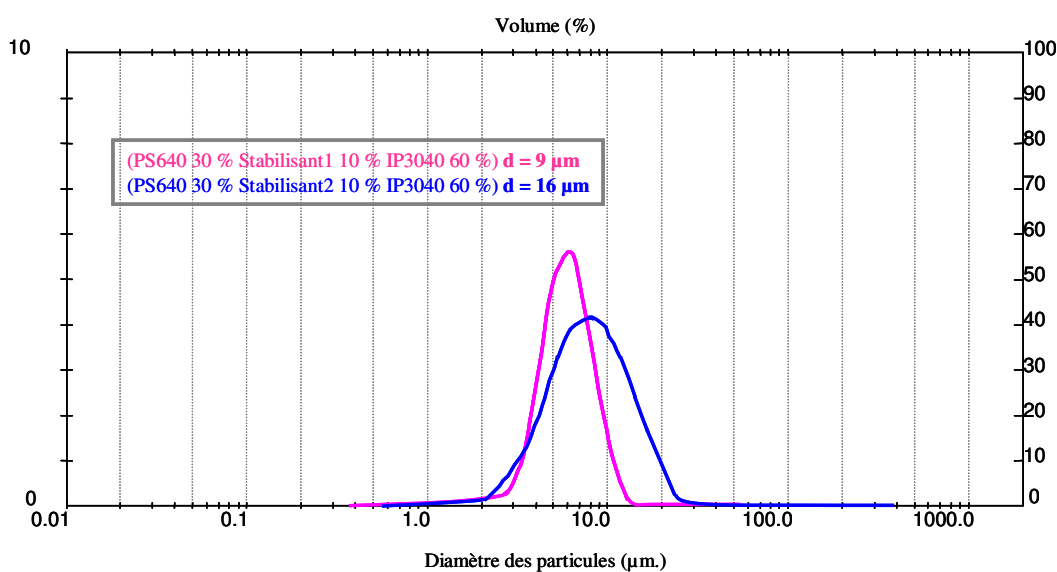


Figure 3.26. Distribution des tailles de particules de PS des dispersions PEO/PS réalisées avec les deux stabilisants

A partir des résultats obtenus il a été décidé de réaliser une série d'expériences complémentaires. Plusieurs dispersions ont été réalisées dans le réacteur fermé dans les mêmes conditions opératoires mais en changeant le rapport des proportions polystyrène/stabilisant, la teneur en polyéther polyol étant fixée (cf. tableau 3.10).

Polyéther polyol (%)	Polystyrène (%)	Stabilisant (%)	Taille moyenne des particules (μm)
60	25	15	4.50
60	30	10	7.20
60	32	8	11
60	34	6	17
60	35	5	20.1
60	36	4	62
60	37	3	Dispersion instable

Tableau 3.10. Proportion des constituants de la dispersion PS/PEO et taille moyenne des particules

On a remarqué que le mélange a été stable jusqu'à des taux massiques de 35 % et 5 %, respectivement, de polystyrène et de stabilisant. Par la suite, il y a eu décantation de la dispersion après quelques jours. La dispersion réalisée avec le taux le plus important de polystyrène s'est avérée instable et il y a eu séparation de phase. La figure 3.27 montre les distributions des diamètres moyens des particules de PS correspondant à ces essais.

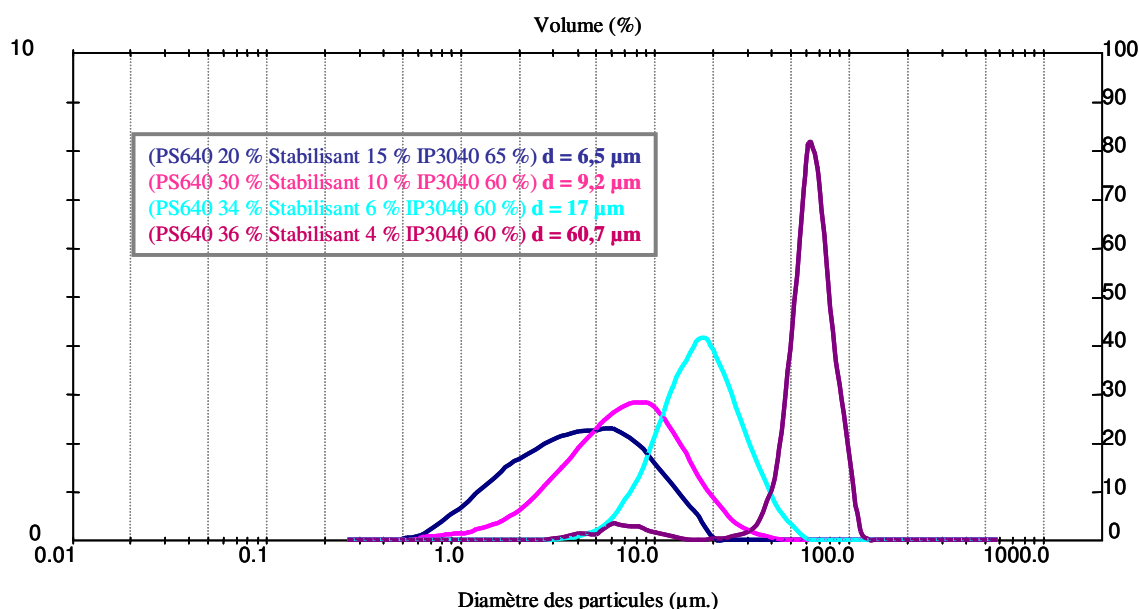


Figure 3.27. Distributions des tailles de particules des dispersions PEO/PS obtenues pour différentes proportions stabilisant/polystyrène

Comme on peut le constater sur la figure 3.27, en augmentant le taux de polystyrène et en diminuant le taux de stabilisant (de telle façon que la fraction massique des deux ne dépasse 40 % en poids de la dispersion), le diamètre moyen des particules augmente. Finalement le stabilisant qui donne des résultats s'approchant le plus des spécifications

requis est constitué de 34 % de polystyrène, de 6 % de stabilisant et de 60 % de polyéther polyol. En effet, la dispersion PS/PEO obtenue avec ce stabilisant présente un taux massique de solide d'environ 37,5 % et un diamètre moyen des particules de PS de 17 μm .

6 CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était de parvenir à synthétiser un stabilisant efficace pour des dispersions PS/PEO pouvant contenir entre 30 et 40 % en poids de particules de polystyrène dont la taille moyenne ne devait pas excéder une quinzaine de microns.

Ce stabilisant mis au point avec succès est constitué d'un copolymère dilué dans du polyéther polyol. Le copolymère comporte un tronc polyol greffé par du polystyrène. Une série de tests préliminaires ont montré, par ailleurs, que la composition idéale de ce stabilisant est obtenue à partir d'un mélange [styrène 20 % ; Macromère 20 %] dilué dans 60 % de Voranol.

L'étape de la synthèse du stabilisant étant franchie, le prochain chapitre portera sur l'étude du procédé d'élaboration des dispersions PEO/PS en continu.

Chapitre 4 :

Etude du procédé d'élaboration en continu des dispersions PS/Polyol

1	COMPOSANTS UTILISES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	99
1.1	COMPOSANTS UTILISES	99
1.2	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	100
1.3	EXTRUDEUSE BIVIS	100
1.4	EXTRUDEUSE MONOVIS	101
1.5	SYSTEMES D'ALIMENTATION DE LA PHASE CONTINUE ET DU STABILISANT	101
1.6	SYSTEME DE RECUPERATION ET DE REFROIDISSEMENT DES DISPERSIONS.....	102
2	CONDITIONS OPERATOIRES.....	102
2.1	TEMPERATURES ET PROFILS DE TEMPERATURES DES EQUIPEMENTS	102
2.2	PROFILS DE VIS DE L'EXTRUDEUSE BIVIS	104
2.3	VITESSE DE ROTATION DES VIS ET DEBIT TOTAL.....	108
3	ETUDES PRELIMINAIRES.....	109
3.1	PROCEDURE EXPERIMENTALE	109
3.2	CHOIX DU NOMBRE DE POINTS D'INJECTION DU MELANGE PEO/STABILISANT.....	110
3.3	CHOIX DU PROFIL DE VIS DE L'EXTRUDEUSE BIVIS	112
4	PLAN D'EXPERIENCES.....	115
4.1	CHOIX DE S FACTEURS ET DE LEURS PLAGES DE VARIATIONS	115
4.2	DETERMINATION DU NOMBRE D'EXPERIENCES.....	116
4.3	VARIABILITE DES FACTEURS DU PLAN D'EXPERIENCES	119
4.4	RESULTATS	119
5	CONCLUSION.....	126

Ce chapitre présente l'étude expérimentale du procédé d'élaboration en continu des dispersions PS/PEO. Cette étude a nécessité, au préalable, l'élaboration d'un plan d'expériences permettant de minimiser le nombre d'essais nécessaires pour analyser l'influence des principaux paramètres du procédé sur la stabilité et la viscosité des dispersions ainsi que sur la taille des particules de PS. La deuxième et la troisième partie décrivent les composants utilisés, le dispositif expérimental ainsi que les différentes conditions opératoires du procédé. La quatrième partie présente les résultats préliminaires qui ont conduit à la réalisation d'un plan d'expériences décrit dans la cinquième et dernière partie.

1 COMPOSANTS UTILISES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature ouverte de publications ou de brevets traitant des procédés continus de dispersion sous cisaillement de polystyrène à l'état fondu dans un polyéther polyol. Cependant, à titre de réflexion, nous disposons des résultats acquis par la société Dow Chemical sur le procédé de dispersion en extrudeuse de polyéthylène dans le polyéther polyol (rapports confidentiels d'avril 1999, janvier et février 2000). Des essais d'extension de ce procédé, par les équipes de recherche de cette société à la dispersion de polystyrène n'ont pas été couronnés de succès probablement à cause de l'inefficacité des stabilisants utilisés jusqu'alors (*cf.* chapitre 3). Dans ce qui suit, nous allons décrire le dispositif expérimental mis au point au laboratoire de Nancy pour mettre en oeuvre le procédé d'élaboration des dispersions PS/PEO réalisées en présence du nouveau stabilisant dont la synthèse a été décrite dans le chapitre précédent.

1.1 COMPOSANTS UTILISES

Les résultats obtenus en réacteur fermé ont permis de sélectionner les composants suivants dont les caractéristiques ont été données dans le chapitre 2 :

- pour la phase continue : le polyéther polyol IP3040,
- pour la phase dispersée : le polystyrène PS640,
- Le stabilisant : 40 % du copolymère greffé (Styrène, 20%/Macromère, 20%) dissous dans 60 % de polyéther polyol Voranol.

Dans ce qui suit, le taux de solide de la dispersion finale ainsi que les taux de PEO et de stabilisant seront donnés par les relations suivantes :

$$\text{Tx de solide} = \frac{(\text{masse de polystyrène} + \text{masse de polystyrène incluse dans le stabilisant})}{\text{masse totale de la dispersion}} \quad (\text{Eq.4.1})$$

$$\text{Tx de PEO} = \frac{(\text{masse d'IP 3040} + \text{masse de Voranol})}{\text{masse totale de la dispersion}} \quad (\text{Eq.4.2})$$

$$\text{Tx de stabilisant} = \frac{(\text{masse de styrène} + \text{masse de Macromère})}{\text{masse totale de la dispersion}} \quad (\text{Eq.4.3})$$

1.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Un schéma général de l'installation pilote du procédé est donné dans la figure 4.1.

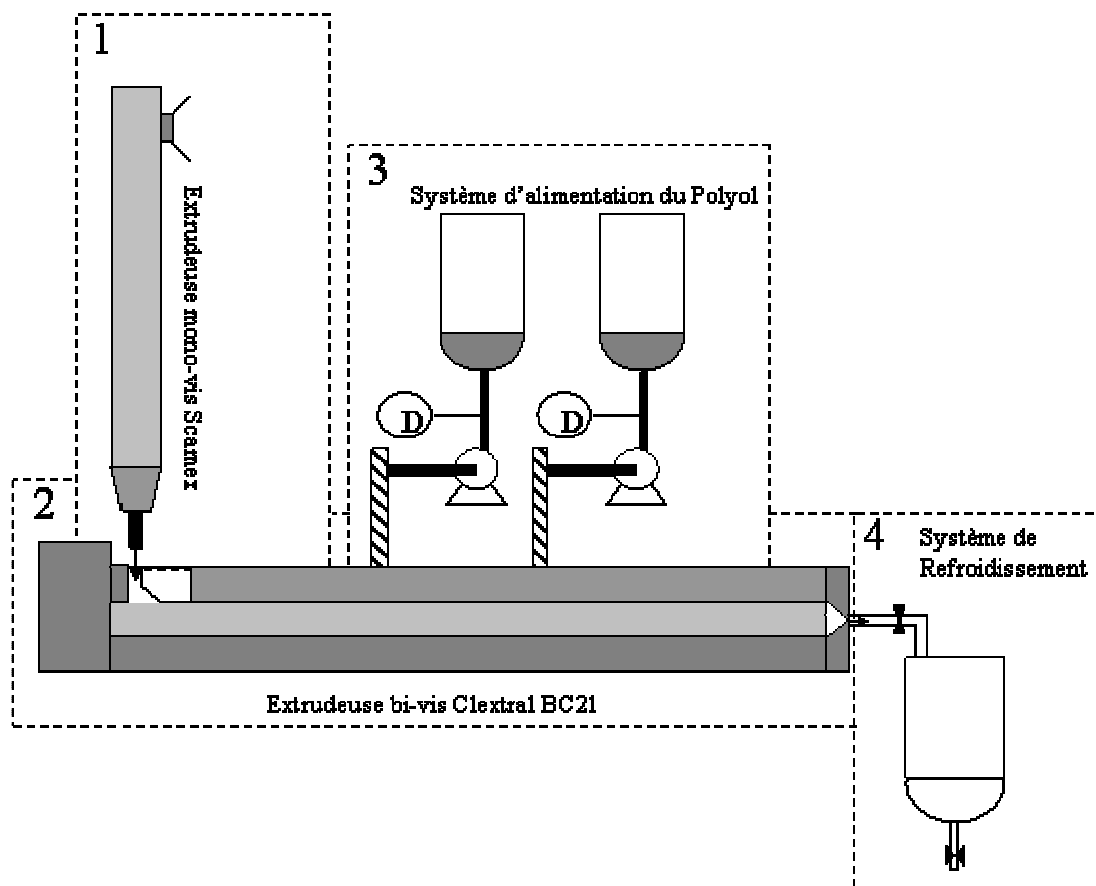


Figure 4.1. Schéma général de l'installation pilote mise au point pour l'élaboration en continu des dispersions PS/PEO

Cette installation entièrement conçue, réalisée et mise au point au LSGC comporte quatre modules :

- une extrudeuse monovis dont la filière est connectée à la trémie d'alimentation de la seconde extrudeuse
- une extrudeuse bivis rotatives
- un système de récupération et de refroidissement des dispersions connecté à la sortie de la filière de l'extrudeuse bi-vis.
- deux systèmes d'alimentation du polyol et du stabilisant

1.3 EXTRUDEUSE BIVIS

L'extrudeuse bivis est au cœur du procédé. En effet, c'est grâce au cisaillement généré au sein de cet outil que la dispersion du polystyrène fondu dans le polyéther polyol va pouvoir être réalisée de manière rapide et efficace.

Il s'agit ici d'une extrudeuse bivis Clextral BC21 à vis corotatives, interpénétrées et auto-nettoyantes (figure 4.2) constituée de plusieurs fourreaux dans lesquels les éléments de

vis sont positionnés bout à bout sur deux arbres cannelés. Ses principales caractéristiques ont été indiquées dans le chapitre 2.

La phase continue étant constituée de polyéther polyol liquide trop peu visqueux pour permettre d'assurer un écoulement stable dans les premières zones de l'extrudeuse, il n'a pas été possible de l'introduire directement dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse bi-vis. Le PEO devait donc obligatoirement être ajouté dans une zone remplie par le polystyrène fondu. Par ailleurs, le temps de séjour dans l'extrudeuse étant relativement court (de l'ordre de 5 minutes) la plastification du polystyrène dans cet outil aurait réduit la longueur de vis disponible, et par conséquent, le temps nécessaire pour effectuer la dispersion entre le PS et le PEO. Pour s'affranchir de ce problème, des équipements complémentaires pour l'introduction des différents constituants des phases continue et dispersée ont été utilisés.

1.4 EXTRUDEUSE MONOVIS

Le polystyrène PS640 est un polymère amorphe qui nécessite d'atteindre une température de 210°C pour passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. A cette fin, une extrudeuse monovis a été utilisée. Cette extrudeuse dont les caractéristiques ont été données dans le chapitre 2 a été fabriquée par la société Scamex. Ses (*cf.* §3.2.1). Sa filière est positionnée au-dessus de la trémie de l'extrudeuse bi-vis. Pour empêcher une entrée d'air à ce niveau, une connexion étanche avec possibilité d'inertage par balayage à l'azote a été réalisée.

1.5 SYSTEMES D'ALIMENTATION DE LA PHASE CONTINUE ET DU STABILISANT

La phase continue constitue au minimum 60% en poids de la masse totale des dispersions PS/PEO, et, comme nous l'avons mentionné précédemment, il était impossible (à cause de la trop faible viscosité du polyéther polyol) d'introduire cette phase directement à la trémie de l'extrudeuse bivis. Quant au stabilisant, relativement visqueux, une des possibilités envisagées était de l'introduire avec le polystyrène dans l'extrudeuse monovis. Cependant, cela ne s'est pas avéré possible car il est constitué d'un copolymère dilué dans du PEO risquant de se dégrader à partir de 180°C (c'est-à-dire à une température inférieure à la température atteinte par le polystyrène au sein de l'extrudeuse monovis). Un système d'alimentation décrit dans le chapitre 2 a donc été spécialement conçu pour introduire le stabilisant et le polyéther polyol directement dans l'extrudeuse bivis. Les deux cuves de cette installation ont été effectivement réalisées afin de pouvoir effectuer des études comparatives de configurations en jouant sur les lieux d'injection du polyéther polyol et du stabilisant et sur leurs ajouts simultanés ou non.

Pour éviter toute dégradation des joints et des connexions, la température maximale dans les cuves de stockage et dans les têtes des deux pompes à engrenages a été limitée à 160°C. A cette température, la viscosité encore élevée du stabilisant a rendu nécessaire sa dilution avec du polyéther polyol IP3040. Le rapport minimal entre stabilisant et polyol pour empêcher tout blocage du système a été déterminé égal à 1/3. Par ailleurs, les cuves des deux réacteurs ont été équipées d'un système d'agitation pour maintenir, au cours des expériences, une bonne homogénéisation des produits tant au niveau matière que température.

1.6 SYSTEME DE RECUPERATION ET DE REFROIDISSEMENT DES DISPERSIONS

A la sortie de filière de l'extrudeuse bivis, la température des dispersions PS/PEO est de l'ordre de 170°C. Il a donc été nécessaire de les refroidir jusqu'à une température de 80°C pour empêcher toute dégradation de la dispersion et/ou une séparation de phase lors de sa récupération. Dans un premier temps, ce refroidissement a été testé en continu en utilisant un échangeur de chaleur constitué d'un tube thermostaté par double enveloppe. Cependant, ce système s'est régulièrement colmaté. Finalement, la solution adoptée est un système discontinu. La dispersion en sortie d'extrudeuse est recueillie dans un réacteur fermé d'une capacité de trois litres. Le fluide caloporteur (huile) circulant dans la double paroi de la cuve est régulé en température par un thermostat. Pendant le remplissage de cette cuve, la température de la dispersion est maintenue à 170°C. Celle-ci est ensuite ramenée à 80°C en environ vingt minutes grâce à un cryothermostat capable de refroidir, de façon contrôlée, l'huile du thermostat.

2 CONDITIONS OPERATOIRES

Dans cette partie, seront d'abord définies les températures au sein des différents équipements. Pour établir la configuration finale du procédé, il a fallu déterminer le profil de vis de l'extrudeuse bivis ainsi que le nombre et le(s) emplacement(s) du (des) point(s) d'injection du polyéther polyol et du stabilisant. Les différentes configurations testées seront également décrites. Les résultats expérimentaux ainsi que le choix de la configuration finale seront ensuite récapitulés. Enfin, seront données les valeurs sélectionnées pour la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse bivis et le débit total de la dispersion en sortie de filière.

2.1 TEMPERATURES ET PROFILS DE TEMPERATURES DES EQUIPEMENTS

Le choix des conditions de température pour les différents appareils mis en oeuvre doit tenir compte des contraintes imposées par la nature même des produits utilisés et celles liées aux équipements eux-mêmes. Ainsi, la température de circulation des fluides dans les deux pompes à engrenages ne peut pas excéder les 160°C (une température supérieure risquant de dégrader les joints des têtes de pompes). De plus, la température du polystyrène à la sortie de la filière de l'extrudeuse monovis doit être au moins égale à 210°C, une température inférieure provoquant le blocage de l'extrudeuse. Enfin, les températures de dégradation des constituants des dispersions elles-mêmes, sont respectivement égales à 230°C pour le PS et à 190°C pour le polyéther polyol et le stabilisant (celui-ci comportant également une fraction de PEO). Toutes ces températures limites sont résumées dans le tableau 4.1.

Constituants	Température de mise en oeuvre (°C)	Température de dégradation (°C)
Polystyrène PS 640	>210	230
Polyol IP3040 Stabilisant dilué	<160	190

Tableau 4.1. Températures de mise en oeuvre et de dégradation des différents constituants des dispersions PS/PEO

Un des atouts de l'extrudeuse bivi est la possibilité de réguler de façon indépendante (dans la mesure du respect des bilans de chaleur) la température de chacune des dix zones du fourreau. Un des points cruciaux à respecter était de à maintenir une température aux points d'injection du polyol et du stabilisant inférieures à 190°C afin d'éviter toute dégradation de ces deux produits. Un deuxième facteur à optimiser était la température de la dispersion PS/PEO à la sortie de filière de l'extrudeuse qui devait être la plus basse possible afin d'en permettre une récupération aisée. En tenant compte de ces deux facteurs, plusieurs profils de températures ont été testés pour parvenir à obtenir une dispersion stable et homogène dans la cuve du réacteur de sortie.

Le profil de température finalement adopté pour réaliser par la suite l'ensemble des essais est présenté dans la figure 4.5.

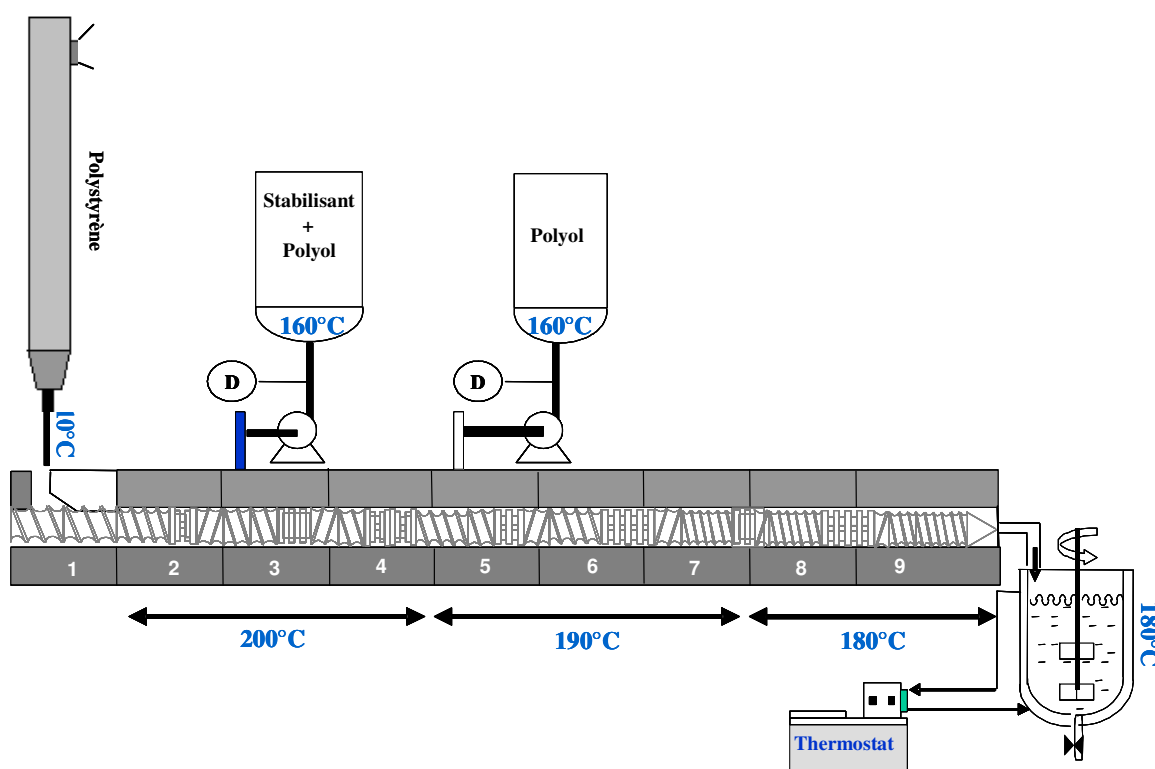


Figure 4.5. Températures des équipements et profil de température au sein de l'extrudeuse bivi utilisés pour l'élaboration en continu des dispersions PS/PEO

2.2 PROFILS DE VIS DE L'EXTRUDEUSE BIVIS, NOMBRE ET EMBLEMENS DES POINTS D'INJECTION DE LA PHASE DISPERSÉE

Une campagne d'essais a été menée afin de sélectionner :

- d'une part, le profil de vis le plus adapté à la réalisation des dispersions PS/PEO dans l'extrudeuse bivis,
- et, d'autre part, le nombre et l'emplacement du (des) point(s) d'injection du polyéther polyol et du stabilisant.

Les résultats de ces expériences préliminaires sont donnés par la suite (*cf.* §4.3 et 4.4). Dans les paragraphes suivants, les différentes configurations possibles (profils de vis et nombre et emplacement(s) du (des) point(s) d'injection) sont décrites de façon détaillée.

Configuration de référence

Pour cette configuration, le profil de vis de référence choisi est celui qui avait permis d'obtenir les meilleurs résultats lors d'études antérieures réalisées par la société DOW Chemical pour les dispersions PE/PEO (*cf.* rapport confidentiel de décembre 2001). Ce profil est détaillé figure 4.6. Il a été légèrement modifié par rapport au profil utilisé par la société DOW pour permettre par la suite de changer le nombre et l'emplacement des introductions du mélange stabilisant/PEO (1^{ère} injection), d'une part, et du PEO (2^{ème} injection), d'autre part. Les zones numérotées de 1 à 9 désignent respectivement les neuf éléments de fourreaux de l'extrudeuse d'une longueur de 100 mm chacun. Les cinq sections (numérotées de 1 à 5) désignent, quant à elles, une partie de l'extrudeuse de longueur variable et sont dédiées chacune à une opération bien précise dont le rôle est explicité juste après la figure 4.6.

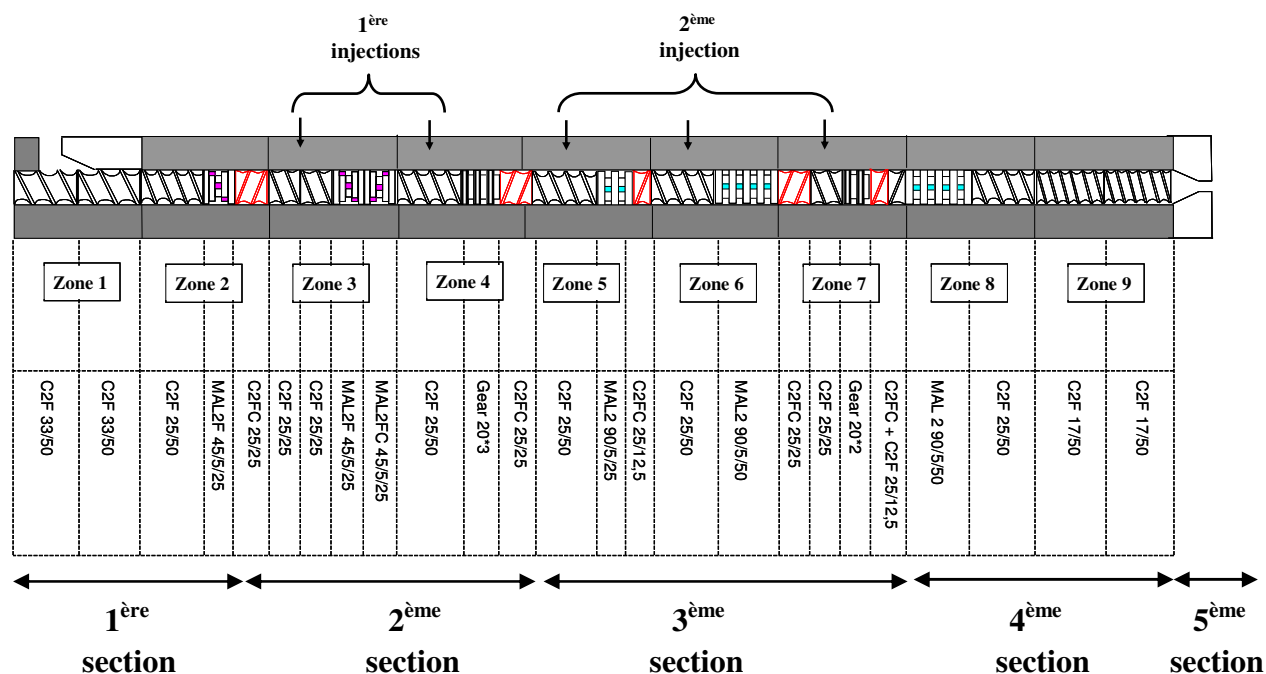


Figure 4.6. Configuration de référence : profil de vis n°1 et emplacements possibles des points d'injection du mélange stabilisant/PEO (1^{ère} injection) et du polyol polyéther pur (2^{ème} injection)

Ce profil de vis comprend donc:

- Une première section de transport du polystyrène à l'état de fondu qui s'étend depuis la trémie jusqu'au premier élément de pas inverse situé à la fin de la zone 2. Elle est constituée d'éléments de transport à pas direct et d'un bloc malaxeur permettant d'assurer la bonne homogénéité en température du polystyrène fondu provenant de l'extrudeuse monovis.
- La deuxième section est dédiée à la dispersion du polystyrène fondu au sein du mélange stabilisant/polyéther polyol provenant du premier réacteur. Cette section est comprise entre deux éléments à pas inverse qui permettent de créer des bouchons dits « dynamiques » (zones complètement remplies par les fluides en circulation dans les chenaux des deux vis). Le premier bouchon permet de prévenir tout retour du stabilisant et du polyéther polyol vers la trémie, le second d'augmenter le temps de séjour dans la section et donc le temps de mélange entre le polystyrène à l'état fondu et le mélange stabilisant/PEO. Trois blocs malaxeurs (deux blocs consécutifs et un bloc unique présentant respectivement des angles de 45 et de 90 degrés entre leurs palettes) permettent de maintenir un taux de cisaillement important, favorisant ainsi la dispersion du polystyrène sous forme de particules.
Dans cette section l'injection du mélange stabilisant/PEO peut s'effectuer au début de la troisième zone de l'extrudeuse ou à celui de la quatrième zone.
- La troisième section doit permettre la dilution de la dispersion précédemment formée et stabilisée. Cela est réalisé par l'addition de polyéther polyol pur provenant du deuxième réacteur, addition qui peut être effectuée en trois emplacements différents (respectivement au début des zones 5, 6 et 7). Dans chaque cas, la présence d'un élément de transport à pas inverse, précédé d'un bloc malaxeur, permet de prévenir tout retour du liquide dans la zone précédente et d'assurer une bonne homogénéisation de la dispersion.
- La quatrième section assure le transport de la dispersion stabilisée vers la filière. Elle est constituée d'un bloc malaxeur et d'éléments de transport à pas de vis décroissants ce qui favorise une montée en pression progressive du produit avant la filière où la perte de charge est maximale.
- La cinquième et dernière section est constituée d'une filière complètement remplie. A l'extrémité de laquelle est fixée une vanne placée en fin de filière permet de faire varier la perte de charge en fonction de la fluidité de la dispersion. Ce profil de référence a été notamment utilisé pour réaliser les expériences qui ont permis de déterminer le nombre et les emplacements des points d'injection des constituants provenant des deux réacteurs. Les résultats complets de ces essais sont donnés dans le paragraphe 4.3.

Les configurations suivantes (numérotées de 2 à 5 et représentées respectivement dans les figures 4.7 à 4.11) ont été utilisées pour les essais ayant servi à déterminer le profil de vis le mieux adapté aux dispersions PS/PEO. Dans ce cadre, les injections du mélange PS/PEO (1^{er} réacteur) et du PEO seul (2^{ème} réacteur) ont toujours été effectuées respectivement en zone 3 et zone 5. Les différents profils de vis utilisés pour chaque configuration sont détaillés dans les figures 4.7 à 4.11.

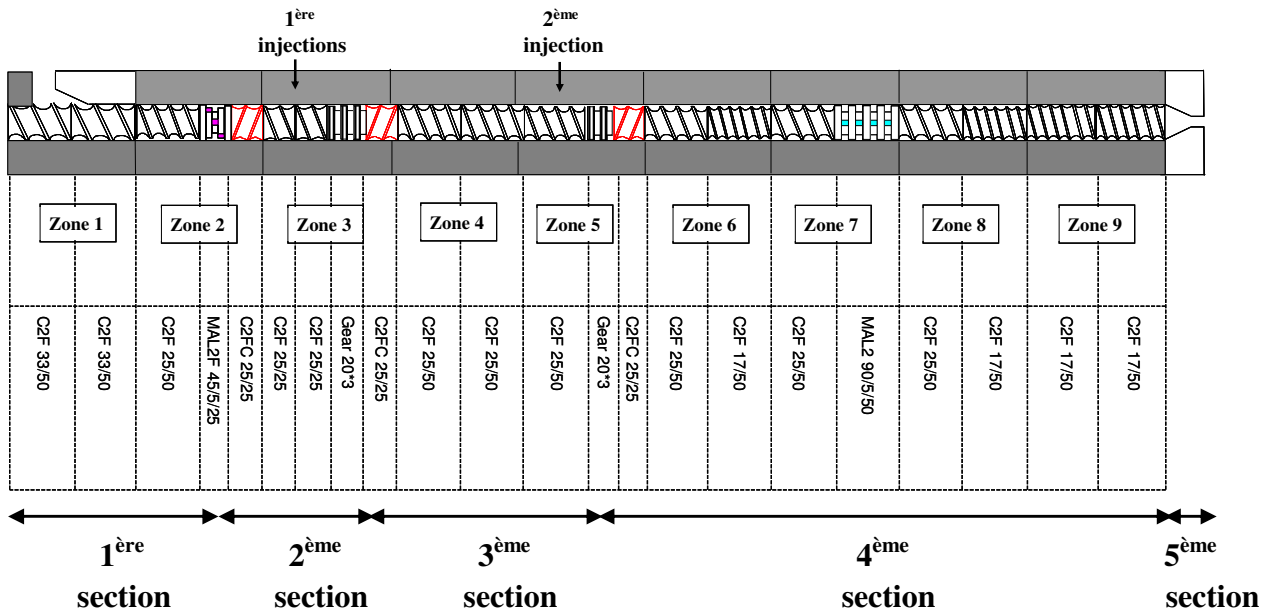


Figure 4.7. Configuration n°2 : Profil de vis n°2

Injections stabilisant/ PEO en zone 3 et PEO en zone5

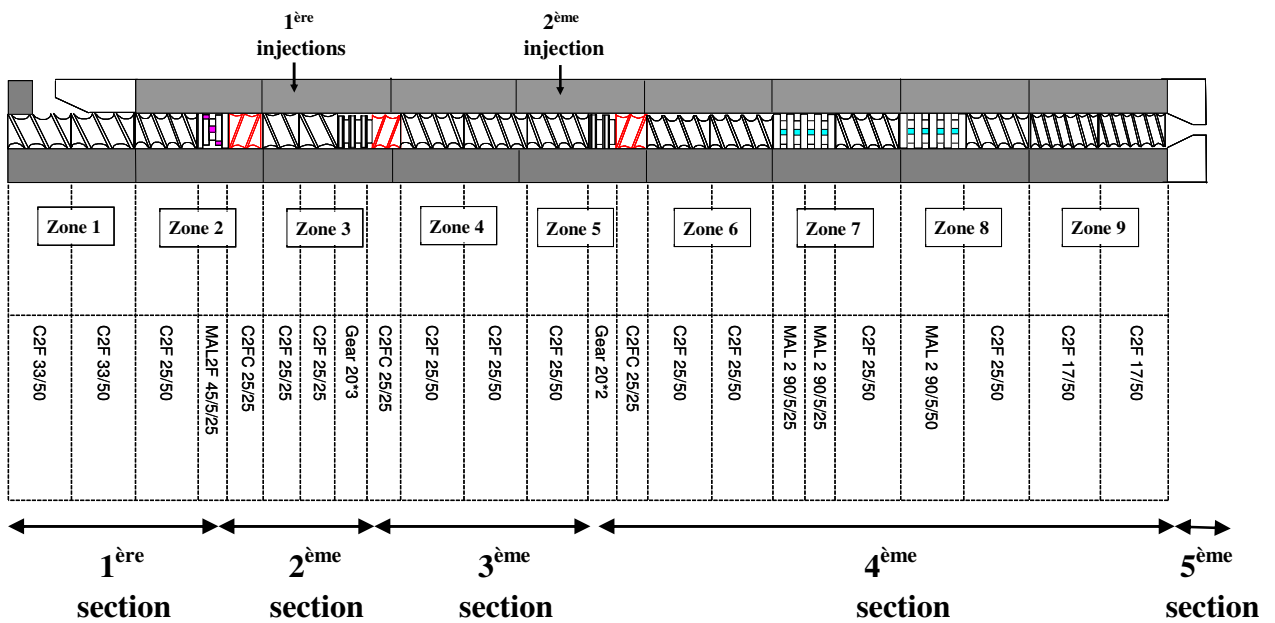


Figure 4.8. Configuration n°3 : Profil de vis n°3

Injections stabilisant/ PEO en zone 3 et PEO en zone5

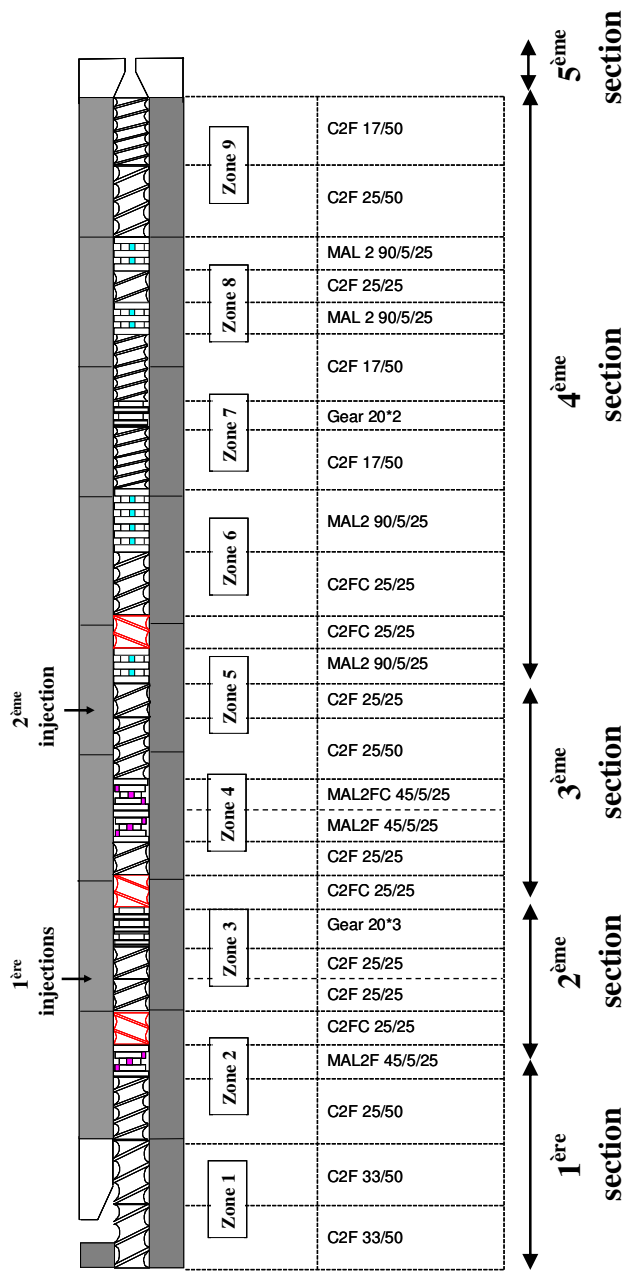


Figure 4.9. Configuration n°4 : Profil de vis n°4
Injections stabilisantes/ PEO en zone 3 et PEO en zones 5

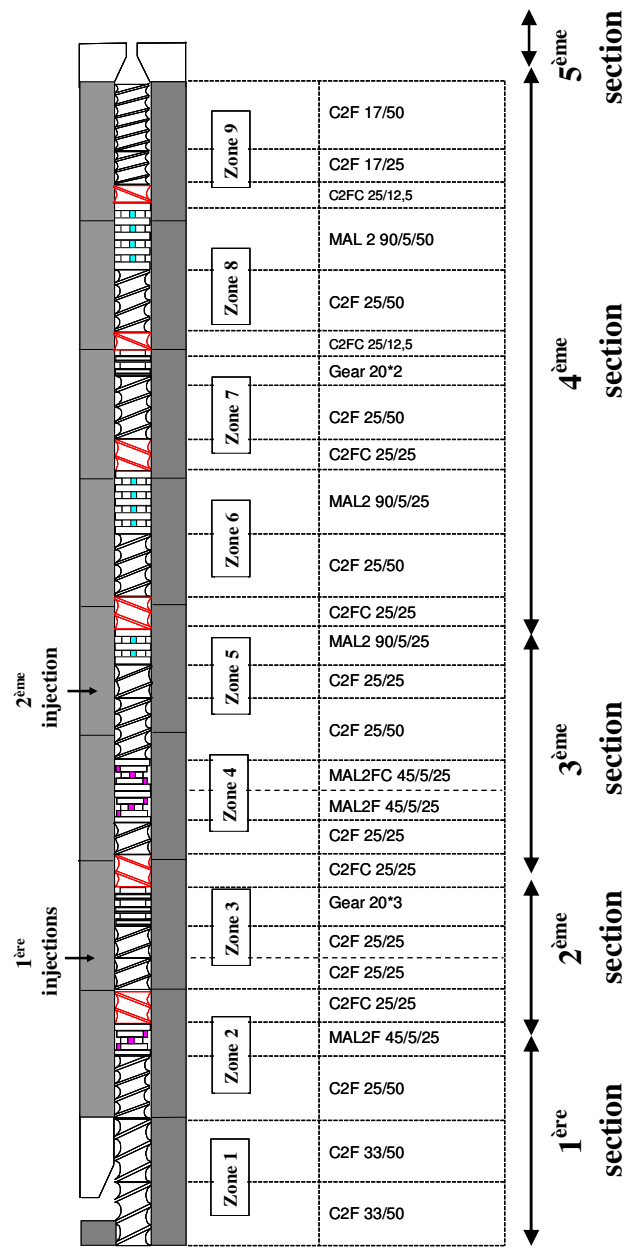


Figure 4.10. Configuration n°5 : Profil de vis n°5
Injections stabilisantes/ PEO en zone 3 et PEO en zones 5

Pour le profil de vis de la configuration n°2 (figure 4.7), chacune des quatre premières sections sont séparées par des éléments de transport à pas inverse permettant d'éviter tout retour en aval du fluide transporté. Les première et deuxième sections comportent respectivement trois et deux éléments de type turbine destinés à favoriser les mélanges de type dispersif (création des particules de PS) et distributif (dilution et homogénéisation de la dispersion PS/PEO). L'avant-dernière section est constituée d'éléments de transport à pas direct et d'un seul bloc malaxeur constitué de palettes à 90 degrés.

La différence entre les profils de vis des configurations n°2 et 3 (figures 4.7 et 4.8) réside dans l'ajout d'un bloc malaxeur dans la section 4 ceci afin de favoriser l'homogénéisation de la dispersion en fin d'extrudeuse.

Le profil de vis de la configuration n°4 (figure 4.9) diffère de celui de la n°3 en ceci que deux blocs malaxeurs avec un angle de 45 degrés entre les palettes ont été ajoutés dans la section 3 et un bloc malaxeur constitué de palettes à 90 degrés a été ajouté à celui déjà présent dans la section 4.

Enfin, dans la cinquième et dernière configuration, le profil de vis (figure 4.10) diffère du précédent (figure 4.9) en ceci que la quatrième section comprend trois blocs malaxeurs suivis à chaque fois d'un élément à pas inverse permettant de remplir complètement ces derniers. De cette manière, la durée et l'intensité du mélange sont plus importantes rendant l'homogénéisation de la dispersion PS/PEO plus efficace.

Les résultats obtenus avec ces quatre configurations en termes de stabilité des dispersions PS/PEO obtenues et de distributions de taille des particules de PS sont donnés dans le paragraphe 4.4. Le choix de la configuration finalement adoptée pour la suite des essais sera également justifié.

2.3 VITESSE DE ROTATION DES VIS ET DEBIT TOTAL

Outre la configuration de l'extrudeuse bivis et les profils de températures, deux autres paramètres opératoires ont un impact important sur le procédé : la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse bivis et le débit total au sein de cette dernière. En effet, ces deux paramètres conditionnent à la fois le temps de séjour et le taux de remplissage des chenaux de vis et de la filière.

Plusieurs expériences ont été menées avec la configuration de référence et en faisant varier la vitesse de vis dans une plage variant entre 100 et 650 trs.min⁻¹. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une vitesse de rotation de vis de 650 tours min⁻¹.

Le débit total mesuré en sortie de l'extrudeuse bivis, pour lequel les dispersions les plus stables et homogènes ont été obtenues a été de l'ordre de 23 kg.h⁻¹. Ce débit est proche du débit maximal qui peut assuré par l'extrudeuse. Néanmoins, la valeur du couple moteur est restée très inférieure à la valeur seuil tolérée (70% de sa capacité). Cela peut s'expliquer par le fait que la dispersion est constituée majoritairement d'une phase liquide et présente donc une viscosité relativement peu élevée et que la plastification du polystyrène est effectuée en amont, dans l'extrudeuse monovis. L'ensemble de ces deux facteurs concourt à maintenir une valeur de couple relativement faible.

Finalement, l'opération de dispersion des particules de PS au sein du polyéther polyol est le processus qui demande le plus d'énergie. Dans ce cas, une vitesse de rotation élevée combinée à un débit important ont un impact positif sur l'intensité (taux de cisaillement élevé) et le remplissage de la bivis assurant le mélange des différents constituants.

3 ETUDES PRELIMINAIRES

3.1 PROCEDURE EXPERIMENTALE

La procédure décrite ci-dessous tient compte de l'ensemble des résultats acquis au cours des essais précédents. Les conditions opératoires ont été déterminées dans l'objectif d'obtenir une dispersion stable et homogène avec une distribution des tailles de particules de PS la plus étroite possible et un diamètre moyen de ces dernières le plus faible possible. Le protocole expérimental comprend les étapes suivantes :

- Remplissage à température ambiante des cuves 1 et 2, respectivement, par un mélange stabilisant/polyol et du polyéther polyol pur et mise en route de l'agitation à une vitesse fixée à 500 trs/min. Remplissage de la trémie de l'extrudeuse monovis par les granulés de polystyrène PS640.
- Préchauffage des équipements :
 - Consignes de température des trois zones de fourreaux et de la filière de l'extrudeuse monovis fixées respectivement à 50, 215, 215 et 210°C.
 - Mise en route des thermostats connectés aux deux réacteurs et aux deux têtes de pompes. Régulation du chauffage pour atteindre une température des produits dans les deux cuves de réacteurs égale à 160°C.
 - Les consignes de température des éléments de fourreaux d l'extrudeuse bivis sont fixées en respectant le profil de température décrit en § 3.1.
- Vérification des différents débits :
 - Vérification du bon fonctionnement des injecteurs avant connexion à l'extrudeuse bivis et mesure des débits du mélange stabilisant/polyol et du polyéther polyol délivrés par les deux pompes à engrenages connectées respectivement aux deux cuves. Connexion des deux injecteurs à l'extrudeuse bivis.
 - Mesure du débit de polystyrène en sortie de filière de l'extrudeuse monovis avant sa connexion à l'extrudeuse bi-vis.
- Démarrage de la rotation des vis de l'extrudeuse bivis à une vitesse de 650 trs/min et introduction du polystyrène dans l'extrudeuse bivis. Une dizaine de secondes après, démarrage de l'introduction du mélange polyol/stabilisant. Après une attente d'environ dix minutes pour atteindre la stabilisation du système (sortie en filière d'un produit homogène) démarrage de l'introduction du polyéther polyol.
- Après dix minutes de stabilisation, mesure du débit total à la sortie de l'extrudeuse bi-vis (fixé à 22.8 kg/h). Vérification du respect du bilan matière (*i.e.* débit total = débit en PS + débit du mélange stabilisant/PEO + débit en polyéther polyol pur).
- Après une vingtaine de minutes, récupération de la dispersion stabilisée à la sortie de filière de l'extrudeuse bi-vis dans la troisième cuve préchauffée à 180°C. Mise en route de l'agitation à 400 trs.min⁻¹.
- Après remplissage complet de cette cuve par trois litres de dispersion, sa température est ramenée à 80°C (connexion du cryothermostat au thermostat afin de diminuer rapidement la température du fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe).

3.2 CHOIX DU NOMBRE DE POINTS D'INJECTION DU MELANGE PEO/STABILISANT

Plusieurs essais ont été réalisés afin de comparer les différentes configurations possibles pour l'introduction des constituants du mélange PEO/stabilisant. Deux expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires (*cf.* procédure §4.2), la seule différence résidant dans le mode d'introduction du polyéther polyol et du stabilisant. Dans la première expérience (Exp.#1.0), la totalité du polyéther polyol et du stabilisant ont été introduits en zone 3, aucune introduction n'étant réalisée en zone 5. Dans la deuxième expérience (Exp.#2.0), le stabilisant dilué par du polyol (dans des proportions respectives égales à 1/4 et 3/4 de la masse totale du mélange) est introduit dans la zone 3. Le reste du polyéther polyol est alors introduit dans la zone 5. La figure 4.11 donne une vue d'ensemble du montage utilisé (rappelons que pour l'expérience #1.0 le second réacteur reste vide).

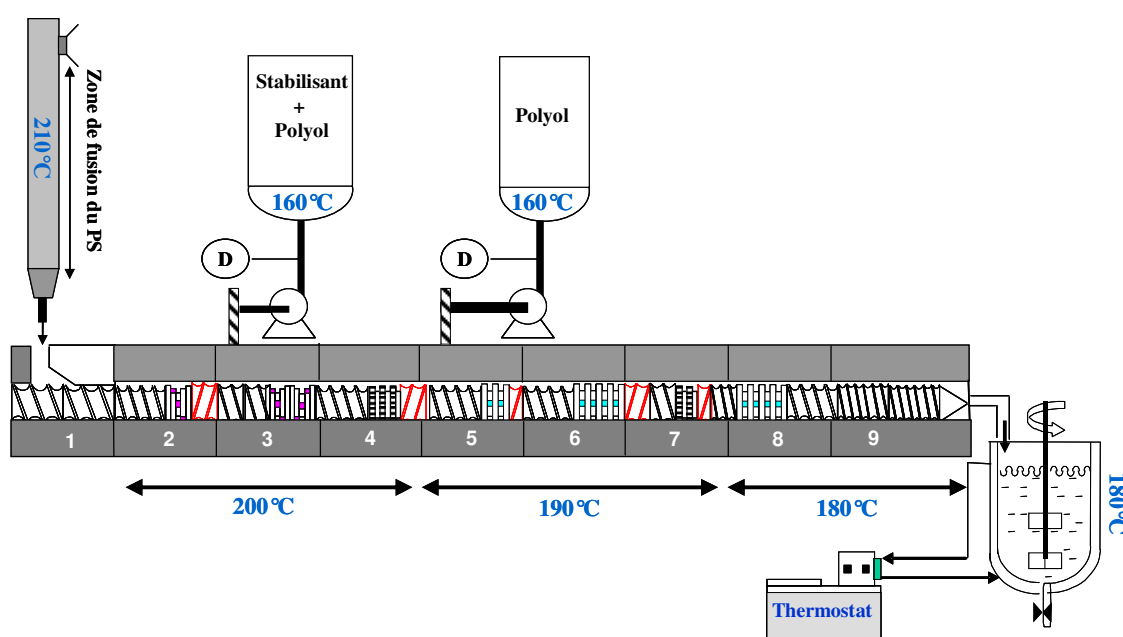


Figure 4.11. Configuration n°2 : Profil de vis n°1

Expérience #1.0 : Injection stabilisant/ PEO en zone 3

Expérience #2.0 : Injection stabilisant/ PEO en zone 3 et injection PEO en zone 5

Le tableau 4.2 récapitule les proportions massiques des différents constituants de la dispersion ainsi que la taille moyenne des particules de PS correspondantes aux deux expériences.

Numéro d'expérience	Nombre de points d'injection	PS640 (%)	Stabilisant (%)	IP 3040 (%)	Diamètre moyen des particules de PS (µm)
Exp # 1.0	1	30,05	10,50	59,45	22,5
Exp # 2.0	2	30,10	10,30	59,60	10,8

Tableau 4.2. Proportions massiques des composants des dispersions pour les expériences #1.0 et 2.0 réalisées avec 1 ou 2 points d'injection et diamètre moyen des particules de PS

Ces premiers résultats montrent clairement l'avantage de la double injection effectuée dans l'expérience #2 (mélange stabilisant/polyol tout d'abord introduit dans l'extrudeuse bivis en zone 3 puis mélangé au polystyrène à l'état fondu et enfin dilué par le polyéther polyol pur injecté, dans un second temps, en zone 5). La figure 4.12 permet de visualiser la différence entre les courbes de distributions de taille de particules de PS obtenues pour chacune des deux expériences.

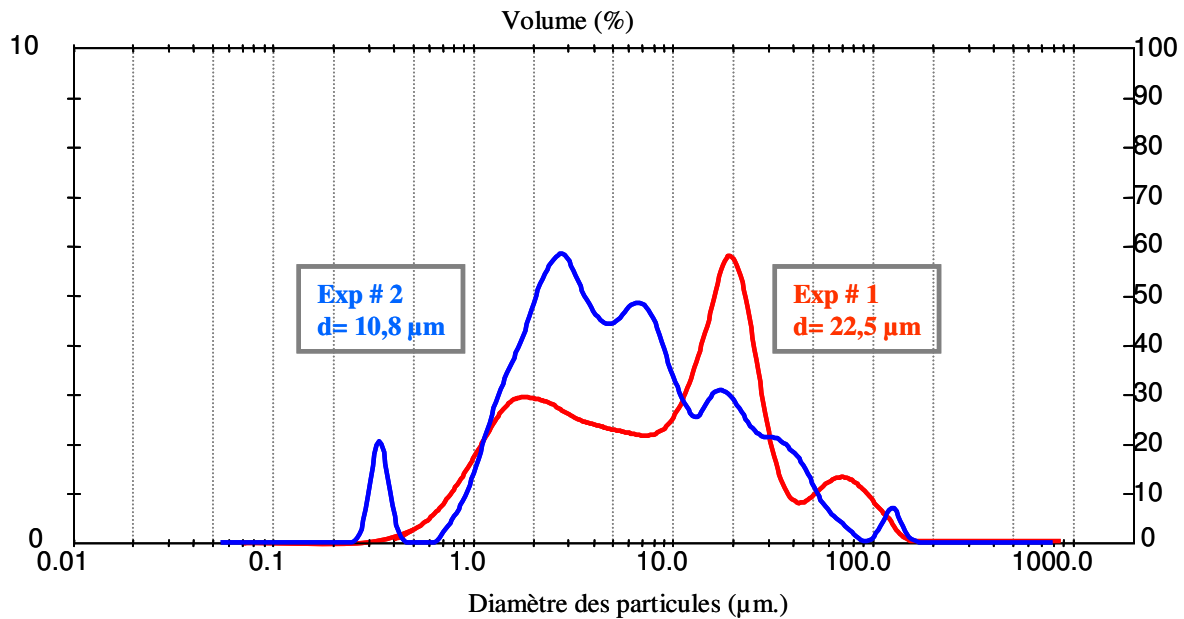


Figure 4.12. Distribution des diamètres de particules de PS pour les dispersions PS/PEO obtenues lors des expériences #1.0 et #2.0

Pour les deux expériences, les distributions de tailles de particules s'étendent sur une plage comprise entre 0,3 et 200 μm environ. Cependant, le graphe correspondant à la première expérience (Exp.#1.0), fait apparaître deux pics principaux (situés respectivement entre 0,7 et 10 μm et entre 10 et 40 μm) et un troisième pic de plus faible amplitude situé entre 50 et 190 μm . Le graphe correspondant à la seconde expérience (Exp.#2.0) montre que la majeure partie de la population des particules est répartie de façon plus homogène entre 0,8 et 90 μm avec toutefois deux pics mineurs situés respectivement entre 0,25 et 0,45 μm et entre 100 et 150 μm .

En conclusion, ces expériences montrent donc que la stabilisation des particules de polystyrène au sein de la phase continue de polyéther polyol est mieux assurée si la concentration en stabilisant est plus importante dès le début de l'opération de dispersion (*c.-à-d.* dans la zone trois) et si l'étape de dilution n'est effectuée que dans un second temps (à partir de la zone 5).

Dans la suite de ce travail, c'est la configuration avec deux injections consécutives qui a été adoptée.

3.3 CHOIX DU PROFIL DE VIS DE L'EXTRUDEUSE BIVIS

Pour choisir le profil de vis le mieux adapté à ces dispersions, plusieurs essais ont été réalisés en utilisant les configurations notées de 2 à 5 (cf. §3.2). Pour cela, seul le profil de vis a été modifié, le nombre et l'emplacement des injections du stabilisant et du polyéther polyol étant celui établi dans le paragraphe précédent. Le tableau 4.3 résume, pour chaque profil de vis, les proportions massiques des différents constituants ainsi que le diamètre moyen des particules de PS.

Numéro d'expérience	Numéro de profil de vis	PS640 (%)	Stabilisant (%)	IP 3040 (%)	Diamètre moyen des particules de PS (μm)
Exp # 2.0	1	30,1	10,3	59,60	10,8
Exp # 3.0	2	30	10,5	59,5	Pas de dispersion
Exp # 4.0	3	30	10,5	59,5	Pas de dispersion
Exp # 5.0	4	30,08	10,5	59,42	100
Exp # 6.0	5	30,1	10,2	59,7	11

Tableau 4.3. Proportions massiques en constituants pour chaque expérience - Diamètre moyen des particules de PS

Avant de commenter les résultats obtenus, il faut rappeler ici que les profils 1 à 5 ont été choisis afin de mieux comprendre le rôle et donc la nécessité des différents éléments de vis utilisés dans les cinq sections de l'extrudeuse définies précédemment. Il s'agissait, notamment, de démontrer l'intérêt d'utiliser des éléments de mélange dans la section utilisée pour la dilution de la dispersion. C'est pourquoi il a été choisi d'augmenter progressivement, dans cette section, le nombre de blocs malaxeurs (cf. profils de vis n°2 à 4) en les associant éventuellement à des pas inverses afin d'augmenter le taux de remplissage et donc le temps de mélange (cf. profils de vis n°5).

Les expériences réalisées avec les profils de vis n°2 et 3 n'ont pas permis d'obtenir de dispersions stables. Par ailleurs, le profil de vis n°4 a été également écarté car le diamètre moyen des particules de PS était trop important (de l'ordre d'une centaine de micron). Finalement, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les profils de vis n°1 (profil de référence) et n°5 dont les structures sont rappelées figure 4.13. Ces résultats montrent clairement qu'il est nécessaire de maintenir un mélange de forte intensité dans la zone de dilution de la dispersion.

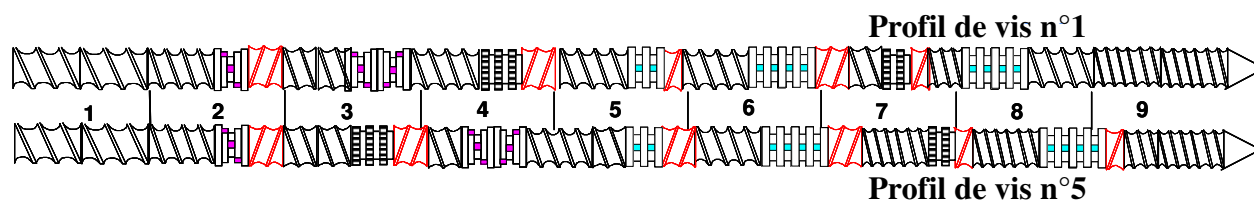


Figure 4.13. Structures des profils de vis n° 1 et 5

Les expériences # 2.0 et 6.0 conduisant à des particules dont les diamètres moyens sont du même ordre de grandeur (une dizaine de micron). Cependant les courbes de distributions des tailles des particules correspondantes sont un peu différentes (figure 4.14). On remarque en effet que la population principale de la dispersion obtenue pour l'expérience #6.0 (profil de vis n°5) est comprise entre 0,8 et 60 μm et est légèrement décalée par rapport à la population de la dispersion de l'expérience #2.0 (profil de vis n°1). Cependant, le diamètre maximal des particules ne dépasse pas 80 μm .

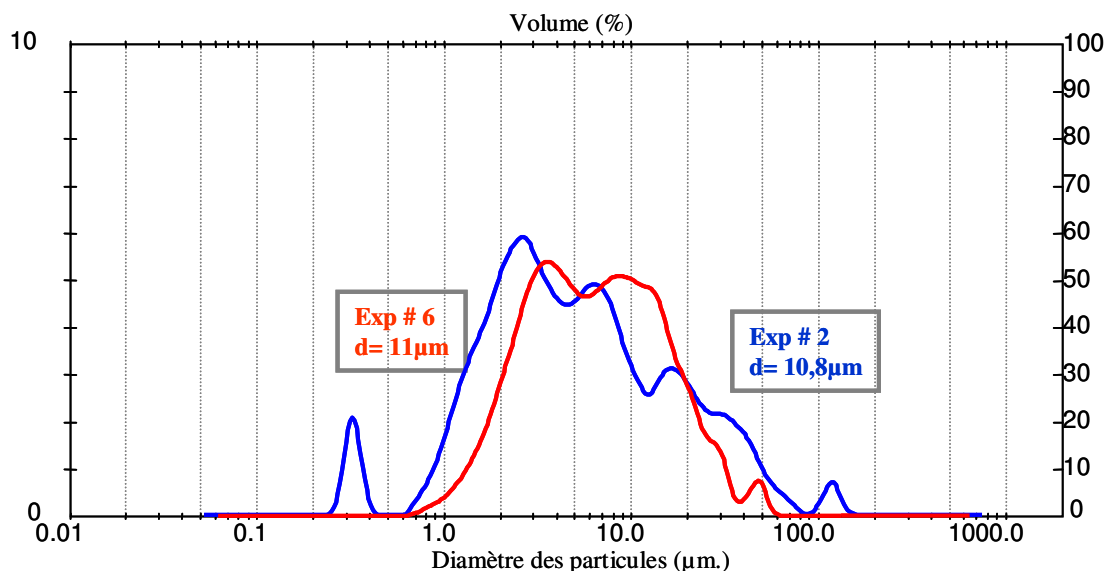
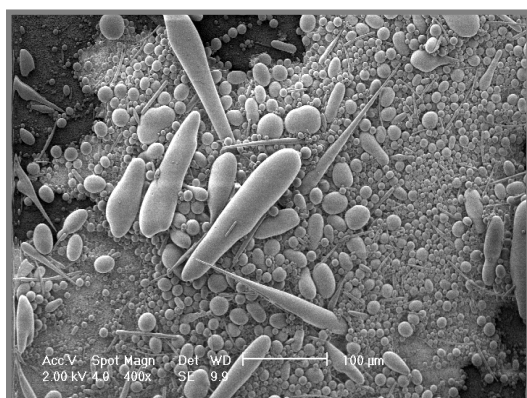
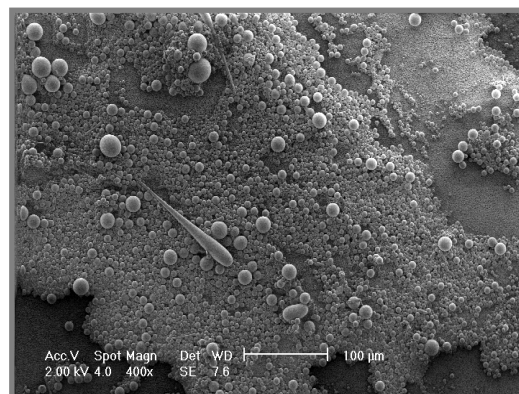


Figure 4.14. Distribution des diamètres de particules de PS pour les dispersions PS/PEO obtenues lors des expériences n°2.0 et 6.0

Une visualisation de la morphologie des particules obtenue par microscopie électronique à balayage (figures 4.15 et 4.16) montre, par ailleurs, que la dispersion correspondant à l'expérience #2 présente un grand nombre de particules de forme cylindrique pour la dispersion de l'expérience #2.0 qui sont pratiquement absentes dans la dispersion de l'expérience #6.



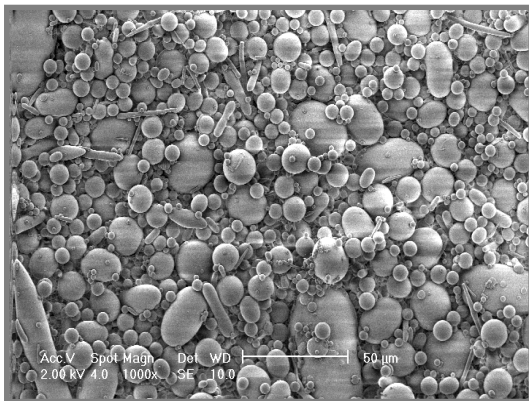
Exp # 2.0



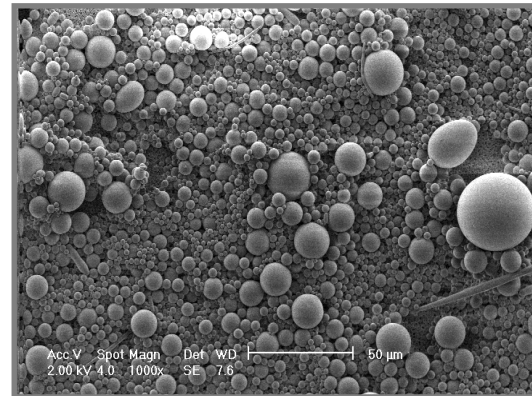
Exp # 6.0

Figure 4.15. Morphologie des particules pour les expérience #2.0 et 6.0 (clichés obtenus par microscopie électronique à balayage avec un agrandissement de 400X)

Les clichés obtenus avec des agrandissements de 1000X et 4000X (figures 4.16, a et b) confirment la meilleure sphéricité des plus petites particules de PS les pour cette dispersion.

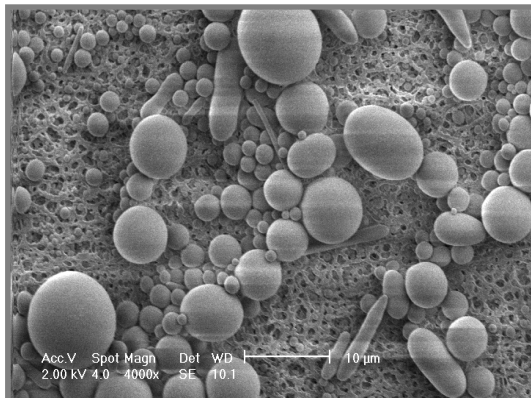


Exp. # 2.0

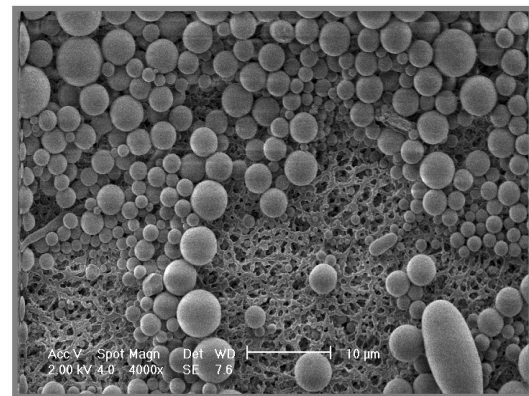


Exp. # 6.0

(a) agrandissement de 1000 X



Exp. # 2.0



Exp. # 6.0

(b) agrandissement de 4000 X

Figure 4.16. Morphologie des particules pour les expérience #2 et 6 (clichés obtenus par microscopie électronique à balayage avec un agrandissement de 1000X (a) et 4000X (b))

Ces résultats nous ont donc amenés à choisir le profil de vis n°5 pour réaliser le plan d'expériences complet de l'étude.

En conclusion, ces expériences préliminaires ont donc permis, de choisir :

- ✓ d'une part, les valeurs des principaux paramètres opératoires tels que les températures, la vitesse de rotation des vis des extrudeuses mono et bivis, le débit total de la dispersion dans l'extrudeuse bivis,
- ✓ et d'autre part, la configuration générale de l'extrudeuse bivis (profil de vis de l'extrudeuse, nombre et l'emplacement des points d'injection) la mieux adaptée

Pour atteindre les spécifications requises pour le produit final, il convient à présent d'optimiser les proportions des constituants des dispersions PS/ PEO. Ceci fait l'objet de l'étude plus approfondie qui suit.

4 PLAN D'EXPERIENCES

L'objectif final de cette étude expérimentale est de disposer de suffisamment de données pour, dans un premier temps, effectuer la modélisation du procédé d'élaboration des dispersions PS/PEO, puis, dans un second temps, déterminer les conditions opératoires optimales permettant de synthétiser un produit répondant au cahier des charges de l'industriel. Dans ce but, un plan d'expériences complet devra être réalisé. Pour cela, il conviendra de choisir les paramètres (ou facteurs) du plan d'expériences puis de déterminer le nombre minimal d'expériences à effectuer. Les résultats obtenus devraient permettre de dégager les principales tendances du procédé et notamment l'influence du taux de solide et de la quantité de stabilisant sur les distributions de tailles de particules de PS.

4.1 CHOIX DE S FACTEURS ET DE LEURS PLAGES DE VARIATIONS

Etant donné la complexité de réalisation des expériences et la quantité de produit nécessaire (notamment au niveau du stabilisant) pour chaque essai, les conditions opératoires (ou facteurs du plan d'expériences) choisis sont :

- le profil de température au sein de l'extrudeuse bivis,
- le profil de vis de l'extrudeuse bivis,
- la vitesse de rotation des vis des extrudeuse mono et bivis,
- et le débit total en sortie d'extrudeuse bivis.

Les deux variables d'action choisies sont:

- Le taux de solide de la dispersion PS/PEO précédemment défini par l'équation 4.1. Pour obtenir un renforcement efficace des mousses de polyuréthanes synthétisées à partir du polyol chargé en particules de PS, ce taux de solide doit être au minimum de 30 % en poids. Par ailleurs, il a été montré expérimentalement qu'un taux supérieur à 40% en poids conduisait à des dispersions très instables, ce taux correspondra donc à la limite maximale admise.
- Le pourcentage de Macromère utilisé dans la dispersion totale, est défini par :

$$\text{Pourcentage de Macromère} = \frac{(\text{masse de Macromère})}{\text{masse totale de la dispersion}} \quad (\text{Eq.4.4})$$

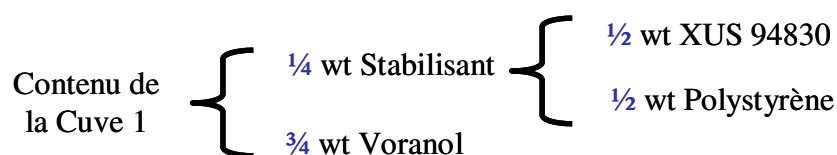
La concentration minimale de ce composé dépend directement de la quantité minimale de stabilisant requise pour assurer la stabilité des dispersions. Sa valeur maximale est, quant à elle, liée au coût élevé du stabilisant. En effet, le Macromère étant le composant le plus onéreux du copolymère, il s'agit d'en utiliser le moins possible. Dans un premier temps, en accord avec la société DOW, les valeurs minimale et maximale ont été fixées respectivement à 2.5 et 7.5 % en poids.

En plus des contraintes mentionnées ci-dessus, celles imposées par les limites de fonctionnement des appareils ont été également prises en compte. Ces dernières sont résumées dans le tableau 4.4.

Conditions opératoires	Valeur minimale	Valeur maximale
Débit de l'extrudeuse monovis (g/min)	50	150
Débit du stabilisant dilué (g/min)	90	250
Débit du polyéther polyol pur (g/min)	40	180

Tableau 4.4. Valeurs minimale et maximale du débit de PS en sortie de l'extrudeuse monovis, du stabilisant dilué et du PEO en sortie des cuves n°1 et 2

En intégrant l'ensemble des contraintes et sachant que dans la première cuve, le stabilisant est dilué par du polyéther polyol IP 3040 comme suit :



Les valeurs minimale et maximale du taux de XUS 94830 seront respectivement égales à 3,3 et 6,75 % en poids. Les résultats acquis au cours des expériences préliminaires ont conduit par la suite à rehausser la valeur minimale à 4,11 % en raison de l'instabilité des dispersions obtenues avec de trop faibles quantités de stabilisant. Le tableau 4.5 récapitule les intervalles de variations des deux variables d'action du plan d'expérience.

Facteurs	Valeur minimale	Valeur maximale
Taux de Macromère (%)	4,11	6,75
Taux de solide (%)	30	40

Tableau 4.5. Valeurs minimales et maximales des facteurs du plan d'expériences

4.2 DETERMINATION DU NOMBRE D'EXPERIENCES

L'objectif du plan d'expériences est de réaliser un modèle du procédé. Dans notre cas, nous nous proposons d'étudier deux modèles dits de connaissance et un modèle dit de comportement. Les deux modèles de connaissance seront désignés dans la suite du document sous les termes de « modèle énergétique » (à un paramètre) et de « modèle rhéologique » (à deux paramètres). L'identification paramétrique de ces deux modèles nécessite de réaliser au minimum respectivement 4 et 6 expériences. Par ailleurs, il nous a semblé également utile de développer un modèle dit de comportement qui, sans expliquer les mécanismes mis en jeu lors de la formation et de la stabilisation des particules de PS, permette néanmoins de rendre compte de l'influence des variables opératoires étudiées ici (à savoir le taux de solide et la

concentration en Macromère) sur la qualité finale du produit. Le modèle de comportement choisi ici est un modèle polynomial du second degré avec interactions comportant 9 coefficients à déterminer ce qui implique de réaliser un nombre minimum de 9 expériences.

Pour pouvoir étudier l'ensemble des trois modèles, nous utiliserons donc pour cette étude un plan factoriel complet. Sachant que la taille des particules ne varie pas linéairement avec le taux de copolymère dans le stabilisant, le choix s'est porté sur un plan factoriel centré à deux facteurs et à trois niveaux dont la représentation dans un espace bidimensionnel est donnée dans la figure 4.17.

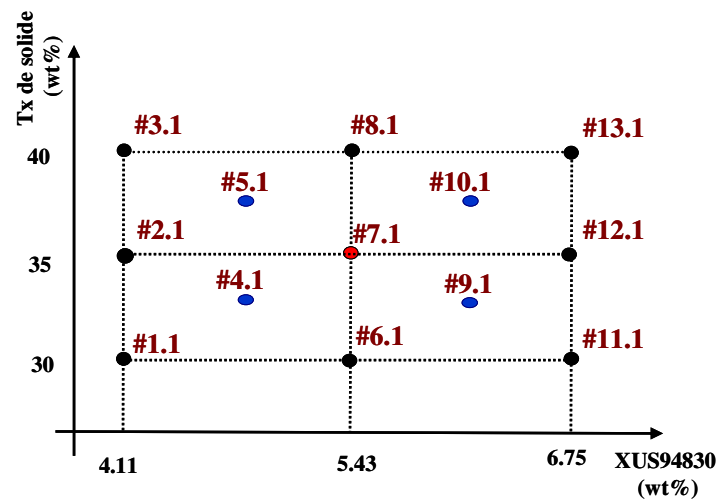


Figure 4.17. Représentation du plan d'expériences dans l'espace bidimensionnel des facteurs étudiés

Ce plan comporte 15 expériences réparties de la manière suivante :

- neuf expériences pour l'identification des paramètres situées au centre (#7.1), aux sommets (#1.1, #3.1, #13.1 et #11.1) aux milieux des arêtes du rectangle délimité par les intervalles de variations des deux facteurs (#2.1, #8.1, #12.1 et #6.1)
- une expérience centrale (#7.1) répétée trois fois afin de pouvoir évaluer l'erreur expérimentale.
- quatre expériences ont été ajoutées pour permettre la validation des modèles. Elles sont situées respectivement aux quarts (#4.1 et #5.1) et aux trois quarts (#9.1 et #10.1) des intervalles de variations des facteurs du plan.

Le tableau 4.6 résume les pourcentages massiques en constituants des dispersions PS/PEO de chacune des expériences à réaliser. Les trois expériences de répétition sont numérotées respectivement 7a, 7b et 7c.

Numéro d'expérience	Stabilisant (%)	PS 640 (%)	Polyol (%)	Taux de solide (%)
<i>Exp. # 1.1</i>	8,20	25,90	65,90	30,0
<i>Exp. # 2.1</i>	8,20	30,90	60,90	35,0
<i>Exp. # 3.1</i>	8,20	35,90	55,90	40,0
<i>Exp. # 4.1</i>	9,50	27,75	62,75	32,5
<i>Exp. # 5.1</i>	9,50	32,75	57,75	37,5
<i>Exp. # 6.1</i>	10,85	24,58	64,57	30,0
<i>Exp. # 7.1</i> <i>a,b c</i>	10,85	29,58	59,57	35,0
<i>Exp. # 8.1</i>	10,85	34,58	54,57	40,0
<i>Exp. # 9.1</i>	12,20	26,40	61,40	32,5
<i>Exp. # 10.1</i>	12,20	31,40	56,40	37,5
<i>Exp. # 11.1</i>	13,50	23,25	63,25	30,0
<i>Exp. # 12.1</i>	13,50	28,25	58,25	35,0
<i>Exp. # 13.1</i>	13,50	33,25	53,25	40,0

Tableau 4.6. Proportions massiques des constituants des dispersions PS/PEO pour l'ensemble des essais du plan d'expériences

Le tableau 4.7 récapitule pour les quinze expériences, les débits de chaque constituant (PS, mélange stabilisant/PEO et polyéther polyol) qui ont permis d'atteindre les valeurs fixées pour le taux de solide final de la dispersion et le taux en Macromère.

Numéro d'expérience	Débit de PS (monovis) Q1 (g/min)	Débit de stabilisant/PEO (réacteur 1) Q2 (g/min)	Débit de PEO (réacteur 2) Q3 (g/min)	Taux de solide de la dispersion Tx1 (%)	Taux de Macromère Tx2 (%)
<i>Exp. # 1</i>	98,5	125	156,5	30,0	4,10
<i>Exp. # 2</i>	117,5	125	137,5	35,0	4,10
<i>Exp. # 3</i>	136,5	125	118,5	40,0	4,10
<i>Exp. # 4</i>	105	145	130,0	32,5	4,75
<i>Exp. # 5</i>	124	145	111,0	37,5	4,75
<i>Exp. # 6</i>	93,5	165	121,5	30,0	5,42
<i>Exp. # 7</i> <i>a,b,c</i>	112,5	165	102,5	35,0	5,42
<i>Exp. # 8</i>	131,5	165	83,5	40,0	5,42
<i>Exp. # 9</i>	100	185	95,0	32,5	6,10
<i>Exp. # 10</i>	119	185	76,0	37,5	6,10
<i>Exp. # 11</i>	88,5	205	86,5	30,0	6,75
<i>Exp. # 12</i>	107,5	205	67,5	35,0	6,75
<i>Exp. # 13</i>	126,5	205	48,5	40,0	6,75

Tableau 4.7. Débits des différents constituants des dispersions PS/PEO

4.3 VARIABILITE DES FACTEURS DU PLAN D'EXPERIENCES

La réalisation pratique de ce plan d'expériences a cependant fait apparaître des difficultés qui nous amènent à modifier quelque peu les valeurs précédemment fixées des deux facteurs.

Ces difficultés ont été notamment dues :

- ✓ à l'inconstance de la qualité du stabilisant,
- ✓ à des fluctuations non maîtrisées du débit en polyéther polyol de la cuve 2.

Qualité du stabilisant

Devant les quantités importantes de stabilisant nécessaires pour réaliser complètement le plan d'expériences, plusieurs synthèses ont dû être effectuées dans des pilotes industriels. Ces synthèses imparfaitement maîtrisées sur ces pilotes ont permis d'isoler :

- un premier lot de 150 kg (lot DOW 1) de qualité convenable,
- un second lot de 75 kilos (lot DOW 2) de qualité inférieure au premier car contenant des agglomérats
- un troisième lot synthétisé au LSGC (lot LSCG) de bonne qualité

Fluctuations du débit de polyéther polyol

Ces fluctuations ont entraîné des erreurs sur la détermination du débit réel et, par conséquent, sur le calcul de la concentration du PEO dans la dispersion.

Néanmoins, comme nous le verrons plus loin, ces erreurs seront prises en compte lors de la modélisation du procédé grâce à une opération dite de réconciliation des données.

4.4 RESULTATS

4.4.1. Réalisation du plan d'expériences

A cause des difficultés rencontrées lors de la réalisation de l'ensemble des expériences du plan, l'expérience #2.1 n'a pas pu être effectuée et, comme le montre la figure 4.18, les expériences # 4.1, 5.1, 9.1 et 10.1 nécessaires pour la validation du modèle ont dû être décalées. De plus, afin de valider la reproductibilité des essais réalisés avec les trois stabilisants d'origine différente, l'expérience centrale (expériences #7.1) a été effectuée deux fois avec le premier lot de stabilisant (lot DOW1) et une fois avec chacun des deux autres lots (lot DOW2 et lot LSCG).

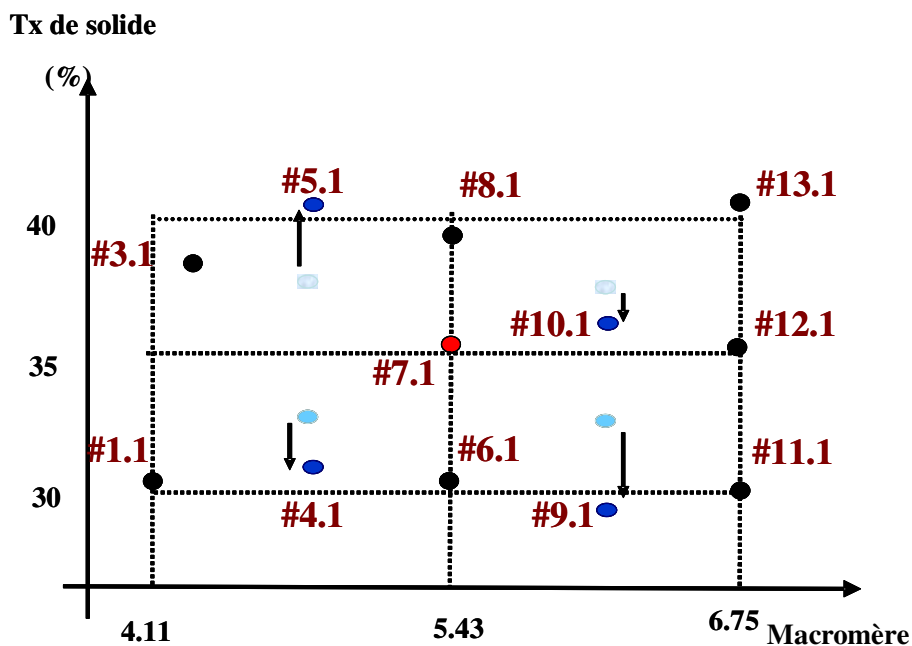


Figure 4.18. Schéma du plan des expériences avec modifications des points de validation

Dans la suite de ce manuscrit, les expériences ainsi que les résultats correspondants seront indiqués en rouge, vert et bleu, respectivement pour les stabilisants des lots DOW1, DOW2 et LSGC. Sur la figure 4.19, sont indiqués les diamètres moyens des particules de PS obtenus pour chaque expérience.

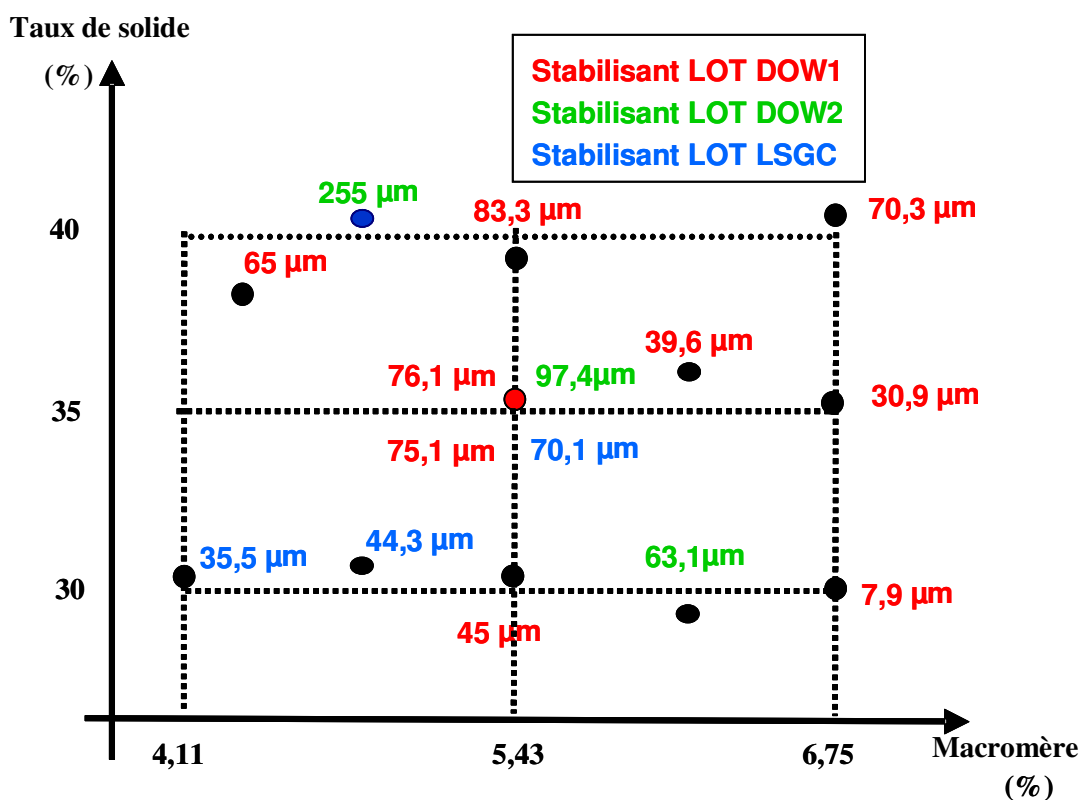


Figure 4.19. Diamètres moyens des particules pour les différentes expériences du plan

4.4.2. Distributions des tailles de particules

Pour l'ensemble des dispersions, les distributions des tailles de particules obtenues ainsi que les diamètres moyens correspondants ont été déterminés. Le tableau 4.8 récapitule pour chaque expérience, l'origine du stabilisant utilisé, le débit total mesuré à la sortie de l'extrudeuse bivis, le taux de solide des dispersions (calculé à partir d'un bilan matière sur le PS) ainsi que le diamètre moyen des particules de PS.

Numéro d'expérience	Origine du stabilisant	Débit total (g/min)	Taux de solide (%)	Diamètre moyen des particules de PS (μm)
Exp. # 1.1	Lot LSGC	383	30,10	35,6
Exp. # 3.1	Lot DOW1	302	37,68	65,9
Exp. # 4.1	Lot LSGC	380	30,13	44,3
Exp. # 5.1	Lot DOW2	374	41,20	255
Exp. # 6.1	Lot DOW1	375	30,16	45,0
Exp. # 7.1	Lot DOW1	370	35,80	75,1
Exp. # 7.2	Lot DOW1	371	35,40	76,2
Exp. # 7.3	Lot LSGC	367	35,89	70,0
Exp. # 7.4	Lot DOW2	380	34,67	97,4
Exp. # 8.1	Lot DOW1	383	39,42	83,3
Exp. # 9.1	Lot DOW2	381	29,80	63,1
Exp. # 10.1	Lot DOW1	340	36,77	39,6
Exp. # 11.1	Lot DOW1	386	30,05	7,9
Exp. # 12.1	Lot DOW1	375	35,73	30,9
Exp. # 13.1	Lot DOW1	372	41,21	70,3

Tableau 4.8. Tableau récapitulatif des résultats du plan d'expériences : taux de solide des dispersions et diamètre des particules de PS.

Dans ce qui suit, nous tenterons de dégager les principales tendances observées en terme de distributions des tailles de particules. Dans un premier temps, seuls seront comparés les résultats obtenus avec le même lot de stabilisant, à savoir celui qui a permis de réaliser environ les deux tiers des expériences (lot DOW1). Par la suite, seront expliquées les différences apparues en utilisant les trois lots différents de stabilisants.

(A) Expériences réalisées avec le lot DOW1

Les distributions des tailles de particules présentées dans la figure 4.20 correspondent à trois expériences (Exp. #11.1, 12.1 et 13.1) réalisées avec le lot DOW1. Le taux en Macromère (de l'ordre de 6,75 % en poids.) et donc la teneur en copolymère du stabilisant sont identiques pour les trois essais. En revanche, les taux de solide sont égaux à 30, 35 et 40 % en poids, respectivement pour les expériences #11.1, 12.1 et 13.1. Les dispersions obtenues étaient toutes très stables malgré un diamètre moyen des particules de PS relativement important (de l'ordre de 70 μm) pour l'expérience n°13.1

La dispersion obtenue pour l'expérience #11.1 présente les caractéristiques les plus proches de celles recherchées (*i.e.* une population quasi monomodale avec des dimensions comprises entre 0,7 et 50 μm et présentant un diamètre moyen de l'ordre de 8 μm).

Enfin, on peut observer que le diamètre moyen des particules croît avec l'augmentation du taux de solide et que les distributions sont décalées vers les plus grandes tailles ce qui était attendu *a priori* étant donné que la concentration en stabilisant est identique pour ces trois expériences.

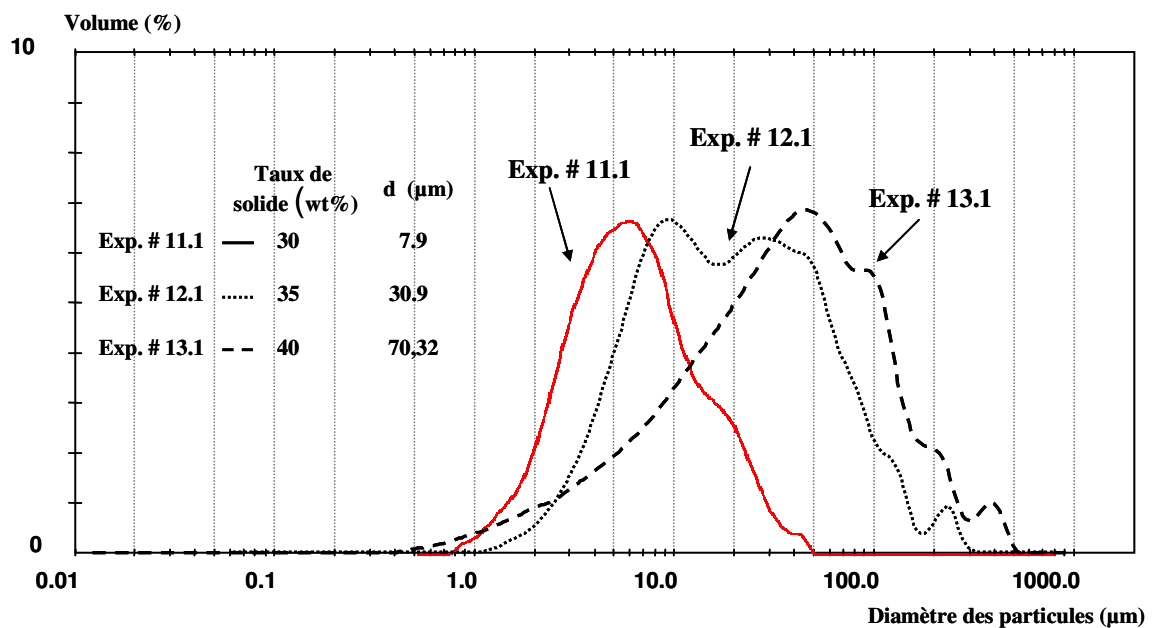


Figure 4.20. Distribution des tailles de particules pour les expériences # 11.1, 12.1 et 13.1

La figure 4.21 permet de comparer les graphes des distributions de tailles de particules issus des deux expériences réalisées encore avec le lot DOW1 et un pourcentage de stabilisant identique (10,86 % en poids) mais avec un taux de solide différent (30 % en poids pour la première expérience, # 6.1, et 40 % en poids pour la seconde, # 8.1).

De même que précédemment, on observe bien une augmentation du diamètre moyen des particules lorsque le taux de solide est supérieur, augmentation qui est liée à la présence de fractions de particules de tailles plus importantes (*cf.* les trois pics compris entre 30 et 350 microns du graphe de l'expérience 8.1) et non pas à un décalage de l'ensemble de la population.

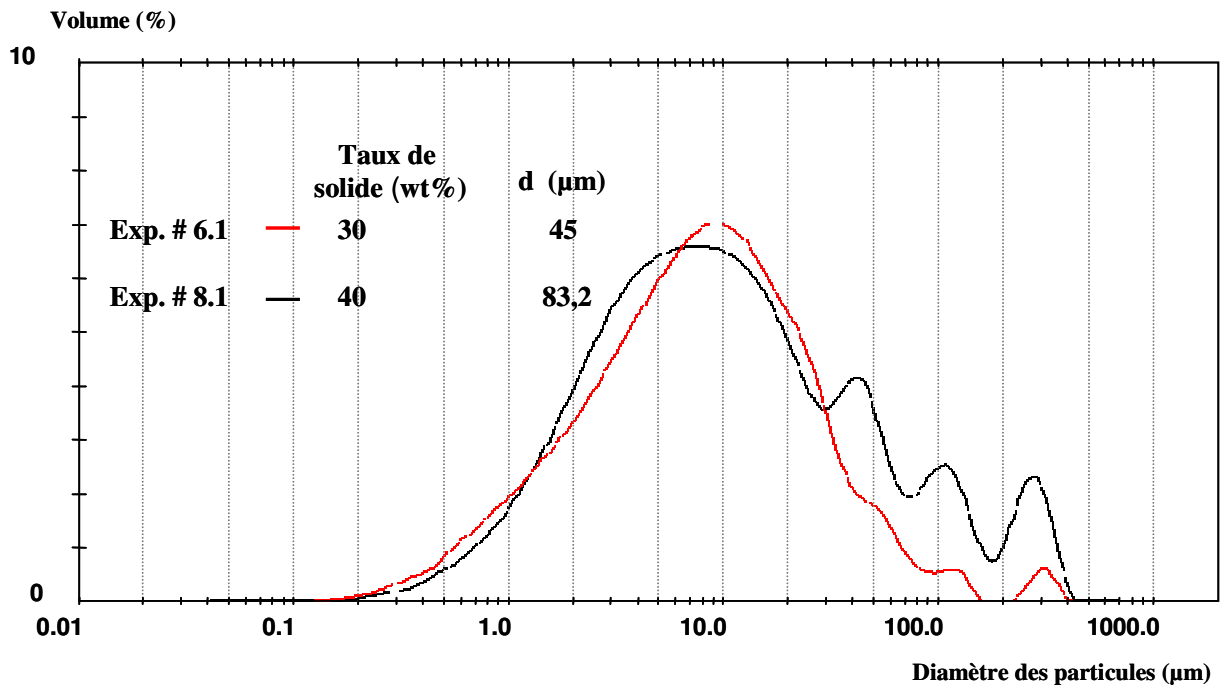


Figure 4.21. Distributions des tailles de particules pour les expériences #6.1 et #8.1

(B) Expériences réalisées avec l'ensemble des trois lots DOW1, DOW2 et LSGC

La figure 4.22 (A) présente les distributions de tailles de particules de PS obtenues pour des dispersions réalisées dans les mêmes conditions opératoires (celles de l'expérience centrale du plan d'expériences) mais avec des lots de stabilisant différents :

- lot DOW1 pour les expériences # 7.1 et 7.2,
- lot DOW2 pour l'expérience # 7.4,
- lot LSGC pour l'expérience # 7.3.

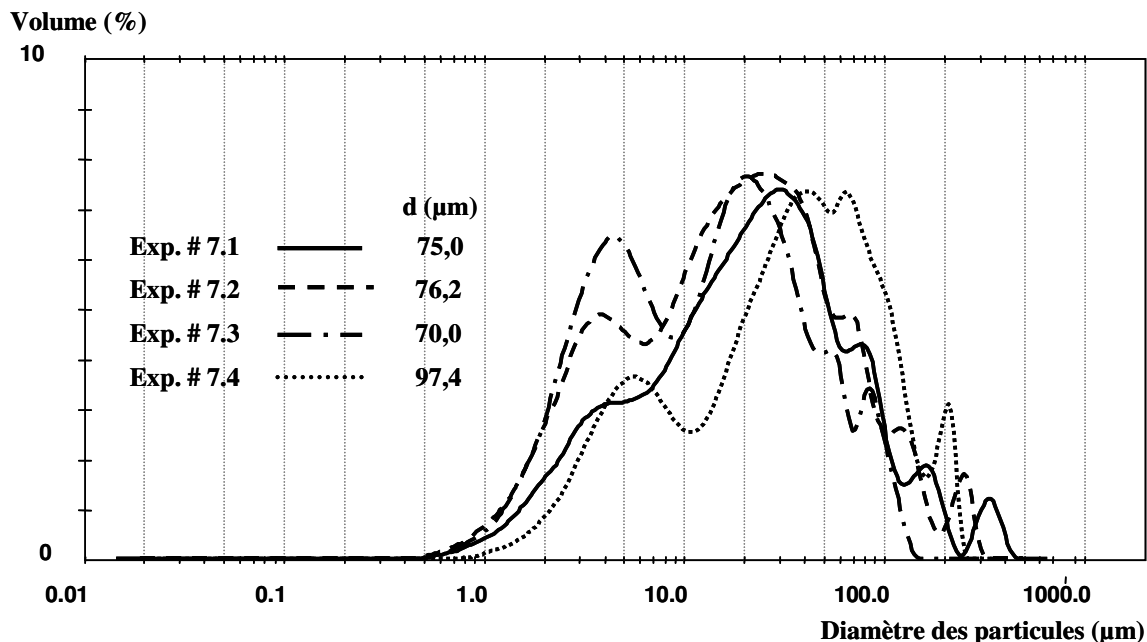
Les expériences réalisées avec le lot DOW1 et présentées dans la figure 4.22 (B) montrent une bonne reproductibilité tant au niveau des valeurs des diamètres moyens des particules (respectivement 75 et 76,2 μm pour les expériences # 7.1 et 7.2) qu'au niveau de l'allure générale des distributions dont les pics principaux sont compris entre 20 et 50 μm .

Les graphes obtenus pour les dispersions réalisées avec les 3 stabilisants différents (figure 4.22, C) montrent que :

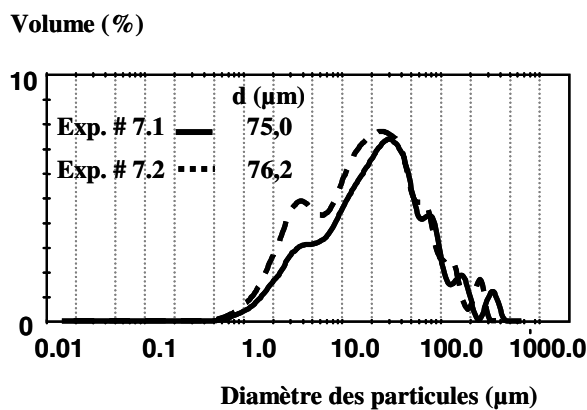
(1) pour l'essai effectué avec le lot LSGC (Exp. #7.3), la distribution a une allure proche de celle obtenue avec le lot DOW1 (Exps. #7.2). On note cependant un léger décalage de la courbe d'une vingtaine de microns vers les tailles les plus faibles ce qui se répercute sur la valeur moyenne du diamètre qui est ici égale à 70 μm . De plus, on peut remarquer l'absence d'une population de particules de grand diamètre, la limite supérieure de la courbe de distribution étant égale à environ 105 microns.

(2) la distribution correspondant à l'expérience # 7.4, réalisée avec le lot DOW2, présente une différence bien marquée avec les précédentes (Exps. #7.2 et 7.3). L'ensemble de

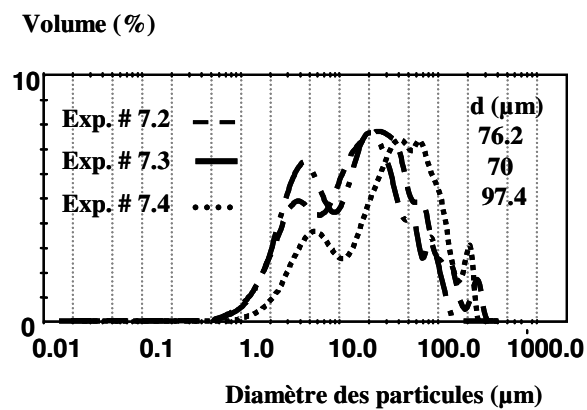
la population est décalée d'environ une centaine de microns vers les tailles plus élevées, le pic le plus important étant situé entre 210 et 480 μm . Le diamètre moyen est égal à 97,4 μm . Ce lot de stabilisant semble donc beaucoup moins efficace en matière de réduction de la taille des particules.



(A)



(B)



(C)

Figure 4.22. Distributions des tailles de particules pour comparaison entre :

(A) l'ensemble des expériences de répétition # 7.1 à 7.4

(B) les expériences # 7.1 et 7.2 réalisées avec le lot DOW1

(C) les expériences # 7.2, 7.3 et 7.4 réalisées avec les lots DOW1, DOW2 et LSGC

De façon similaire, les résultats obtenus avec les autres expériences réalisées avec les lots LSGC et DOW2 montrent bien que la qualité du stabilisant utilisé est un facteur primordial pour permettre une interprétation correcte des résultats du plan d'expériences.

Ainsi, les graphes de la figure 4.23 confirment bien la mauvaise qualité du lot DOW2. Les deux expériences # 9.1 et 10.1 ont été réalisées avec le taux de Macromère identique (6,1

% en poids), soit 12,2 % en poids de stabilisant, mais avec un taux de solide de 29,8 et de 36,77 % en poids respectivement pour les expériences # 10.1 et 9.1. La dispersion de l'expérience #10.1 présente un diamètre moyen de 39.6 μm et une distribution très décalée vers les grandes tailles alors que son taux de solide est inférieure à celui de l'expérience #9.1.

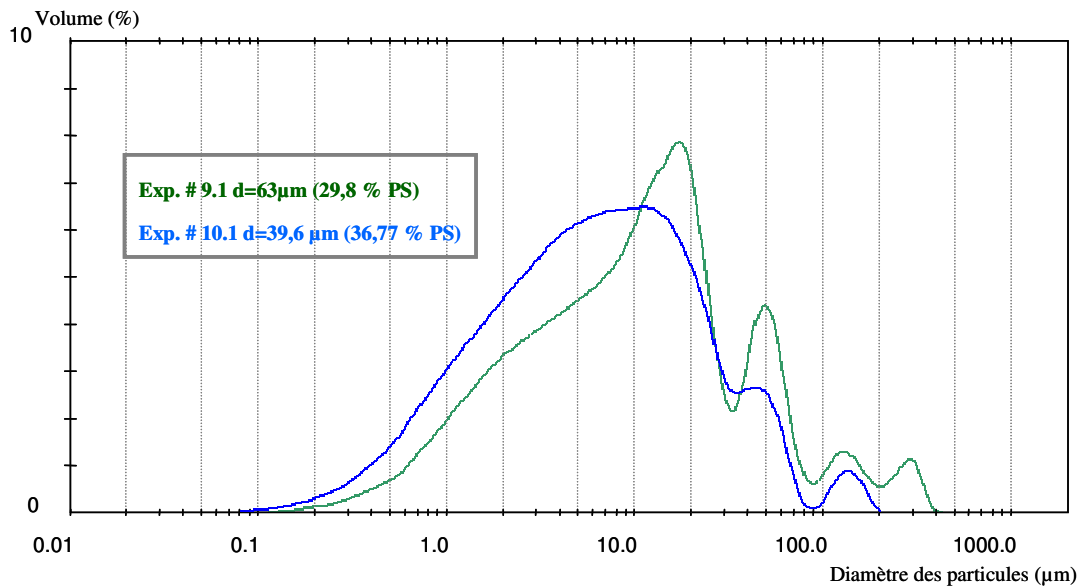


Figure 4.23. Distributions des tailles de particules pour les expériences # 9.1 et 10.1

De même, la comparaison entre les expériences # 4.1 et 6.1 réalisées en utilisant le lot LSGC pour la première et le lot DOW1 pour la seconde montre bien la différence de qualité et donc d'efficacité entre les deux stabilisants. Ainsi, les dispersions correspondant à ces deux essais qui ont été effectués avec le même taux de solide mais avec des taux différents de Macromère (4,77 et 5,43 % en poids respectivement pour les expériences. # 4.1 et 6.1) présentent un diamètre moyen des particules quasiment identique et égal à environ 45 microns. *A priori*, ces diamètres devraient être différents puisque la quantité de stabilisant est plus importante pour l'essai # 6.1 que pour l'essai # 4.1.

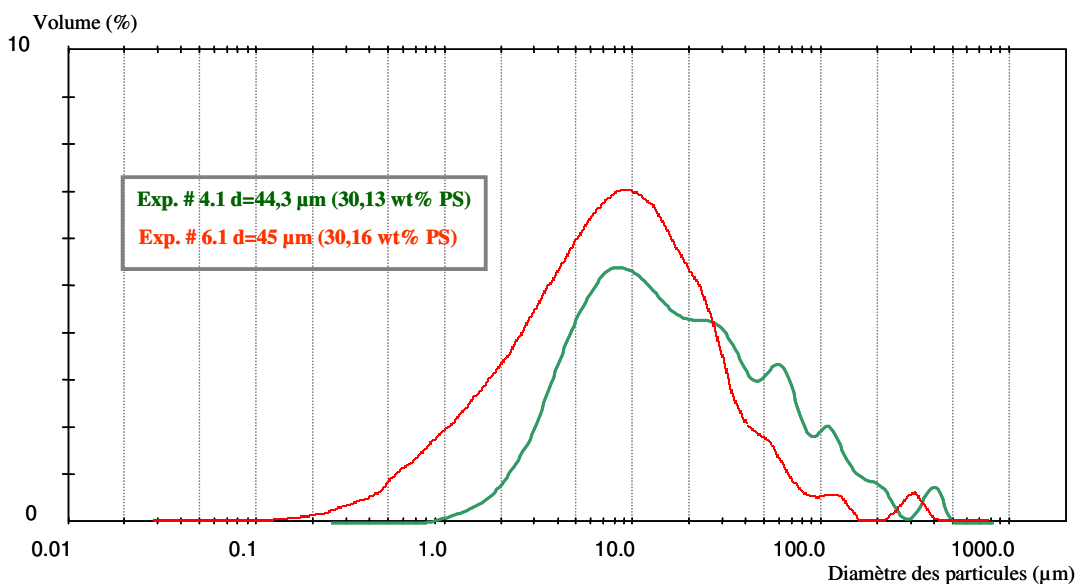


Figure 4.24. Distributions des tailles de particules pour les expériences # 4.1 et 6.1

4.4.3. Viscosité des dispersions PS/PEO

Douze échantillons ont été analysés au centre de recherche de Terneuzen par les équipes de recherche de la société DOW pour déterminer :

- d'une part, le taux de solide des dispersions (ce taux était jusqu'alors calculé à partir du bilan massique sur le procédé),
- et, d'autre part, la viscosité des dispersions qui est un paramètre important pour la fabrication ultérieure des mousses du polyuréthane.

Le tableau 4.9 récapitule les résultats de ces analyses. Les valeurs des diamètres moyens des particules de PS y sont également données.

Numéro d'expérience	Taux de solide (%)	Viscosité (mPa s ⁻¹)	Diamètre moyen (µm)
Exp. # 1.1	32,7	5557	35,6
Exp. # 3.1	34,3	5149	65,9
Exp. # 4.1	30,0	6779	44,3
Exp. # 6.1	37,9	6294	45,0
Exp. # 7.3	39,5	6255	70,1
Exp. # 7.4	37,2	6495	97,4
Exp. # 8.1	38,9	6510	83,3
Exp. # 9.1	26,1	6636	63,1
Exp. # 10.1	25,8	6239	39,6
Exp. # 11.1	35,2	6352	7,9
Exp. # 12.1	38,9	7203	30,9
Exp. # 13.1	38,3	6257	70,3

Tableau 4.9. Taux de solide et viscosité des dispersions PS/PEO (analyses effectuées à Terneuzen) - Diamètres moyens des particules de PS (analyses effectuées à Nancy)

On constate que la viscosité des dispersions du plan d'expériences est relativement élevée (comprise entre 5100 et 7200 mPa.s⁻¹) ce qui est très certainement dû à la présence de particules de diamètres supérieurs à 15 microns. Ces trois mesures (taux de solide, viscosité et diamètre moyen des particules) seront utilisées lors de la modélisation du procédé.

5 CONCLUSION

Quinze expériences ont permis d'étudier l'influence de deux paramètres majeurs : le taux de solide et le pourcentage de Macromère sur les distributions de tailles de particules et les diamètres moyens correspondants ainsi que sur la viscosité des dispersions. Selon l'objectif désiré, un compromis devra être réalisé afin de minimiser la taille des particules tout en garantissant pour le produit final des propriétés compatibles avec les applications ultérieures. L'ensemble des résultats issus de ce plan d'expériences sera utilisé pour la construction des différents modèles du procédé, qui seront développés dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 :

Modélisation et Optimisation Multicritère du procédé continu

1	METHODOLOGIE UTILISEE	129
2	RECONCILIATION DES DONNEES	130
2.1	ESTIMATION DES PARAMETRES	131
2.2	RESULTATS DES ESTIMATIONS.....	133
3	MODELISATION DU PROCEDE	135
3.1	MODELES DE CONNAISSANCES.....	135
3.1.1	<i>Modèle rhéologique</i>	<i>135</i>
3.1.2	<i>Modèle énergétique.....</i>	<i>139</i>
3.2	MODELE DE COMPORTEMENT.....	144
3.2.1	<i>Choix du modèle mathématique.....</i>	<i>145</i>
3.2.2	<i>Identification paramétrique et intervalles de confiance.....</i>	<i>146</i>
3.2.3	<i>Réduction du modèle.....</i>	<i>147</i>
3.2.4	<i>Degré de corrélation entre les coefficients.....</i>	<i>148</i>
3.2.5	<i>Validation du modèle.....</i>	<i>148</i>
4	OPTIMISATION MULTICRITERE DU PROCEDE	150
4.1	PRINCIPE ET METHODES.....	150
4.1.1	<i>Optimisation multicritère</i>	<i>151</i>
4.1.2	<i>Aide à la décision.....</i>	<i>152</i>
4.2	APPLICATION AU PROCEDE D'ELABORATION DES DISERSIONS PS/PEO	154
4.2.1	<i>Détermination de l'ensemble des compromis.....</i>	<i>154</i>
4.2.1	<i>Aide à la décision.....</i>	<i>158</i>
5	CONCLUSION	162

Après l'analyse des paramètres du procédé d'élaboration en continu des dispersions PS/PE0, ce chapitre concerne l'optimisation des propriétés de ces produits, notamment, la taille moyenne des particules de la phase dispersée et le taux de solide final. Il comporte successivement :

- le rappel de la méthodologie utilisée,
- la réconciliation des données expérimentales obtenues lors de la réalisation du plan d'expériences,
- la modélisation du procédé,
- l'utilisation d'une procédure originale d'optimisation multicritère permettant de proposer les conditions opératoires les mieux adaptées pour obtenir les dispersions présentant les propriétés désirées.

1 METHODOLOGIE UTILISEE

Dans le cadre de l'étude, l'objectif était d'évaluer l'influence des taux de stabilisant et de solide sur le diamètre moyen des particules de PS, ainsi que sur l'homogénéité, la stabilité et la viscosité des dispersions. Dans cette optique, une procédure en trois étapes, schématisée figure 5.1, a été mise en place.

La première étape, explicitée dans le chapitre précédent, a permis de définir les facteurs influents (taux de solide et de stabilisant) à partir desquels un plan d'expériences a été établi. Ce plan a été réalisé avec un nombre minimum d'expériences et a conduit à l'obtention de dispersions stables et homogènes pour lesquelles le diamètre moyen des particules et la viscosité ont été déterminées.

La seconde étape de cette procédure consiste en la modélisation des propriétés du produit final, l'objectif étant de pouvoir prédire l'évolution de celles-ci en fonction des conditions opératoires dans le domaine étudié. D'une manière générale, deux familles de modèles sont susceptibles d'être utilisées : les modèles de connaissances et les modèles de comportement. Les modèles de connaissances impliquent l'établissement de relations implicites entre les paramètres du procédé et les propriétés que l'on cherche à modéliser. En l'absence de relations entre ces paramètres et les propriétés, on peut recourir à des modèles dits de comportement. Dans notre étude, deux modèles de connaissances ont été étudiés : le modèle dit énergétique et le modèle dit rhéologique qui seront détaillés par la suite

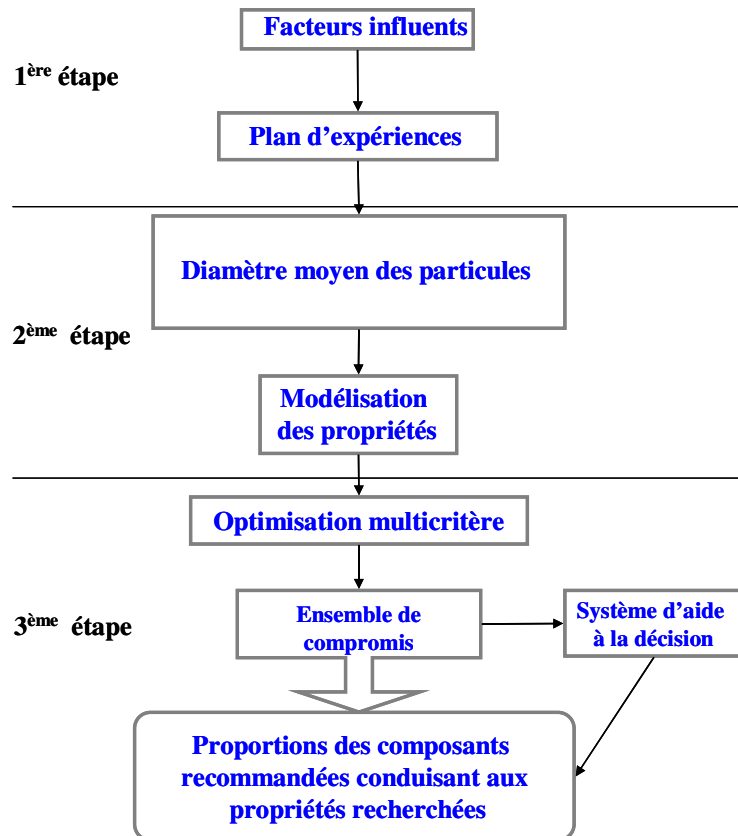


Figure 5.1. Présentation schématique de la méthodologie utilisée pour l'étude du procédé d'élaboration en continu des dispersions PS/PEO

Les modèles de comportement les plus utilisés sont les réseaux de neurones et les polynômes de degré n . Le plan d'expériences mis en place pour cette étude a été conçu en choisissant *a priori* comme représentation mathématique un polynôme du second degré.

En utilisant l'un des modèles développés dans l'étape précédente, la troisième étape a consisté à appliquer une procédure originale d'optimisation multicritère. L'objectif était de proposer les conditions opératoires les mieux adaptées pour l'obtention de dispersions présentant la meilleure homogénéité et stabilité possibles et ceci pour un coût minimal (*i.e.* avec une teneur en stabilisant la plus faible possible).

2 RECONCILIATION DES DONNEES

Dans le chapitre précédent, ont été évoqués les problèmes de stabilité du débit en polyéther polyol pur (seconde injection dans l'extrudeuse bivis). Cette instabilité a induit une incertitude sur la détermination du taux de Macromère dans la dispersion et sur celle du taux du solide. Pour régler ces problèmes, une réconciliation des données incertaines a été effectuée en utilisant un modèle mathématique faisant intervenir le multiplicateur de Lagrange (J.Ragot et D.Maquin (2004), R.Faber et al. (2006), M.Alhaj-Dibo *et al.* (2007)). Les trois paramètres à réconcilier sont : le débit total, le taux de Macromère et le taux de solide de la dispersion.

2.1 ESTIMATION DES PARAMETRES

Rappelons d'abord comment les trois paramètres à réconcilier ont été déterminés expérimentalement.

Le débit massique total, Q_{Tm} , à la sortie de l'extrudeuse bivis est la somme des débits massiques provenant de l'extrudeuse monovis et des cuves 1 et 2 :

$$Q_{Tm} = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (5.1)$$

avec Q_{Tm} , débit massique total de la dispersion mesuré à la sortie de l'extrudeuse bivis,
 Q_1 , débit massique du polystyrène à la sortie de l'extrudeuse monovis,
 Q_2 , débit massique du stabilisant dilué à la sortie de la cuve 1,
 Q_3 , débit massique du polyéther polyol à la sortie de la cuve 2.

La cuve 1 contient du stabilisant dilué par du polyol dans des rapports massiques respectivement égaux à, $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de la masse totale introduite. Ce stabilisant est composé de Macromère et de styrène dans des rapports massiques égaux respectivement à $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}$ de la masse totale de stabilisant. Le débit massique du Macromère est donc égal à :

$$\begin{aligned} Q_{XUS} &= \beta Q_{Stabilisant} \\ &= \alpha \beta Q_2 = Q_2 / 8 \end{aligned} \quad (5.2)$$

avec Q_{XUS} , débit du Macromère,
 $Q_{Stabilisant}$, débit du stabilisant,
 α et β , constantes égales, respectivement, à $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$.

Le taux massique en Macromère, X_m , est alors défini par la relation suivante :

$$X_m = \frac{Q_2 / 8}{Q_{Tm}} \quad (5.3)$$

Le taux massique de solide, S_m , correspondant au taux massique de polystyrène total dans la dispersion, peut être quant à lui calculé de la manière suivante :

$$S_m = \frac{(Q_1 + \alpha \beta Q_2)}{Q_{Tm}} = \frac{(Q_1 + Q_2 / 8)}{Q_{Tm}} \quad (5.4)$$

En multipliant l'équation précédente par Q_{Tm} , on obtient l'expression du produit $S_m Q_{Tm}$:

$$S_m Q_{Tm} = Q_1 + Q_2 / 8 = Q_1 + 0.125 Q_2 = A \quad (5.5)$$

où A est une constante. En effet, les débits Q_1 et Q_2 sont considérés comme les plus stables, donc ceux pour lesquels l'incertitude est la plus faible.

Les données expérimentales Q_{Tm} , X_m , et S_m ne permettent pas de déterminer des valeurs Q_1 , Q_2 et Q_3 respectant les équations 5.1, 5.3 et 5.4. Nous devons donc effectuer une estimation du débit massique total, du taux massique en Macromère et du taux massique de solide. Ces estimations, notées respectivement Q_{TE} , X_E , et S_E , doivent être aussi proches que possibles des valeurs mesurées, tout en respectant les équations 5.1, 5.3 et 5.4. La solution

choisie consiste à minimiser l'écart entre S_e et S_m et l'écart entre Q_{Te} et Q_{Tm} , tout en respectant l'équation 5.5.

En utilisant le multiplicateur de Lagrange, on doit donc minimiser l'équation suivante (pour tenir compte de la différence d'unité et d'ordre de entre Q_T et S , un poids égal à 100 a été choisi pour le taux massique de solide) :

$$10^2(S_e - S_m)^2 + (Q_{Te} - Q_{Tm})^2 + \lambda(S_e Q_{Te} - S_m Q_{Tm}) \quad (5.6)$$

avec S_e , taux massique de solide estimé,

Q_{Te} , débit massique total estimé,

λ , multiplicateur de Lagrange.

Les relations permettant d'estimer les trois paramètres à réconcilier ont alors été établies.

Le taux massique en Macromère estimé, X_e , est calculé d'après l'équation (5.3), Q_2 étant supposé mesuré avec une précision suffisante :

$$X_e = \frac{Q_2 / 8}{Q_{Te}} \quad (5.7)$$

Les dérivées de l'équation (5.6), par rapport à S_e et Q_{Te} , conduisent, respectivement, aux équations (5.8) et (5.9) :

$$200(S_e - S_m) + \lambda Q_{Te} = 0 \quad (5.8)$$

$$2(Q_{Te} - Q_{Tm}) + \lambda S_e = 0 \quad (5.9)$$

dont la combinaison aboutit à l'équation (5.10):

$$\begin{array}{l} 200S_e + \lambda Q_{Te} = 200S_m \\ \lambda S_e + 2Q_{Te} = 2Q_{Tm} \end{array} \left| \begin{array}{l} 2 \\ -\lambda \end{array} \right.$$

$$(400 - \lambda^2)S_e = 400S_m - 2\lambda Q_{Tm} \quad (5.10)$$

ce qui permet alors de calculer le taux massique de solide estimé, S_e :

$$S_e = \frac{400S_m - 2\lambda Q_{Tm}}{400 - \lambda^2} \quad (5.11)$$

A partir des équations (5.9) et (5.11), on peut également calculer le débit massique total estimé, Q_{Te} :

$$Q_{Te} = Q_{Tm} - \frac{\lambda S_e}{2} = Q_{Tm} - \frac{\lambda}{2} \frac{400S_m - 2\lambda Q_{Tm}}{400 - \lambda^2}$$

$$Q_{Te} = \frac{400Q_{Tm} - 200\lambda S_m}{400 - \lambda^2} \quad (5.12)$$

La constante A peut aussi s'écrire :

$$S_e Q_{Te} = A \quad (5.13)$$

Ce qui, en substituant S_e et Q_{Te} par leurs expressions définies respectivement par les équations (5.11) et (5.12), aboutit à la relation suivante :

$$A = \frac{400S_m - 2\lambda Q_{Tm}}{400 - \lambda^2} \frac{400Q_{Tm} - 200\lambda S_m}{400 - \lambda^2} \quad (5.14)$$

En remplaçant A par son expression dans l'équation (5.5), on peut alors calculer λ . Une fois le multiplicateur de Lagrange connu, les trois paramètres, Q_{Te} , S_e et X_e peuvent être calculés.

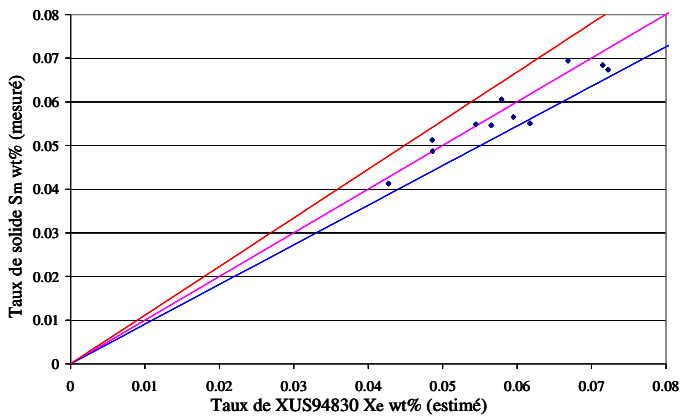
2.2 RESULTATS DES ESTIMATIONS

Après avoir établi les équations permettant l'estimation des trois paramètres à réconcilier, leurs valeurs respectives pour chaque essai du plan d'expériences ont été calculées. Le tableau 5.1 récapitule ces valeurs ainsi que celles mesurées expérimentalement, à savoir Q_{Tm} , S_m et X_m .

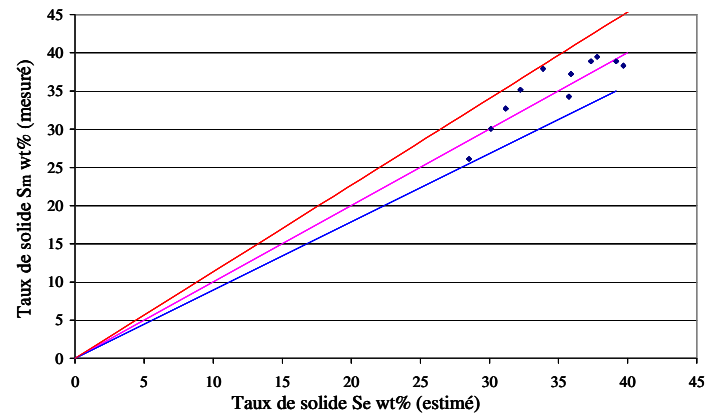
Numéro d'expérience	Q_{Tm} (g/min)	S_m (%)	X_m (%)	Q_{Te} (g/min)	S_e (%)	X_e (%)
Exp. # 1.1	383	32,7	4,12	370	31,12	4,27
Exp. # 3.1	302	34,3	5,12	319	35,75	4,85
Exp. # 4.1	380	30,0	4,86	380	30,10	4,86
Exp. # 6.1	375	38,0	5,50	334	33,90	6,17
Exp. # 7.1	367	37,2	5,65	358	37,80	5,95
Exp. # 7.2	365	38,0	5,49	367	36,90	5,69
Exp. # 7.3	367	37,5	5,51	365	37,10	5,81
Exp. # 7.4	380	39,5	5,46	372	35,90	5,65
Exp. # 8.1	383	39,0	5,48	385	39,15	5,44
Exp. # 9.1	381	27,0	6,05	395	28,50	5,78
Exp. # 11.1	386	35,0	6,73	360	32,20	7,20
Exp. # 12.1	375	38,3	6,84	360	37,30	7,15
Exp. # 13.1	372	39,0	6,93	385	39,70	6,70

Tableau 5.1 Valeurs des paramètres estimés et mesurés pour chaque essai du plan d'expériences

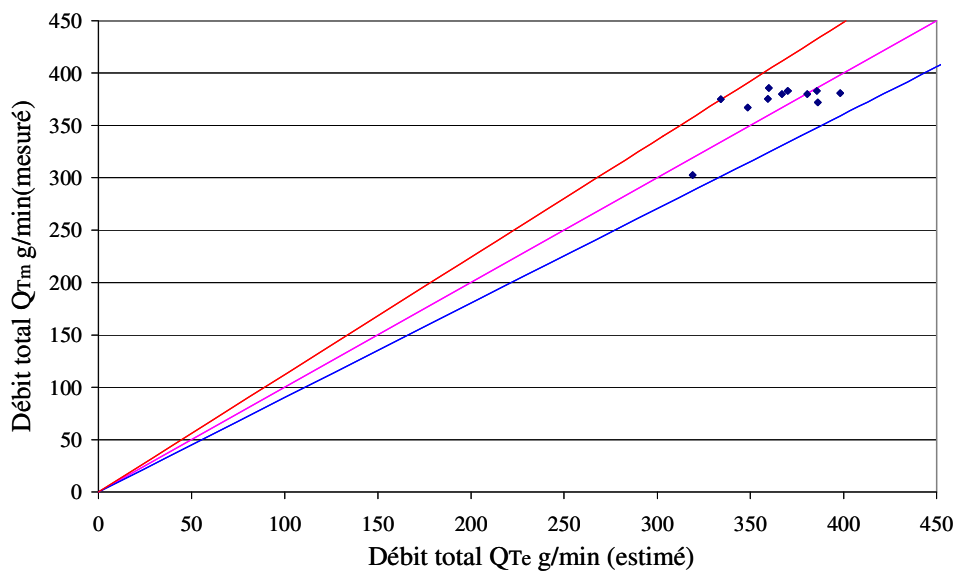
Les trois graphes de la figure 5.2 permettent de comparer les valeurs mesurées et estimées des trois paramètres à réconcilier (à savoir le taux massique de Macromère, le taux massique de solide et le débit massique total) et, par conséquent, de vérifier si la réconciliation des données est satisfaisante. Sur le graphe (A), on constate que les points représentant le taux massique de Macromère mesuré en fonction du taux estimé sont bien compris dans l'intervalle de confiance. La réconciliation des données est donc bien validée. Il en est de même pour les deux autres graphes (B) et (C) relatifs, d'une part, aux taux de solide mesurés et simulés et, d'autre part, aux débits massiques totaux estimés et mesurés.



(A)



(B)



(C)

Figure 5.2. Comparaison entre les valeurs mesurées et estimées pour les trois paramètres à réconcilier : (A) Taux massique de Macromère, (B) Taux massique de solide, (C) Débit massique total

Une incertitude sur la mesure de l'un des trois débits intervenant dans le bilan massique global du procédé a nécessité l'utilisation d'une méthode mathématique de réconciliation des données expérimentales. Cette dernière a permis de réduire l'erreur effectuée sur la détermination des taux massiques de Macromère et de solide et le débit massique total.

Par la suite, ce sont les valeurs estimées des trois paramètres qui seront utilisées pour la modélisation et l'optimisation multicritère du procédé.

3 MODELISATION DU PROCEDE

3.1 MODELES DE CONNAISSANCES

Comme mentionné précédemment, les modèles de connaissances nécessitent d'établir des relations implicites entre les paramètres opératoires du procédé et les propriétés que l'on cherche à modéliser. Les équipes de recherche de la société DOW ont développé deux modèles de connaissances qui ont été validés pour les émulsions de polyéthylène dans de l'eau en présence d'un surfactant. Le premier est un modèle dit rhéologique, le second est un modèle dit énergétique. Ces deux modèles, qui sont présentés dans les paragraphes suivants, ont été appliqués aux dispersions PS/PEO.

3.1.1 Modèle rhéologique

Expression du modèle

Ce modèle a été développé par l'équipe de la société DOW dirigée par le Dr Ronald Wevers, dans le but de déterminer l'influence du cisaillement, de la viscosité et de la concentration en phase dispersée sur le diamètre moyen des particules d'une dispersion. Pour établir ce modèle, les chercheurs se sont inspirés des travaux de Gunawn *et al.* (2004) relatifs à l'influence du cisaillement et de la viscosité sur le mélange des deux polymères immiscibles. Ils ont validé ce modèle sur des dispersions de polyéthylène/PEO pour lesquelles le taux massique de la phase dispersée était de 94 %.

Dans ce modèle, on considère que sous l'effet du cisaillement et selon un processus périodique, le polymère constituant la phase dispersée se transforme tout d'abord en filaments (*cf.* figure 5.3) qui, après rupture, forment des particules sphériques.

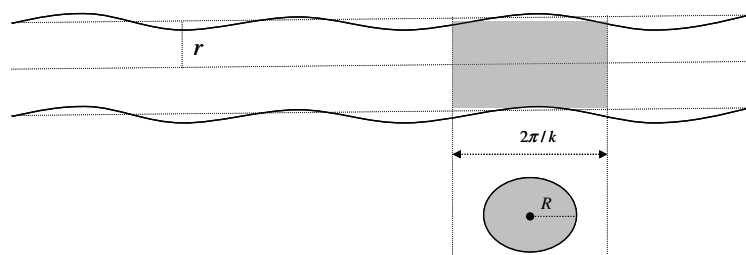


Figure 5.3. Filament de polymère et formation d'une particule
(r : rayon du filament de polymère, R : rayon de la particule formée, k : nombre d'onde associé au processus périodique et pour lequel se produit la rupture du filament)

Le processus de formation des gouttes dépend, entre autres, de la valeur du nombre capillaire, Ca , qui est défini comme le rapport entre le taux cisaillement local, τ , et le cisaillement interfacial, σ/r (Gunawn *et al.*, 2004) :

$$C_a = \frac{r\tau}{\sigma} \quad (5.15)$$

Le taux de cisaillement est, quant à lui, directement proportionnel à la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \eta_{eff} \dot{\gamma} \quad (5.16)$$

où η_{eff} est la viscosité effective du mélange.

En combinant les équations (5.15) et (5.16), le rayon du filament peut se mettre sous la forme :

$$r = C_a \frac{\sigma}{\eta_{eff} \dot{\gamma}} \quad (5.17)$$

D'après Grizzuti et Buonocore (2000), la viscosité effective du mélange polymère/stabilisant peut se calculer à partir des propriétés de ses composants :

$$\eta_{eff} = \eta_s \mu_s + \eta_x \mu_x = \eta_s \mu_s + \eta_x (1 - \mu_s) \quad (5.18)$$

où η_s et μ_s sont, respectivement, la viscosité et la fraction massique de la phase dispersée, et η_x et μ_x la viscosité et fraction massique du stabilisant.

Selon la théorie développée par Gunawn *et al.* (2004), le filament de polymère se rompt suivant un processus périodique. La longueur d'onde associée à ce phénomène, λ , est égale à $2\pi/k$, où k est le nombre d'onde pour lequel se produit la rupture. En supposant que la longueur du filament correspondant à la formation d'une goutte est égale à une période de l'onde et que le polymère est incompressible, l'écriture de l'équation de conservation du volume (ou de la masse), conduit à :

$$\frac{2\pi}{k} \pi r^2 = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (5.19)$$

ce qui donne, pour le rayon de la particule, R , l'expression suivante :

$$R = \left(\frac{3\pi r^2}{2k} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.20)$$

avec : r , rayon du filament de polymère,

R , rayon de la particule

k , nombre d'onde pour lequel se produit la rupture.

En posant $k = k_{max} / r$, tel que k_{max} soit adimensionnel, on aboutit finalement à l'équation :

$$R = \left(\frac{3\pi}{2k_{max}} \right)^{\frac{1}{3}} r \quad (5.21)$$

D'après Gunawn *et al.* (2004), la valeur de k_{max} peut être déterminée en utilisant la relation suivante :

$$k_{max} = 0,7 - 0,3 \log_{10} \mu \quad (5.22)$$

où μ est le rapport des viscosité de la phase dispersée et du stabilisant dilué, $\mu = \eta_s / \eta_x$.

En remplaçant r et k_{\max} par leurs expressions dans l'équation (5.21), on obtient finalement l'équation suivante :

$$R = \left(\frac{3\pi}{2(0,7 - 0,3 \log_{10} \mu)} \right)^{\frac{1}{3}} C_a \frac{\sigma}{\eta_{\text{eff}} \dot{\gamma}} \quad (5.23)$$

Application du modèle aux dispersions PS/PEO

Ce modèle a été appliqué aux cas des dispersions PS/PEO. Pour cela il a fallu d'abord établir l'expression de la viscosité effective de la particule entourée de stabilisant. Sachant que la viscosité du stabilisant peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \eta_X &= \eta_{\text{polyol}} \mu_{\text{polyol}} + \eta_{\text{XUS}} \mu_{\text{XUS}} = \eta_{\text{polyol}} (1 - \mu_{\text{XUS}}) + \eta_{\text{XUS}} \mu_{\text{XUS}} \\ \eta_X &= \eta_{\text{polyol}} + \mu_{\text{XUS}} (\eta_{\text{XUS}} - \eta_{\text{polyol}}) \end{aligned} \quad (5.24)$$

où η_{polyol} et μ_{polyol} sont respectivement la viscosité et la fraction massique du polyéther polyol, et η_{XUS} et μ_{XUS} sont la viscosité et la fraction massique en XUS 94830,

l'équation (5.18) peut alors s'écrire :

$$\eta_{\text{eff}} = \eta_{\text{polyol}} + (\eta_S - \eta_{\text{polyol}}) \mu_S + (\eta_{\text{XUS}} - \eta_{\text{polyol}}) \mu_{\text{XUS}} (1 - \mu_S) \quad (5.18')$$

Pour calculer ensuite la valeur du rayon de la particule, R , à partir de l'équation 5.23, deux hypothèses sont envisageables.

1^{ère} hypothèse :

En considérant la tension interfaciale, σ , constante et en utilisant l'expression de η_{eff} déterminée précédemment, l'équation (5.23) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{R} = A' \eta_{\text{eff}} = a_1 + a_2 \mu_S + a_3 \mu_{\text{XUS}} (1 - \mu_S) \quad (5.25)$$

où A' est une constante et a_1 , a_2 et a_3 des paramètres à déterminer.

En effectuant une identification paramétrique à l'aide des données expérimentales récapitulées dans le tableau 5.2, l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{1}{R} = 0,13 - 0,72 \mu_S + 2,6 \mu_{\text{XUS}} (1 - \mu_S) \quad (5.26)$$

La figure 5.4 montre clairement que les valeurs expérimentales des diamètres moyens des particules sont très différentes de celles calculées à partir de l'équation 5.26. Par ailleurs, $a_2 < 0$ implique $\eta_{\text{polyol}} > \eta_S$ ce qui n'est pas réaliste.

L'hypothèse selon laquelle la tension interfaciale est constante n'est donc pas validée ici.

Numéro d'expérience	R (μm)	I/R (μm^{-1})	μ_s (-)	μ_{XUS} (-)
Exp. # 1.1	35,56	370	0.510	0.142854
Exp. # 3.1	64,94	319	0.512	0.142869
Exp. # 4.1	44,29	380	0.469	0.142860
Exp. # 6.1	44,99	334	0.439	0.142860
Exp. # 7.1	75,05	358	0.475	0.142855
Exp. # 8.1	83,27	385	0.506	0.142853
Exp. # 11.1	7,9	360	0.389	0.142857
Exp. # 12.1	30,9	360	0.427	0.142852
Exp. # 13.1	70,27	385	0.459	0.142857

Tableau 5.2 Valeurs expérimentales du rayon moyen des particules de PS, R , des fractions massiques de la phase dispersée, μ_s , et du stabilisant, μ_{XUS} pour chaque essai du plan d'expériences

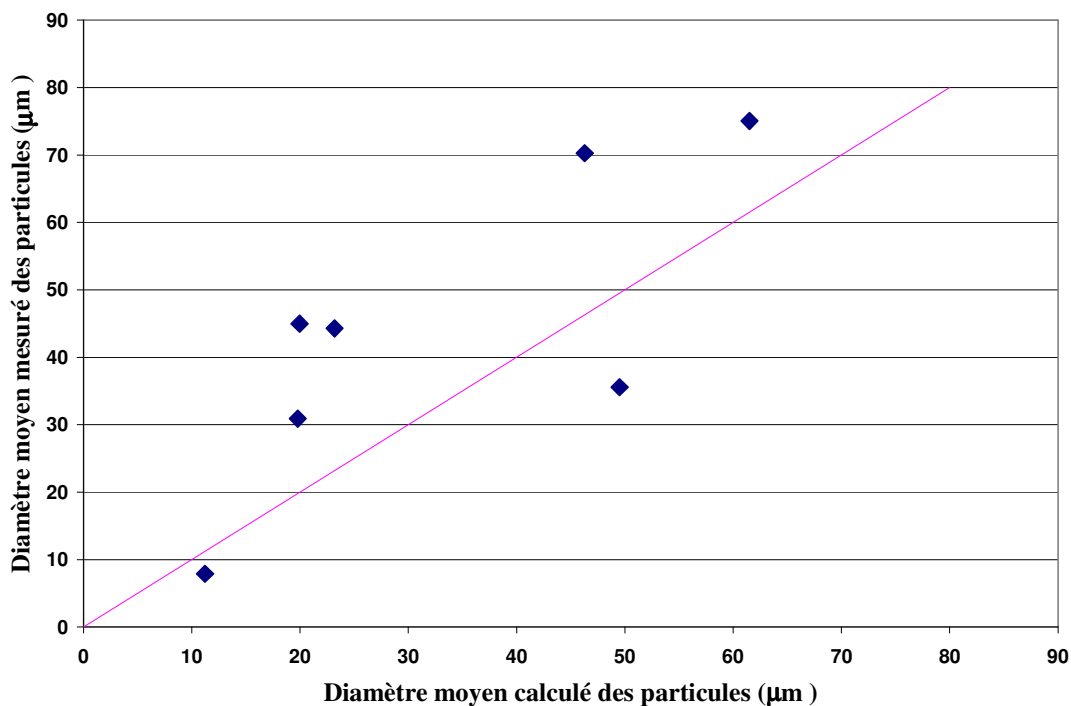


Figure 5.4. Comparaison entre les valeurs expérimentales et simulées des diamètres moyens des particules (simulation à l'aide du modèle rhéologique en considérant la tension interfaciale constante)

2^{ème} hypothèse :

Si l'on suppose que la tension interfaciale σ varie avec les taux massiques de stabilisant et de solide, il est alors très probable que l'équation 5.23 ne soit pas linéaire. Dans ce cas, un polynôme de second degré pourrait permettre de représenter l'évolution du diamètre moyen de la particule. Ceci amènerait à transformer ce modèle de connaissance en un modèle de comportement. Ce type de modèle sera présenté dans le paragraphe 4.

3.1.2 Modèle énergétique

Expression du modèle

Ce modèle a également été développé par les équipes de DOW sous la direction de Dr, Ronald Wevers dans le but de déterminer le diamètre moyen des particules de dispersions avec un taux massique de phase dispersée égal à 94 % et un taux massique de stabilisant ne dépassant pas 3 %.

Ce modèle ne prend en compte qu'une seule particule entourée de couches concentriques de stabilisant dispersée dans de l'eau. Pour modéliser ce diamètre, les auteurs supposent que :

- la particule est une sphère de rayon R , en équilibre (son diamètre reste constant),
- la quantité de stabilisant nécessaire pour stabiliser la particule est distribuée de manière uniforme à la surface de celle-ci,
- l'épaisseur des couches de stabilisant, h , et de phase continue, H , entourant la particule sont considérées suffisamment faibles vis-à-vis de la taille de la particule. On pose donc : $h \ll R$ et $H \ll R$.

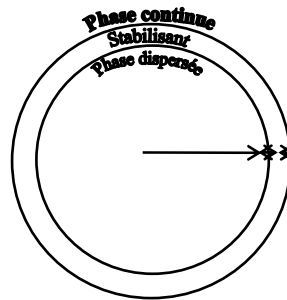


Figure 5.5. Particule sphérique de polymère entourée de couches concentriques de stabilisant et de phase continue (R : rayon de la particule, h : épaisseur de la couche de stabilisant, H : épaisseur de la couche d'eau)

L'équation finale du modèle est obtenue en effectuant un bilan énergétique sur une particule, puis sur l'ensemble des particules générées dans l'extrudeuse.

(1) Bilan énergétique sur une particule

Pour écrire le bilan énergétique d'une particule, il faut tout d'abord établir les expressions de l'énergie électrique totale et de l'énergie élastique d'une particule.

Les expressions des volumes de la particule sphérique, V_p , du stabilisant, V_s , et de la phase continue (eau), V_w , peuvent se mettre, respectivement, sous la forme :

$$V_p = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (5.27)$$

$$V_s \approx 4\pi R^2 h \quad (5.28)$$

$$V_w \approx 4\pi(R+h)^2 H \approx 4\pi R^2 H \quad (5.29)$$

Les fractions massiques du stabilisant, μ_s , et de l'eau, μ_w , par rapport au polymère sont égales à

$$\mu_s = \frac{m_s}{m_p} = \frac{V_s \rho_s}{V_p \rho_p}, \quad \mu_w = \frac{m_w}{m_p} = \frac{V_w \rho_w}{V_p \rho_p} \quad (5.30)$$

où, m_p , m_s , m_w sont respectivement la masse totale du polymère, du stabilisant et de l'eau, et ρ_p , ρ_s , ρ_w la densité du polymère, du stabilisant et de l'eau.

En substituant les expressions des différents volumes (Eq.5.27 à 5.29) dans les deux équations précédentes (Eq.5.30), on obtient les expressions des épaisseurs respectives de la couche d'eau (Eq.5.31) et de la couche de stabilisant (Eq.5.32) :

$$\mu_s = \frac{3h\rho_s}{\rho_p} \frac{1}{R} \quad \Rightarrow \quad h = \frac{\rho_p \mu_s}{3\rho_s} R \quad (5.31)$$

$$\mu_w = \frac{3H\rho_w}{\rho_p} \frac{1}{R} \quad \Rightarrow \quad H = \frac{\rho_p \mu_w}{3\rho_w} R \quad (5.32)$$

La masse totale du stabilisant peut s'écrire:

$$m_s = m_0 N(R) \quad (5.33)$$

où m_0 est la masse d'une seule molécule de stabilisant et, $N(R)$, le nombre de molécules de stabilisant qui entourent une particule de polymère de rayon R .

En supposant que tout le stabilisant est inclus dans la couche entourant la surface du polymère, la masse totale du stabilisant peut aussi se mettre sous la forme :

$$m_s = \rho_s 4\pi R^2 h = \frac{4\pi\rho_p \mu_s}{3} R^3 \quad (5.34)$$

ce qui permet d'exprimer $N(R)$ de la manière suivante :

$$N(R) = \frac{4\pi\rho_p \mu_s}{3m_0} R^3 \quad (5.35)$$

La charge totale du stabilisant, $Q(R)$, à la surface du polymère s'écrit :

$$Q(R) = N(R)q = \frac{4\pi\rho_p \mu_s q}{3m_0} R^3 \quad (5.36)$$

où q est la charge d'une molécule de stabilisant.

L'énergie électrique totale d'une particule chargée, E_{electr} , peut être donc calculée de la manière suivante :

$$E_{electr} = \frac{Q^2(R)}{8\pi\epsilon_0 R} \quad (5.37)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide.

Si l'on substitue dans cette équation, l'expression de $Q(R)$, on obtient finalement :

$$E_{electr} = \frac{2\pi\rho_p^2\mu_s^2q^2}{9\epsilon_0m_0^2} R^5 \quad (5.38)$$

L'énergie élastique d'une particule, E_{elast} due à la tension superficielle peut s'écrire :

$$E_{elast} = 4\pi R^2\sigma \quad (5.39)$$

où σ est la tension superficielle du polymère.

Si on considère que l'énergie totale d'une particule est la somme de l'énergie élastique due à la tension superficielle et de l'énergie électrostatique due à la charge répartie à la surface du polymère, on a alors :

$$E_0(R) = E_{elast}(R) + Elect(R) \quad (5.40)$$

ce qui aboutit finalement à:

$$E_0(R) = 4\pi R^2\sigma + \frac{2\pi\rho_p^2\mu_s^2q^2}{9\epsilon_0m_0^2} R^5 \quad (5.41)$$

Le modèle peut être amélioré en incluant l'énergie électrostatique des particules avoisinantes. Ceci est réalisé en incluant dans l'énergie totale, un terme d'énergie de voisinage, E_{neigh} , créée par la présence de 6 particules autour de la particule étudiée. Ces 6 particules sont considérées comme des points matériels dont la charge est située au centre. Le terme d'énergie de voisinage, E_{neigh} , peut alors se mettre sous la forme :

$$E_{neigh} = 6 \frac{Q^2(R)}{8\pi\epsilon_0 R} \frac{1}{2R} = 3E_{electr} \quad (5.42)$$

En ajoutant ce terme au bilan énergétique précédent (Eq.5.40), on obtient :

$$E_0(R) = E_{neigh}(R) + E_{elast}(R) + Elect(R) \quad (5.43)$$

d'où l'équation :

$$E_0(R) = 4\pi R^2\sigma + \frac{8\pi\rho_p^2\mu_s^2q^2}{9\epsilon_0m_0^2} R^5 \quad (5.44)$$

(2) Bilan énergétique sur les particules traversant l'extrudeuse

Soit, V_t , le volume d'une dispersion passant à travers une section transversale au chenal de l'extrudeuse par unité de temps, alors :

$$V_t = nV_0 = n \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \Rightarrow \quad n = \frac{3V_t}{4\pi R^3} \quad (5.45)$$

où V_0 est le volume d'une particule et, n , est le nombre de particules de la dispersion dans le volume V_t .

L'énergie totale du volume V_t est égale à :

$$E_t(R) = nE_0(R) = n \left(4\pi R^2 \sigma + \frac{8\pi \rho_p^2 \mu_s^2 q^2}{9\epsilon_0 m_0^2} R^5 \right) \quad (5.46)$$

et en substituant l'expression de n (Eq.5.45) dans cette équation, $E_t(R)$ devient :

$$E_t(R) = nE_0(R) = \frac{3V_t \sigma}{R} + \frac{2V_t \rho_p^2 \mu_s^2 q^2}{3\epsilon_0 m_0^2} R^2 \quad (5.47)$$

La condition nécessaire pour que l'énergie totale soit minimale est :

$$\frac{dE_t}{dR} = \frac{4V_t \rho_p^2 \mu_s^2 q^2}{3\epsilon_0 m_0^2} R - \frac{3V_t \sigma}{R^2} = 0 \quad (5.48)$$

ce qui donne finalement l'expression du rayon d'une particule :

$$R = \sqrt[3]{\frac{9\epsilon_0 m_0^2 \sigma}{4\rho_p^2 \mu_s^2 q^2}} \quad (5.49)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide,

q est la charge d'une molécule de stabilisant,

m_0 est la masse d'une molécule de stabilisant,

σ est la tension interfaciale du polymère de la phase dispersée,

ρ_p est la densité du polymère de la phase dispersée,

et μ_s est la fraction massique du stabilisant par rapport au polymère de la phase dispersée.

Application du modèle aux dispersions PS/PEO

Le modèle énergétique a été validé par les équipes de recherches de la société DOW pour des émulsions PE/PEO fortement concentrées (taux massique de la phase dispersée égal à 94 %).

L'application de ce modèle aux dispersions PS/PEO a conduit, dans un premier temps, à réduire le modèle. Ainsi, si dans le terme de droite de l'équation 5.49, on considère comme seule variable, μ_s , la fraction massique du stabilisant par rapport au polymère, l'expression du rayon, R , d'une particule peut se mettre sous la forme :

$$R = A \sqrt[3]{\frac{\sigma}{\mu_s^2}} = A \mu_s^{-\frac{2}{3}} \sigma^{\frac{1}{3}} \quad *A : \text{Constante} \quad * \mu_s = \frac{X_2}{X_1} \quad (5.50)$$

où X_1 et X_2 sont, respectivement, les taux normés de stabilisant et de solide tels que :

$$X_2 = \frac{X_e - X_{e\min}}{X_{e\min} - X_{e\max}} \quad \text{et} \quad X_1 = \frac{S_e - S_{e\min}}{S_{e\min} - S_{e\max}}.$$

La validation de cette équation à partir des données expérimentales du tableau 5.2, a été réalisée en effectuant successivement deux hypothèses.

1^{ère} hypothèse :

La tension superficielle, σ , du polymère de la phase dispersée est considérée comme constante et, par conséquent, l'équation (5.50) devient :

$$R = K \mu_s^{\frac{2}{3}} \quad (5.51)$$

où K est une constante.

En utilisant les données expérimentales du tableau 5.2, on a porté sur un graphe les valeurs calculées de R en fonction de $\mu_s^{\frac{2}{3}}$ (cf. figure 5.6).

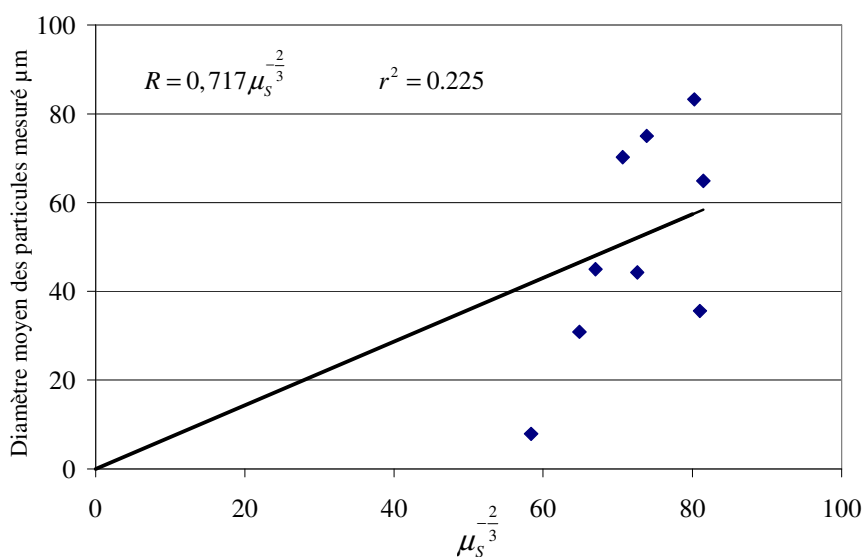


Figure 5.6. Diamètres moyens des particules en fonction de la fraction massique en stabilisant

On observe qu'il n'existe pas de corrélation entre les diamètres moyens des particules et la fraction massique en stabilisant. Le modèle énergétique n'est donc pas validé dans ce cas.

2^{ème} hypothèse :

La tension superficielle du polymère, σ , dépend des taux massiques en stabilisant et en solide suivant l'équation :

$$\sigma = B X_1^{n_1} X_2^{n_2} \quad (5.52)$$

où B , n_1 et n_2 sont des constantes.

En substituant cette expression dans l'équation (5.50), le rayon d'une particule peut se mettre sous la forme :

$$R = AB^{\frac{1}{3}} X_1^{\frac{n_1+2}{3}} X_2^{\frac{n_2-2}{3}} = CX_1^\alpha X_2^\beta \quad (C, \alpha, \beta : \text{constante}) \quad (5.53)$$

où C , α et β sont des constantes.

En effectuant une identification paramétrique à l'aide des données expérimentales récapitulées dans le tableau 5.2, on obtient l'équation suivante :

$$R = 440 X_1^{-3} X_2^{1,8} \quad (5.54)$$

La figure 5.7, montre qu'il existe une différence notable entre les valeurs des diamètres moyens de particules calculés et mesurés. Le modèle énergétique est donc peu précis dans notre cas.

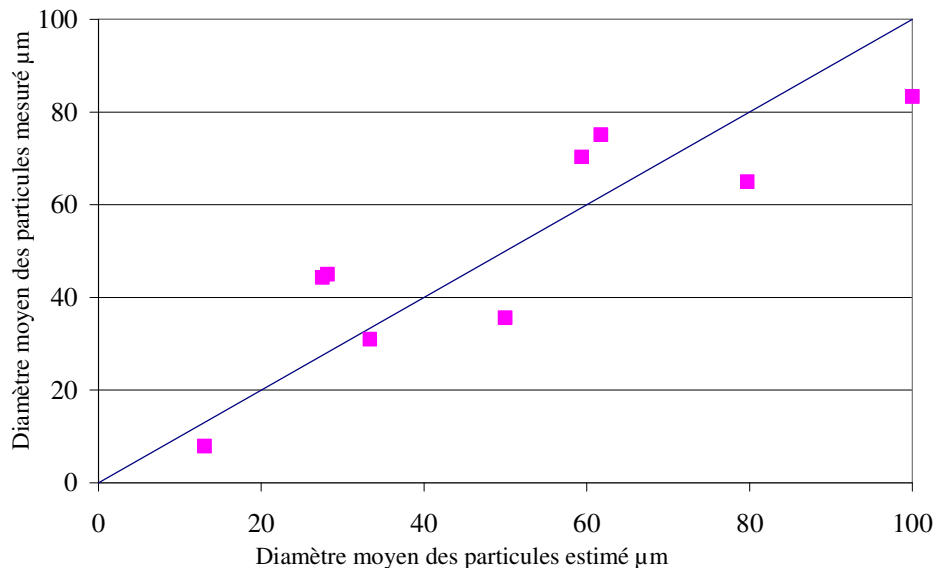


Figure 5.7. Comparaison entre les diamètres moyens des particules calculés par le modèle rhéologique et les diamètres moyens mesurés

L'ensemble de ces résultats montre clairement que les deux modèles de connaissance envisagés ne peuvent pas être utilisés dans le cadre de l'optimisation qui nécessite un modèle plus précis.

Ceci nous a donc contraints à orienter nos investigations vers un modèle de comportement.

3.2 *MODELE DE COMPORTEMENT*

On sait qu'en l'absence de relations implicites entre les paramètres du procédé et les propriétés du produit final, il est possible d'utiliser des modèles plus simples tels que les modèles de comportement. L'objectif étant d'établir une relation entre le diamètre moyen des particules et les taux de solide et de Macromère, le modèle de comportement proposé à partir des données du plan d'expériences précédemment défini, a impliqué :

- le choix d'un modèle mathématique,
- la détermination des coefficients de ce modèle et des intervalles de confiance correspondants,
- la réduction du nombre de ces coefficients,
- l'estimation des degrés de corrélation entre ces coefficients,
- la validation expérimentale du modèle.

3.2.1 Choix du modèle mathématique

Un phénomène peut toujours être mis sous la forme suivante :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_q) \quad (5.55)$$

- où :
- Y est la grandeur intéressant l'expérimentateur, appelée réponse,
 - X_i sont les variables sur lesquelles l'expérimentateur peut agir et nommées facteurs,
 - f est la fonction mathématique rendant le mieux compte des variations de la réponse pour les différentes valeurs des X_i .

Pour tenir compte des courbures existant dans les modèles où les relations entre les facteurs et les réponses sont complexes, un polynôme du second degré peut être choisi. Dans le cas où l'on étudie l'influence de deux facteurs X_1 et X_2 sur une réponse Y , le modèle peut s'écrire sous la forme :

$$Y = \theta_0 + \theta_1 X_1 + \theta_2 X_2 + \theta_3 X_1^2 + \theta_4 X_2^2 + \theta_5 X_1 X_2 + e \quad (5.56)$$

- où :
- Y est la réponse analysée comportant une certaine erreur (il s'agit d'une variable aléatoire),
 - X_1 et X_2 sont les facteurs fixés dans le plan d'expériences,
 - $\theta_i (i = 0 \dots 5)$ sont les coefficients du modèle mathématique qui sont inconnus et qui seront calculés à partir des résultats expérimentaux,
 - e est le résidu, c'est-à-dire l'écart entre la valeur renvoyée par le modèle mathématique et la valeur mesurée expérimentalement.

La théorie étant bien établie pour une erreur additive, nous ferons l'hypothèse d'une erreur absolue. Dans le cas des dispersions PS/PEO, le modèle utilisé est un polynôme de second degré à deux facteurs tel qu'il est décrit par l'équation 5.56, avec :

$$X_1 : \text{taux de solide normé} \quad X_1 = \frac{S_e - S_{e\min}}{S_{e\max} - S_{e\min}}, \quad (5.57)$$

$$X_2 : \text{taux de Macromère normé}, \quad X_2 = \frac{X_e - X_{e\min}}{X_{e\max} - X_{e\min}} \quad (5.58)$$

S_e : taux massique de solide estimé,

$S_{e\min}, S_{e\max}$: respectivement taux massiques de solide estimé minimal et maximal,

X_e : taux massique de Macromère estimé,

$X_{e\min}, X_{e\max}$, respectivement taux massiques de Macromère estimé minimal et maximal,

Y : diamètre moyen des particules de PS,

$\theta_i (i=0, \dots, 5)$: coefficients du modèles mathématiques à calculer.

3.2.2 Identification paramétrique et intervalles de confiance

Pour un vecteur de coefficients θ , on définit une région de confiance de niveau α (Walter et Pronzato, 1994) telle que :

$$(\theta - \hat{\theta})'(X'X)(\theta - \hat{\theta}) \leq p \frac{(\hat{e}'\hat{e})}{q-p} F_{\alpha}(p, q-p) \quad (5.59)$$

- avec :
- $\hat{\theta}$: vecteur des coefficients estimés,
 - $X'X$: matrice d'information,
 - p et q : respectivement, nombre de coefficients du modèle et nombre d'expériences,
 - $F_{\alpha}(p, q-p)$: valeur de Fisher-Snedecor de niveau α (Fisher (1970), Snedecor et Cochran (1989)),
 - $\frac{(\hat{e}'\hat{e})}{q-p}$: variance des résidus, σ_r^2 .

La région de confiance ainsi définie correspond à un ellipsoïde centré sur $\hat{\theta}$ dont le volume est inversement proportionnel au déterminant de la matrice d'information, $|X'X|$. Une représentation en deux dimensions de la région de confiance est montrée dans la figure 5.8.

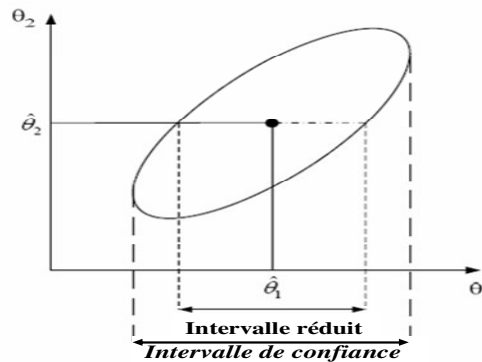


Figure 5.8. Représentation 2D de la région de confiance des coefficients et de l'intervalle de confiance réduit

Pour un nombre de degrés de liberté différent de zéro, il existe un intervalle de confiance, $[\hat{\theta}_{\min}; \hat{\theta}_{\max}]$, pour le coefficient $\hat{\theta}_i$, tel que :

$$\hat{\theta}_i - \sqrt{p \cdot \sigma_r^2 \cdot F_{0.05}(p, q-p) \cdot (X'X)^{-1}_{ii}} \leq \theta_i \leq \hat{\theta}_i + \sqrt{p \cdot \sigma_r^2 \cdot F_{0.05}(p, q-p) \cdot (X'X)^{-1}_{ii}} \quad (5.60)$$

Cet intervalle fournit aussi des informations sur le degré de corrélation entre les coefficients considérés. Un intervalle de confiance réduit, $[\hat{\theta}_{\min}^{red}; \hat{\theta}_{\max}^{red}]$, est également obtenu en considérant tous les coefficients égaux à leur valeur optimale sauf un :

$$\hat{\theta}_i - \sqrt{\frac{p \cdot \sigma_r^2 \cdot F_{0.05}(p, q-p)}{(X'X)_{ii}}} \leq \theta_i \leq \hat{\theta}_i + \sqrt{\frac{p \cdot \sigma_r^2 \cdot F_{0.05}(p, q-p)}{(X'X)_{ii}}} \quad (5.61)$$

Cet intervalle est utilisé pour estimer la signification statistique de l'identification paramétrique.

L'estimation des valeurs des coefficients d'un modèle n'est pas suffisante pour pouvoir considérer un modèle comme établi. La variance d'erreur sur les coefficients est alors calculée et les intervalles de confiance sur les coefficients sont déterminés selon la méthode indiquée au-dessus.

Les valeurs estimées des coefficients ainsi que les intervalles de confiance correspondants sont ainsi obtenus pour chacun des coefficients du modèle défini par l'équation 5.60 (cf. tableau 5.3). Il apparaît que le coefficient, θ_5 , présente un intervalle de confiance centré sur zéro ce qui rend nécessaire une réduction du modèle.

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		Normal		Réduit	
		$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{red}$	$\hat{\theta}_{\max}^{red}$
θ_0	34,14	5,25	63,02	24,95	43,02
θ_1	13,11	-1,27	27,48	6,608	19,604
θ_2	71,1	56,55	85,62	65,45	76,72
θ_3	32,05	15,23	48,88	25,96	38,14
θ_4	-102,9	-119,85	-86,00	-108,88	-96,97
θ_5	-0,787	-22,01	20,44	-7,46	5,89

Tableau 5.3. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle initial

3.2.3 Réduction du modèle

L'observation des intervalles de confiance réduits ayant permis de vérifier si un coefficient n'est pas significativement différent de zéro (intervalle de confiance centré sur zéro), le modèle définitif ne possède plus que cinq coefficients. Sa structure finale est alors définie par la relation suivante :

$$Y = \theta_0 + \theta_1 X_1 + \theta_2 X_2 + \theta_3 X_1^2 + \theta_4 X_2^2 \quad (5.62)$$

Les nouvelles valeurs des coefficients ainsi que leurs intervalles de confiance respectifs présentés dans le tableau 5.4 montrent que tous les coefficients peuvent être considérés comme significatifs.

Coefficient	Valeur estimée	Intervalle de confiance			
		Normale		Réduit	
		$\hat{\theta}_{\min}$	$\hat{\theta}_{\max}$	$\hat{\theta}_{\min}^{red}$	$\hat{\theta}_{\max}^{red}$
θ_0	34,17	17,08	51,26	28,09	40,24
θ_1	13,11	-64,13	90,35	3,59	22,62
θ_2	71,13	-17,83	160,10	61,51	80,75
θ_3	31,61	-39,01	102,23	20,47	42,74
θ_4	-103,27	-180,91	-25,62	-114,47	-92,07

Tableau 5.4. Valeurs estimées et intervalles de confiance des coefficients du modèle réduit

3.2.4 Degré de corrélation entre les coefficients

Le degré de corrélation entre deux coefficients du modèle peut être évalué à partir de la matrice des variances-covariance, $V(\hat{\theta})$. Les termes non diagonaux de cette matrice correspondent aux covariances des coefficients. Le degré de corrélation, r_{ij} , entre deux coefficients θ_i et θ_j est défini par la relation :

$$r_{ij} = \frac{V_{ij}(\hat{\theta})}{\sigma_i \sigma_j} \quad (5.63)$$

où, - $V_{ij}(\hat{\theta})$ est la covariance de la i^e ligne et de la j^e colonne,

- σ_i et σ_j sont les écarts-types de θ_i et θ_j .

Deux paramètres sont considérés comme corrélés si la valeur absolue de r_{ij} est proche de l'unité. Les degrés de corrélation obtenus dans notre cas sont réunis dans une matrice, $\Sigma(\hat{\theta})$; qui est symétrique et dont les termes diagonaux sont égaux à 1.

$$\Sigma(\hat{\theta}) = \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ -0.42 & 1 & & & \\ -0.51 & -0.27 & 1 & & \\ 0.43 & -0.96 & 0.11 & 1 & \\ 0.47 & 0.21 & -0.97 & -0.05 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_0 \\ \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{bmatrix} \quad (5.64)$$

Comme on peut le voir dans la matrice $\Sigma(\hat{\theta})$, la plupart des coefficients du modèle ne sont pas corrélés entre eux. Seuls deux termes de la matrice ont des valeurs supérieures à 0.9. Les coefficients θ_1 et θ_2 sont corrélés avec θ_3 et θ_4 , respectivement. Néanmoins, il est normal que ces coefficients puissent être corrélés puisque θ_1 et θ_3 associés à X_1 , représentent respectivement le taux de solide et son carré, (cf. équation 5.58). De manière semblable, θ_2 et θ_4 associés à X_2 , représentent le taux de Macromère et son carré.

Par conséquent, l'identification est correcte et l'ensemble des expériences utilisées pour l'identification bien choisi. L'équation du polynôme de second degré correspondante s'écrit finalement :

$$Y = 34,17 + 13,11X_1 + 71,13X_2 + 31,61X_1^2 - 103,27X_2^2 \quad (5.65)$$

3.2.5 Validation du modèle

Le modèle est validé par l'établissement d'un intervalle de confiance, où les valeurs expérimentales mesurées ont 95 % de chances de se trouver (cf. figure 5.9).

L'établissement de cet intervalle de confiance permet également d'identifier les expériences qui, *a priori*, sont incorrectes ou aberrantes car situées en dehors de celui-ci.

Les limites de cet intervalle découlent de la distribution de Student (Wadsworth, 1990) représentée dans la figure 5.9.

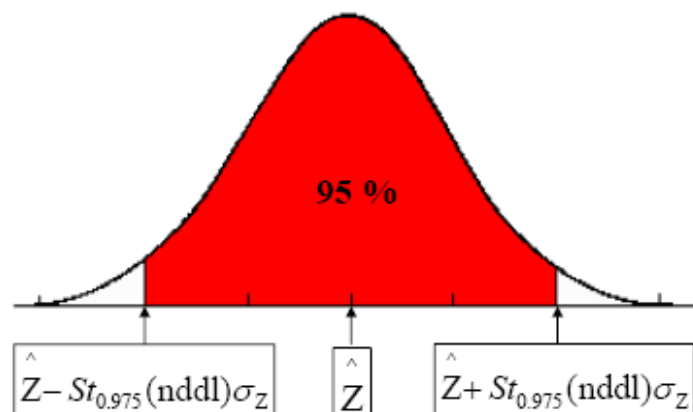


Figure 5.9. Distribution de Student centrée sur \hat{Z}

où \hat{Z} est la valeur estimée de la grandeur Z ,

σ_Z est l'écart-type estimé de la grandeur Z ,

$St_{0,975}(\text{nddl})$ est la valeur du critère de Student à 95% dépendant du nombre de degrés de liberté, nddl .

Les valeurs du critère de Student sont disponibles dans des tables statistiques et permettent la définition de l'intervalle de confiance et l'estimation de la qualité de l'identification paramétrique. Soit :

$$IC_Z = St_{0,975}(\text{nddl})\sigma_Z \quad (5.66)$$

l'intervalle de confiance à 95 % est alors la surface comprise entre les droites $(\hat{Z} - IC_Z)$ et $(\hat{Z} + IC_Z)$.

La figure 5.10, montre la bonne concordance entre les diamètres moyens des particules calculés par le modèle et les données expérimentales. L'intervalle de confiance à 95%, calculé à partir de la relation 5.68, correspond ici à la surface comprise entre les deux droites parallèles symétriques par rapport à la première bissectrice. On observe qu'aucun point ne se trouve en dehors des limites de l'intervalle de confiance à 95 %, le modèle est donc bien validé.

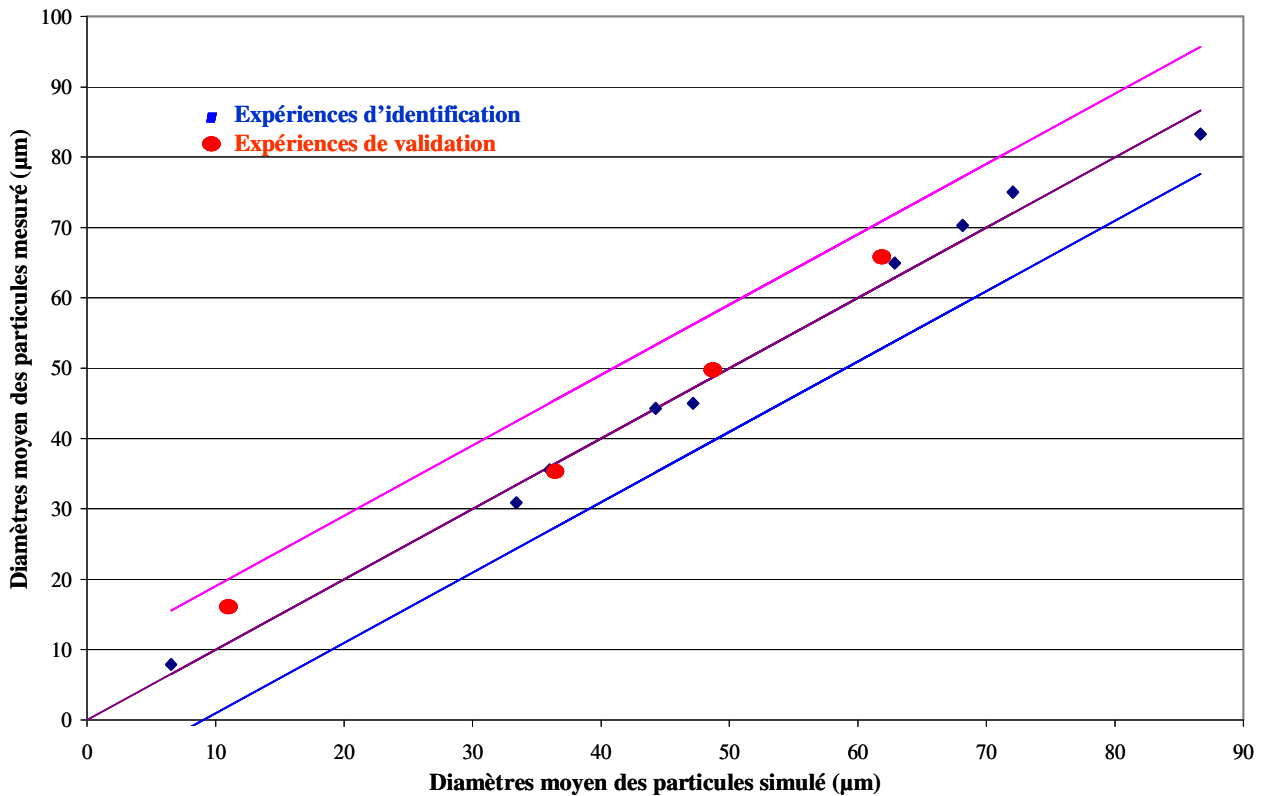


Figure 5.10. Diamètres moyen des particules : comparaison entre les valeurs expérimentales et modélisées ; intervalles de confiance à 95 % (—)

La modélisation réalisée ici a permis d'établir et de valider une corrélation entre le diamètre moyen des particules de polystyrène et les taux de solide et de Macromère. Cette corrélation sera utilisée pour l'étape d'optimisation du procédé.

4 OPTIMISATION MULTICRITERE DU PROCEDE

Grâce au modèle finalement sélectionné et validé, une procédure originale d'optimisation multicritère a été appliquée pour trouver les conditions opératoires qui devraient permettre d'obtenir les dispersions présentant les propriétés désirées.

4.1 PRINCIPE ET METHODES

Avant d'aborder cette dernière étape, nous proposons, dans un premier temps, de rappeler brièvement les principaux concepts d'optimisation multicritère et d'aide à la décision qui sont à la base de ce travail.

Les outils disponibles étant assez nombreux, nous choisirons ensuite ceux qui seront utilisés pour cette étude.

4.1.1 Optimisation multicritère

L'optimisation de procédés est implicitement multicritère. En effet, quel que soit son domaine d'investigation, une entreprise, cherche toujours à obtenir, en quantité suffisante et au moindre coût, des produits devant souvent présenter plusieurs caractéristiques répondant à un cahier des charges précis. Ceci implique donc que le procédé soit conduit de façon que l'ensemble de ces critères soient simultanément optimisés.

Les différentes approches pour réaliser cette optimisation ont pour but de déterminer, en un temps raisonnable, une zone qui doit être décrite le plus précisément possible. Elles visent à permettre à l'utilisateur de prendre des décisions en ayant en main le maximum d'informations avant introduction de sa propre subjectivité. La zone à déterminer est un ensemble de compromis qui tient compte de tous les critères qui sont souvent contradictoires, sans choix préalable et sans donner de préférence à un critère en particulier.

Cette zone n'étant que très rarement définissable analytiquement pour des problèmes industriels, il convient d'utiliser des méthodes adaptées. Le fait de discrétiser la zone recherchée conduit naturellement à utiliser des algorithmes évolutionnaires qui s'utilisent pour des populations de points. Dans le cadre de cette étude, un algorithme de type haploïde, développé au laboratoire, a été utilisé (Bicking *et al.*, 1994). Son choix a été guidé par sa facilité d'utilisation en comparaison avec l'algorithme de type diploïde (Fonteix *et al.*, 1995).

La méthode préconisée dans cette étude utilise un critère de domination (Pareto, 1896) grâce auquel l'optimum se présente comme une zone, appelée zone de Pareto, dans laquelle aucun point n'est dominé par un autre. Il s'agit donc d'une définition mathématique indépendante du choix des décideurs dont l'objectif est la recherche d'un meilleur compromis parmi les différents critères définis. Les outils utilisés ici sont décrits par Thibault *et al.* (2002) et présentés succinctement ci-dessous.

Concepts de domination et d'optimalité

La domination au sens de Pareto est définie de telle manière qu'une solution n'en domine une autre que si et seulement si elle est meilleure pour au moins un critère et si elle est aussi bonne pour tous les autres critères. Dans le cas de n minimisations, la solution X_1 domine la solution X_2 si et seulement si le système suivant est vérifié :

$$\forall \begin{cases} \exists j \in \{1, \dots, n\}, f_j(x_1) < f_j(x_2) \\ i \in \{1, \dots, n\}, f_i(x_1) \leq f_i(x_2) \end{cases} \quad (5.67)$$

où f_i représente les n fonctions à optimiser.

Une solution x_1 est dite optimale au sens de Pareto si et seulement si aucune autre solution potentielle x de l'espace de recherche Ω ne domine x_1 . La zone de Pareto (ZP) du problème est alors définie comme l'ensemble des solutions optimales au sens de Pareto dans l'espace des variables d'actions :

$$ZP = \{x_1 \in \Omega / \nexists x \in \Omega, x > x_1\} \quad (5.68)$$

où $x > x_1$ signifie que x domine x_1 .

Dans le même ordre d'idée, on définit le front de Pareto (FP) comme l'ensemble des solutions optimales au sens de Pareto dans l'espace des critères :

$$FP = \{(f_1(x_1), \dots, f_n(x_1)) / x_1 \in ZP\} \quad (5.69)$$

Pour illustrer ceci, un exemple de maximisation peut être utilisé. Supposons, qu'un procédé donné propose les points de fonctionnements suivants concernant la productivité et la qualité obtenues figure 5.11.

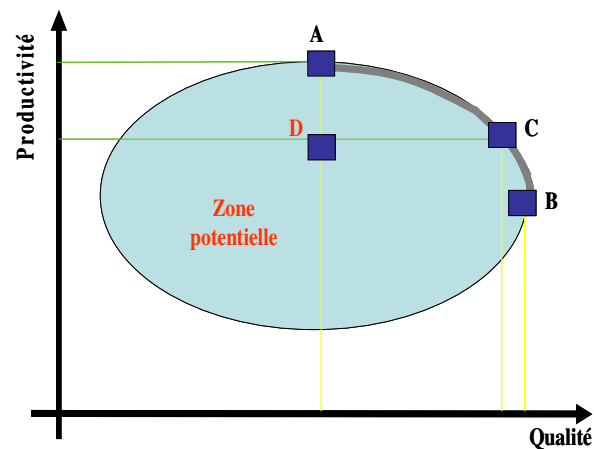


Figure 5.11. Exemple de détermination du front de Pareto (cas d'une maximisation)

En appliquant dans un premier temps le critère de domination de Pareto aux points A, B, C et D, on note clairement que :

- A domine D. En effet, A et D proposent la même qualité, mais A propose une productivité supérieure.
- C domine D. En effet, C et D proposent la même productivité, mais C propose une qualité supérieure.
- B ne domine pas D. En effet, B propose une qualité supérieure à celle de D, mais D propose une productivité supérieure à celle de B.
- B ne domine ni A ni C (et inversement, du fait de qualités et de productivités différentes).

De proche en proche, ce raisonnement peut être étendu et permet ainsi de définir le front de Pareto comme étant l'arc joignant A à B (espace des solutions non dominées).

Cependant, l'objectif de l'industriel est de connaître parmi ces solutions celle qui répond au mieux à ce qu'il souhaite.

Pour être résolu, le problème doit donc être posé de façon plus générale à travers une analyse qui, grâce à des techniques d'aide à la décision, permettra ensuite de trouver le meilleur compromis.

4.1.2 Aide à la décision

La zone d'intérêt obtenue est parfois très grande et il convient de dégager le meilleur ou au moins quelques uns des meilleurs compromis suivant des choix à définir.

A cette fin, un système d'aide à la décision permettra de réaliser un classement. Suivant sa connaissance du problème, une personne, appelée "décideur", sera amenée à définir ses préférences par la définition de quelques grandeurs (poids et seuils). Il existe différentes méthodes pour déterminer les poids (Eckenrode, 1965). L'identification paramétrique de ces poids et seuils est une technique prometteuse mais encore en développement. Dans le cas de notre étude le décideur a proposé des valeurs de poids et de seuils pour chaque critère.

Le tableau 5.5, recense quelques méthodes usuelles d'aide à la décision : les méthodes d'agrégation totale ou d'agrégation partielle.

Technique	Méthode	
	Agrégation totale	Agrégation partielle
Compensatoire	Théorie de l'utilité Multiattribut (MAUT)	Peu utilisé
Non compensatoire	Moyenne pondérée ordonnée (OWA)	PROMETHEE ELECTRE Rough Sets Bilans de flux

Tableau 5.5. Méthodes usuelles d'aide à la décision

Méthodes d'agrégation totale

L'objectif est ici de déterminer le meilleur compromis susceptible de satisfaire les préférences d'un décideur en incluant tous les critères dans une fonction d'utilité. La théorie de l'utilité multiattribut est une méthode d'agrégation totale où des poids sont introduits pour chaque critère. Raju et Pillai (1999) ont, par exemple, utilisé cette méthode pour évaluer la performance d'un système d'irrigation.

Une autre méthode d'agrégation totale appelée moyenne pondérée ordonnée (OWA) a été introduite par Yager (1988). Dans cette technique, les poids sont attribués à des valeurs déjà ordonnées et non à un critère spécifique. Dans cette étude, c'est la méthode d'agrégation totale MAUT qui a été utilisée. Elle sera détaillée par la suite (*cf.* § 6.3).

Méthodes d'agrégation partielle

Dans les méthodes d'agrégation partielle, la technique consiste à comparer les actions deux à deux et à vérifier si, selon certaines conditions préétablies, l'une d'entre elles surclasse clairement et nettement l'autre ou pas. À partir de ces différentes comparaisons, on tente ensuite de réaliser une synthèse. Une série de méthodes du nom d'ELECTRE (Roy et Bouyssou, 1993) ou PROMETHEE (Brans et Mareschal, 2002) ont été développées suivant la manière de déterminer les surclassements et les procédés pour les agréger. Une méthode, dite des bilans de flux, s'inspire d'une structure ELECTRE pour agréger les préférences du décideur, à partir de la connaissance de la valeur de chacun des critères pour tous les points. Elle est également inspirée du procédé PROMETHEE et permet ensuite de faire la synthèse des différents sur classements. Cette approche relie les préférences de la façon la plus réaliste possible. Fonteix et al. (2004) ont utilisé cette technique dans le cas d'un procédé de polymérisation en émulsion.

La méthode du rough sets a été proposée pour classer un grand nombre de solutions potentielles parmi l'ensemble de compromis (Greco *et al.*, 2001). (Thibault *et al.*, 2003) ont utilisé avec succès cette technique dans l'optimisation d'un procédé de fabrication de pâtes à papier à haut rendement. Parmi ces méthodes, les méthodes du rough sets et des bilans de flux sont disponibles au laboratoire. Il ne s'agit là que de quelques exemples de méthodes d'aide à la décision. D'autres techniques, comme la procédure d'analyse hiérarchique (AHP) (Saaty, 2006), sont également utilisées.

4.2 APPLICATION AU PROCÉDE D'ÉLABORATION DES DISERSIONS PS/PEO

4.2.1 Détermination de l'ensemble des compromis

L'objectif ici est de déterminer les conditions opératoires qui optimisent simultanément:

- le diamètre des particules de PS (à minimiser),
- le taux de solide (à maximiser),
- et le taux de Macromère (à minimiser).

Ces trois critères n'ont pas d'optimum commun. Il faut donc rechercher les conditions opératoires permettant de trouver un compromis. Nous définirons un compromis comme un point de fonctionnement du procédé qui n'est dominé par aucun autre, au sens de Pareto. La détermination de l'ensemble des compromis acceptables est effectuée ici de manière analytique.

Le domaine de variation des taux de solide et de stabilisant non normés (respectivement S_e et X_e) et normés (respectivement X_1 et X_2) sont indiqués dans le tableau 5.6.

Critère	Minimum	Maximum
Taux de solide, S_e (%)	30	40
Taux de solide normé, X_1	0	1
Taux de Macromère, X_e (%)	4,1	7,1
Taux de Macromère normé, X_2	0	1

Tableau 5.6. Domaines de variation des taux de solide et de stabilisant non normés et normés

Le premier critère, X_1 , est à maximiser et le second, X_2 , à minimiser, les fonctions à optimiser pour ces critères sont donc égales, respectivement à $f_1(X_1) = X_1$ et $f_2(X_2) = X_2$.

Rappelons d'autre part que le diamètre de particules de PS peut être calculé à partir de la relation (5.67) que nous rappelons ci-après:

$$Y = 34,17 + 13,11 X_1 + 71,13 X_2 + 31,61 X_1^2 - 103,27 X_2^2 \quad (5.70)$$

La fonction à optimiser pour ce critère, $f_3(Y)$, peut être alors calculée à partir de $f_1(X_1)$ et $f_2(X_2)$:

$$f_3(Y) = 34,17 + 13,11 f_1(X_1) + 71,13 f_2(X_2) + 31,61 f_1(X_1)^2 - 103,27 f_2(X_2)^2 \quad (5.71)$$

A partir de ces trois fonctions, il est alors possible de déterminer la zone potentielle dans l'espace des critères. On se donne une valeur de f_1 et f_2 et on calcule f_3 par l'équation 5.71. La représentation de cette dernière, dans un diagramme en 3 dimensions, est donnée figure 5.12.

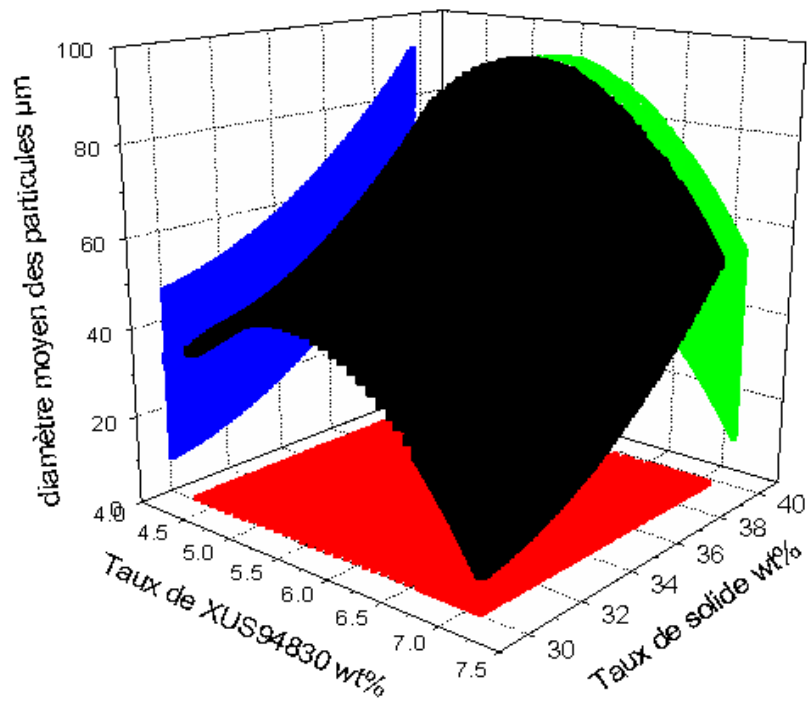


Figure 5.12. Zone potentielle dans l'espace des critères (représentation 3D)

La détermination du front de Pareto (zone des points non dominés dans le domaine des critères) dans cette zone de faisabilité a été effectuée de la manière suivante. A taux de solide fixé, le front de Pareto a été déterminé pour les deux autres critères que sont le taux de Macromère (XUS 94830) et le diamètre moyen des particules (*cf.* figure 5.13).

Rappelons que l'on cherche ici à minimiser le taux de Macromère et le diamètre moyen des particules. Par conséquent, si on considère par exemple les points A et B, on constate que le point A est meilleur que B vis-à-vis du taux de Macromère et que les deux points présentent le même diamètre moyen des particules. On en conclut donc que A domine B. Il en est de même si l'on considère les points C et D. C domine D et, de plus, C domine A car il est meilleur pour les deux critères étudiés. Les points situés au-delà du point D, tel que le point E, sont également non dominés. En effet, C est meilleur que E vis-à-vis du taux de Macromère, mais E est meilleur que C vis-à-vis du diamètre moyen des particules.

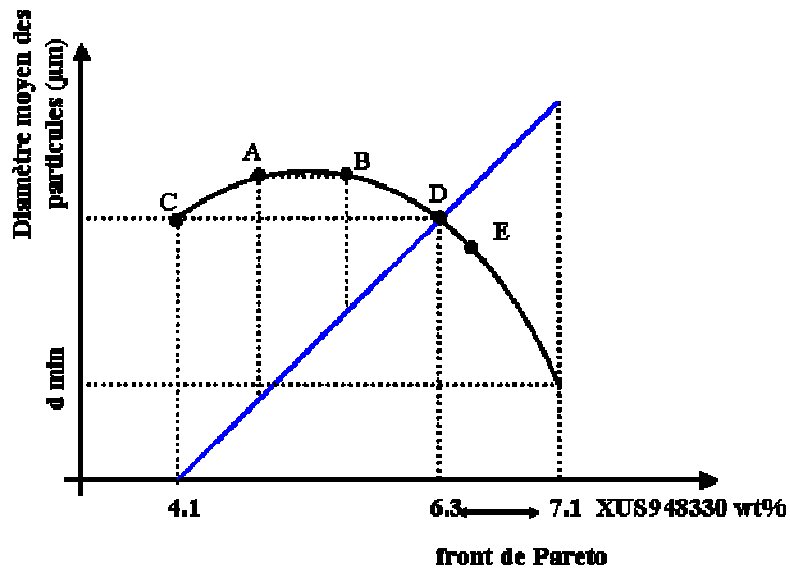


Figure 5.13. Principe de détermination des points non dominés à partir d'une projection 2D de la zone potentielle dans l'espace des critères

En appliquant cette méthode, on obtient finalement comme front de Pareto, en représentation 2D, le point C et les points compris entre 6,3 et 7,1 % de taux massique de macromère. ($X_2 \in [6,3 ; 7,1]$)

Le processus précédent est répété pour chaque taux de solide et on obtient finalement le front de Pareto complet, dont une représentation 3D dans le domaine des critères est donnée figure 5.14.

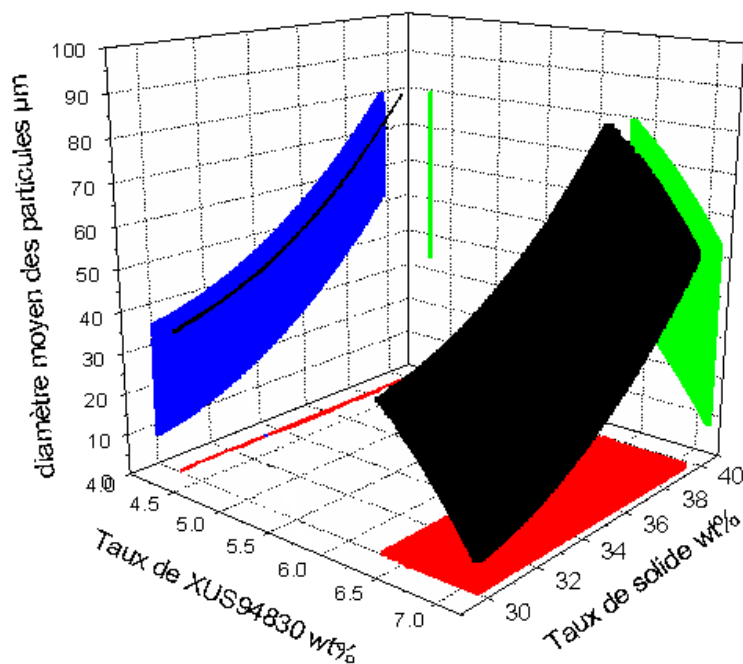


Figure 5.14. Front de Pareto total en représentation 3D

Le front de Pareto est constitué de deux zones distinctes : une ligne située à 4,1 % en Macromère (XUS 94830) et une zone située entre 6,3 et 7,1 % en Macromère (XUS 94830). La première zone a été supprimée car correspondant à une zone instable pour la réalisation des expériences. On obtient finalement le front de Pareto réduit présenté figure 5.15.

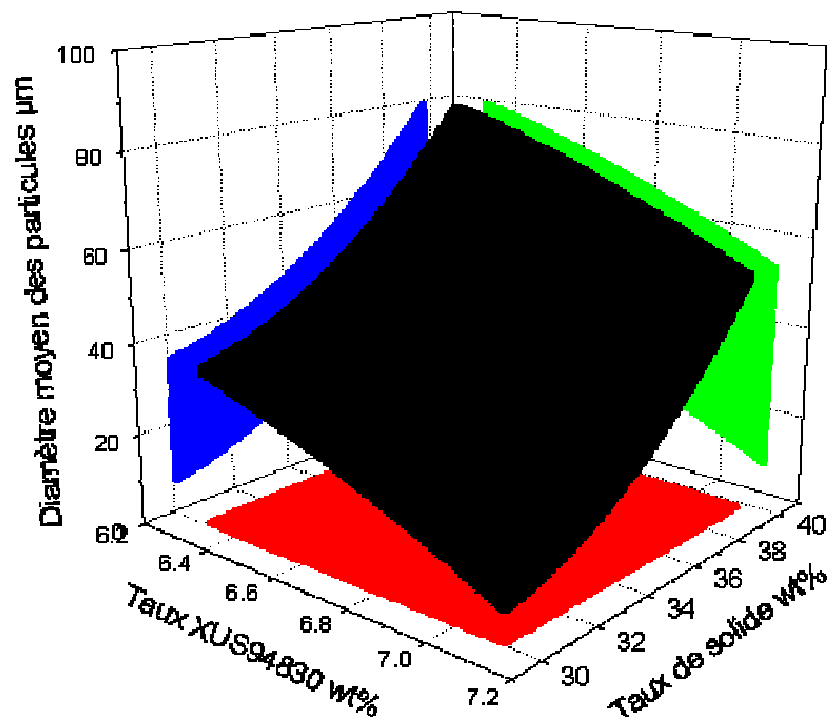


Figure 5.15. Front de Pareto réduit en représentation 3D

Si l'on projette en 2D la représentation 3D du front de Pareto, on peut visualiser l'influence sur le diamètre moyen des particules respectivement du taux de solide (*cf.* figure 5.16) et du taux de stabilisant (*cf.* figure 5.17).

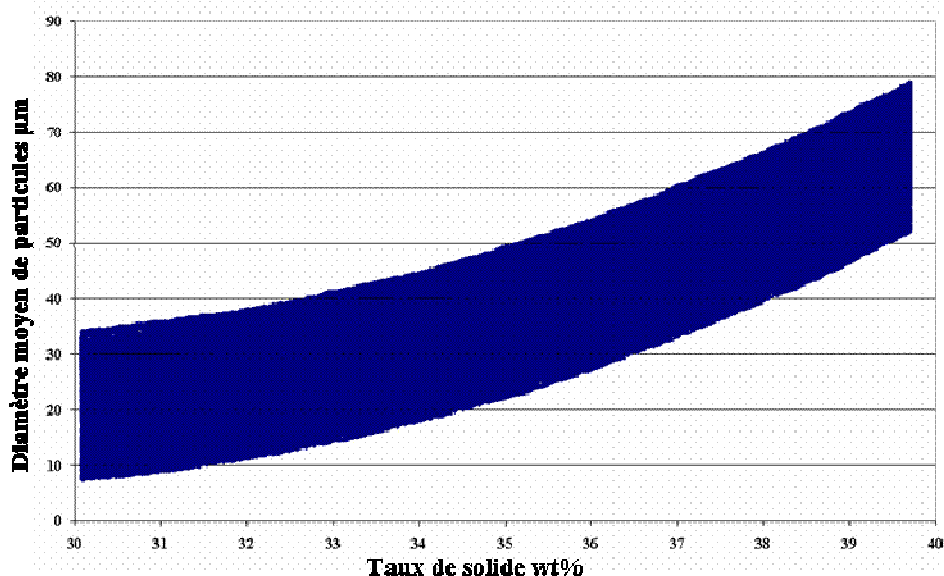


Figure 5.16. Influence du taux de solide sur le diamètre moyen des particules

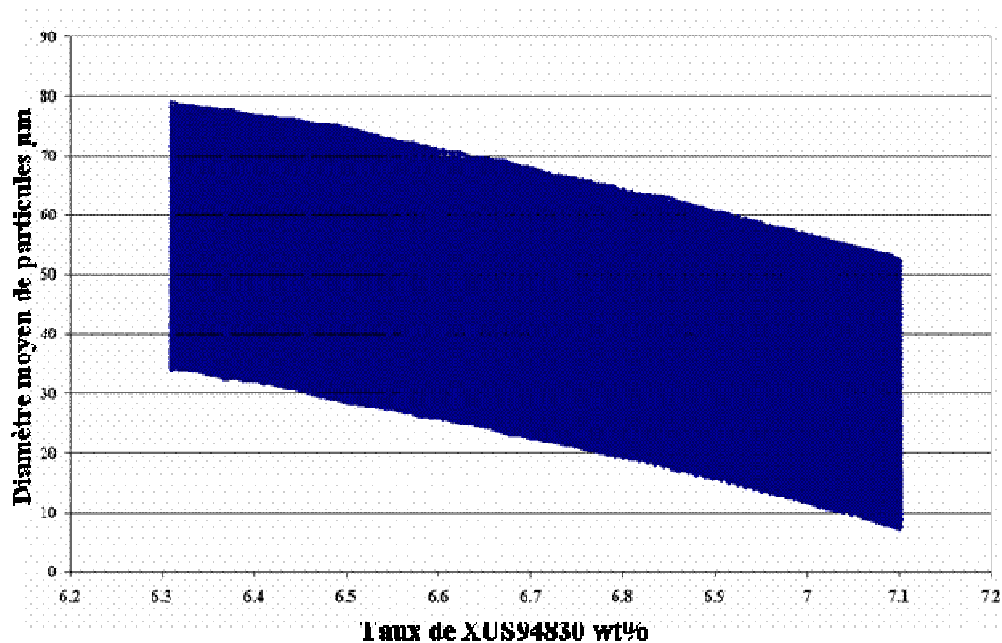


Figure 5.17. Influence du taux de Macromère (XUS 94830) sur le diamètre moyen des particules

Le front de Pareto a permis de déterminer l'ensemble des points non dominés entre eux. Pour réduire le nombre de compromis, il est nécessaire de tenir compte des préférences du décideur. Ceci peut être réalisé grâce aux outils d'aide à la décision.

4.2.1 Aide à la décision

Comme mentionné précédemment, pour réaliser la dernière étape de l'optimisation multicritère, l'outil d'aide à la décision choisi est une méthode d'agrégation totale basée sur la théorie de l'utilité multi attribut (MAUT). Edwards (1977) a utilisé cette méthode dans le domaine social. Gabrielli *et al.* (1978) ont étudié l'importance de la sensibilité des poids des critères sur la gamme des alternatives proposées par la méthode MAUT. Peacock (2007) a utilisé la méthode MAUT dans le domaine économique pour la budgétisation de programmes et l'analyse marginale (PBMA).

Rappels théoriques de la méthode MAUT

Le point clé de cette méthode réside dans les choix du décideur qui doit intervenir à deux reprises :

- la première fois, pour déterminer la fonction d'utilité de chaque critère à optimiser,
- et, la seconde fois, pour donner un poids à chaque utilité.

L'utilité, U , est égale à 1 pour la meilleure valeur du critère et à zéro pour la pire valeur du critère. Comme le montre la figure 5.18, il existe trois manières de déterminer l'utilité de chaque critère, dans le cas d'un critère à maximiser.

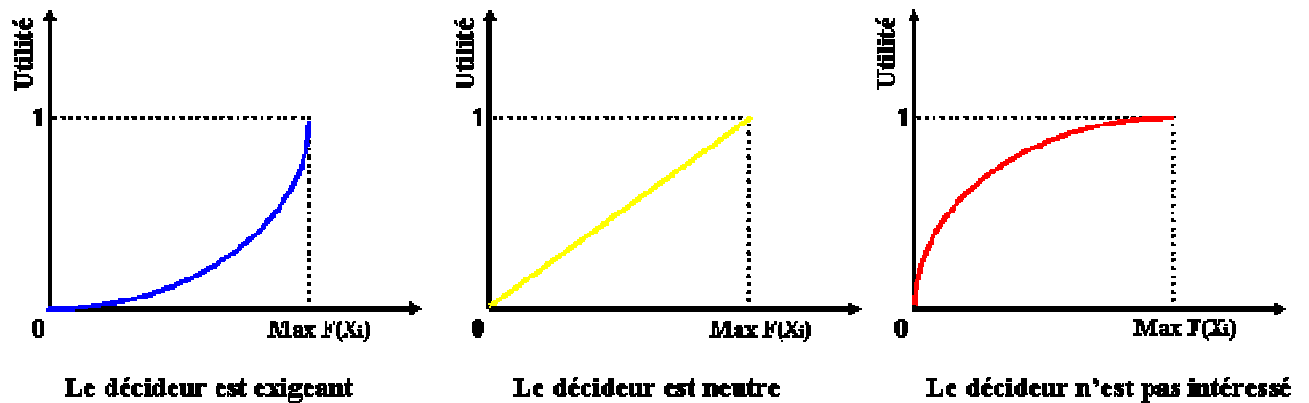


Figure 5.18. Exigences du décideur dans le choix de l'utilité des critères

Quand le décideur est très exigeant vis-à-vis d'un critère, il souhaite que sa valeur soit la plus proche possible du maximum. C'est seulement dans ce cas que l'utilité sera proche de 1 (situation intéressante pour le décideur). En revanche, si le décideur est peu exigeant pour un critère, on peut remarquer que l'utilité correspondante se rapproche rapidement de 1. En effet, le décideur est déjà satisfait si le critère est supérieur à un certain seuil, égal par exemple à la valeur moyenne du critère. Enfin, si le décideur est neutre vis-à-vis d'un critère alors chaque critère est égal à sa valeur propre.

Le poids, W , de chaque utilité doit être ensuite déterminé par le décideur de telle manière que la somme des poids soit égale à 1 :

$$\sum_1^j W_i = 1 \quad (5.73)$$

où, W_i est le poids attribué à chaque utilité et j le nombre de critères.

Finalement, un score est attribué pour chaque point de la zone de Pareto. Ce score est défini par la relation suivante :

$$\text{Score} = W_1U_1 + \dots + W_iU_i \quad (5.74)$$

où, U_i et W_i sont respectivement l'utilité et le poids attribués à chaque critère i . Ce poids précise l'importance du critère correspondant relativement aux autres.

Les points de la zone de Pareto sont ensuite classés, du meilleur au pire, en fonction de leur score respectif. Le meilleur point est celui qui obtient le score le plus important. Il correspond à l'expérience pour laquelle les conditions opératoires permettent d'obtenir les propriétés des dispersions optimales du point de vue du décideur.

Application de la méthode MAUT aux dispersions PS/PEO

Nous présenterons ici l'application de la méthode MAUT au procédé de fabrication des dispersions PS/PEO dans le cadre de deux exemples différents. Ceci permettra d'évaluer l'importance des choix du décideur sur les résultats obtenus.

1^{er} exemple

Dans cet exemple, concernant les utilités, le décideur indique qu'il est exigeant vis-à-vis du taux de solide et neutre vis-à-vis du taux de Macromère (XUS 94830) et du diamètre moyen des particules (*cf.* figure 5.19).

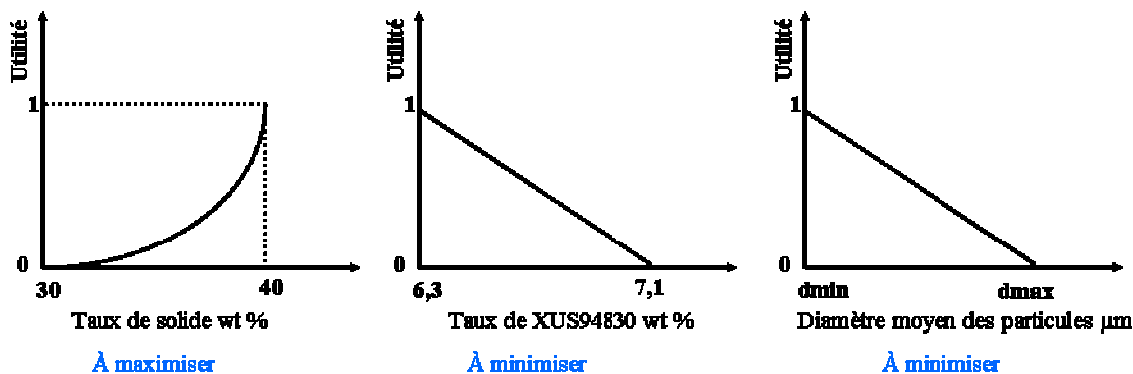


Figure 5.19. Utilités choisies par le décideur pour chaque critère (1^{er} exemple)

Pour les poids associés à ces trois utilités, le décideur a fait le choix de privilégier le diamètre moyen des particules. Les valeurs attribuées sont respectivement égales à 0,3 ; 0,2 et 0,5. Ceci signifie que, bien que mineur, le taux de solide est préféré au taux de Macromère

La figure 5.20 présente les résultats obtenus sous la forme d'un diagramme 3D où figurent, outre le front de Pareto initial, les 20, 10 et 0,5% des points non dominés présentant les meilleurs scores.

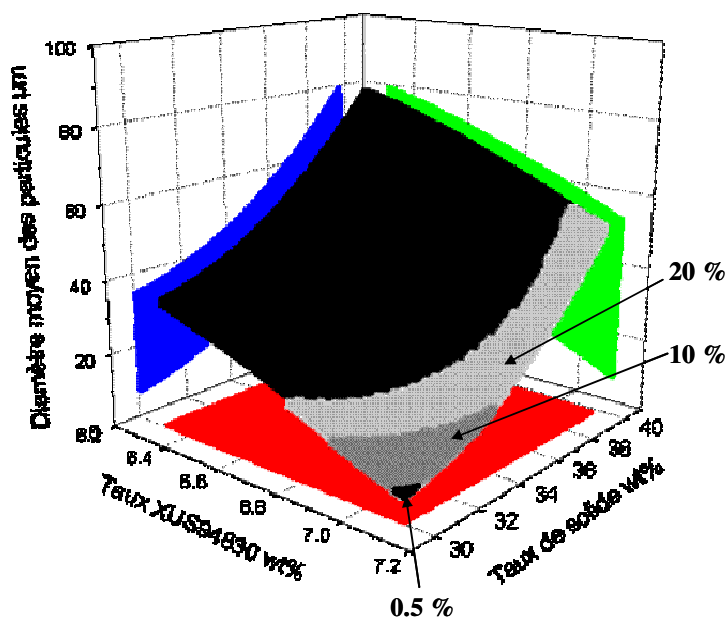


Figure 5.20. Représentation 3D du classement total de la zone de Pareto

On observe que le décideur ayant attribué le poids le plus important au troisième critère (*i.e.* le diamètre moyen des particules), les meilleurs compromis se situent logiquement à

l'extrémité du front de Pareto pour laquelle le taux en stabilisant est maximum et le taux de solide minimum.

2^{ème} exemple

Dans cet exemple, le décideur indique, qu'il est exigeant vis-à-vis du taux de solide, neutre vis-à-vis du diamètre moyen des particules et peu exigeant vis-à-vis taux de XUS94830 (cf. figure 5.21).

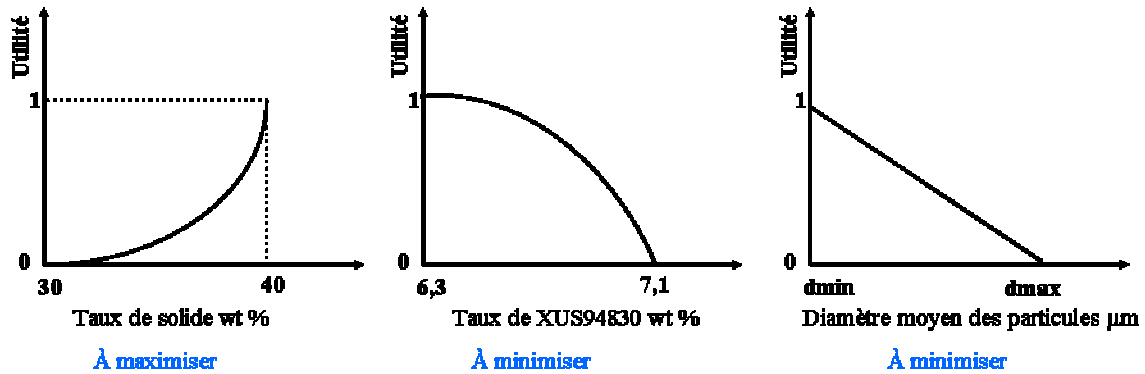


Figure 5.21. Utilités choisies par le décideur pour chaque critère (2^{ème} exemple)

Pour les poids associés aux trois utilités précédentes, le décideur a fait encore le choix de privilégier le diamètre moyen des particules. Les valeurs attribuées au poids sont respectivement égales à 0,3 ; 0,1 et 0,6. Le faible poids attribué au taux de Macromère considéré comme peu important.

La figure 5.22 présente les résultats obtenus sous la forme d'un diagramme 3D où figurent, outre le front de Pareto initial, les 20, 10 et 0,5% des points non dominés présentant les meilleurs scores.

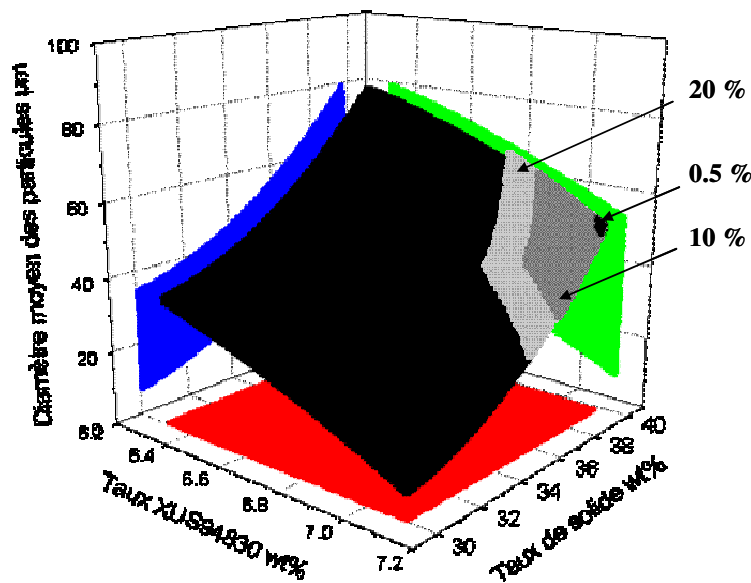


Figure 5.22. Représentation 3D du classement total de la zone de Pareto

On observe que le décideur ayant été exigeant vis-à-vis du taux de solide, les meilleurs compromis se situent à l'extrémité du front de Pareto pour laquelle le taux de Macromère (XUS 94830) et diamètre des particules sont les plus élevés.

5 CONCLUSION

Dans le but de mieux cerner les relations entre la structure et les propriétés des matériaux, l'optimisation multicritère du procédé d'élaboration de dispersions PS/PEO par extrusion s'est avérée très intéressante.

Une première étape a consisté à établir un modèle simple permettant de relier les conditions opératoires aux propriétés finales des dispersions. Les paramètres du modèle ont été identifiés à l'aide d'une part importante des résultats expérimentaux.

Plusieurs propriétés du produit ayant été définies comme des critères à optimiser, un ensemble de compromis acceptables a alors été défini par optimisation multicritère au sens de Pareto. Un classement des solutions proposées a ensuite été effectué à l'aide d'une technique d'aide à la décision.

Ceci a permis, compte tenu de préférences envisagées, de proposer à l'industriel des recommandations sur les conditions opératoires à utiliser pour produire, par extrusion, des dispersions de PS/PEO présentant les caractéristiques souhaitées.

***CONCLUSION FINALE ET
PERSPECTIVES***

L'objectif de ce travail était l'étude et la modélisation d'un nouveau procédé de fabrication d'un produit intermédiaire de la synthèse de mousses de polyuréthane renforcées. Il s'agissait plus particulièrement d'élaborer, en continu, une dispersion stabilisée de particules de polystyrène (PS) dans un polyéther polyol liquide (PEO) répondant aux trois critères suivants :

- (1) une teneur en polystyrène comprise entre 30 et 40 % en poids de la dispersion finale,
- (2) une taille moyenne des particules de polystyrène ne devant pas excéder une quinzaine de microns,
- (3) une stabilité de la dispersion PS/PEO pour toute la durée de stockage du produit (*i.e.* avant son utilisation pour la synthèse des mousses renforcées de PU).

La maîtrise de la synthèse d'un stabilisant adapté a été un élément déterminant pour la mise au point du procédé basé sur le mélange sous cisaillement en extrudeuse baxis des différents composants de la dispersion. Par la suite, l'influence des conditions opératoires du procédé sur les propriétés finales du produit a été étudiée afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués lors du mélange. Ceci a abouti à proposer un modèle de tendance global du procédé, modèle dont l'utilisation dans une procédure d'optimisation multicritère a conduit à la détermination des conditions d'obtention d'une dispersion dont les propriétés répondaient aux exigences industrielles.

Le *chapitre 1* a permis, dans un premier temps, de faire le point sur les caractéristiques des mélanges de polymères immiscibles. Cette étude a mis en évidence le rôle primordial des stabilisants et l'importance de paramètres telles que la viscosité, le taux de cisaillement et le temps de mélange sur la formation et la stabilité de tels mélanges.

L'analyse des procédés d'obtention des mélanges de polymère a montré également que les extrudeuses baxis étaient particulièrement adaptées pour d'obtenir une dispersion fine des particules au sein de la phase polyol. Ceci a pu être établi grâce à différents travaux faisant état de l'impact du profil de vis et des conditions opératoires, telles que la vitesse de rotation des vis, le débit et la température sur la qualité finale des mélanges.

Enfin, l'intérêt et le potentiel des polyols chargés dans la formulation des mousses renforcées de polyuréthane ont été présentés à travers quelques exemples d'applications industrielles.

Le *chapitre 2* a été plus dévolu à la présentation des principales techniques d'analyses utilisées notamment pour la caractérisation du stabilisant : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour la détermination des masses molaires moyennes en nombre et en poids, la chromatographie en phase gazeuse (GC) pour déterminer le taux de monomère résiduel dans le stabilisant, la chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) pour la détermination du taux de greffage du PS dans le stabilisant.

La morphologie des particules polystyrène a pu être déterminée grâce à deux techniques complémentaires : l'analyse granulométrique par diffusion quasi-élastique de la lumière et la microscopie électronique à balayage. La première a permis de déterminer le diamètre moyen des particules du PS ainsi que les distributions en nombre et volume correspondantes. La deuxième a permis de visualiser leur forme et de vérifier notamment leur sphéricité. Par ailleurs, des mesures

à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée ont été effectuées pour déterminer la viscosité des dispersions à température ambiante.

Ce chapitre contient également la description détaillée des pilotes mis en place au laboratoire et des protocoles opératoires utilisés pour les synthèses du stabilisant et des dispersions.

Le *chapitre 3* a ensuite été dédié à la synthèse d'un nouveau stabilisant adapté à la dispersion du PS dans le PEO. Une série d'études préliminaires réalisées avec des stabilisants de structures différentes ont montré que les meilleurs résultats étaient obtenus avec un copolymère constitué d'un Polyéther polyol greffé par du polystyrène. Sa synthèse est basée sur une polymérisation radicalaire du styrène en dispersion dans le polyol et en présence d'un précurseur de stabilisant *ad hoc*. Son taux de greffage, sa composition chimique et sa concentration résiduelle en styrène ont été déterminés par différentes techniques d'analyses. Un plan d'expériences complet a donc été réalisé en faisant varier les conditions opératoires de synthèse du stabilisant et en testant systématiquement son efficacité vis-à-vis de la stabilité des dispersions de PS dans le PEO. De cette manière, il a été possible de déterminer la composition d'un stabilisant permettant d'obtenir des dispersions pouvant contenir entre 30 et 40 % en poids de particules de polystyrène dont la taille moyenne n'excède pas une quinzaine de microns.

La production de ce stabilisant a été validée à l'échelle pilote pour permettre de mener à bien la production en continu des dispersions.

Le *chapitre 4* a regroupé l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec le procédé d'élaboration en continu des dispersions. La première partie du chapitre a porté sur la mise au point du dispositif expérimental constituée d'une extrudeuse bavis alimentée, d'une part, par du polystyrène fondu dans une extrudeuse monovis et, d'autre part, par du polyol et du stabilisant à partir de deux cuves agitées. Des expériences préliminaires réalisées avec ce pilote ont alors permis de choisir :

- ✓ d'une part, les valeurs des principaux paramètres opératoires tels que les températures, la vitesse de rotation des vis des extrudeuses mono et bavis, le débit total de la dispersion dans l'extrudeuse bavis,
- ✓ et d'autre part, la configuration générale de l'extrudeuse bavis (profil de vis, nombre et l'emplacement des points d'injection) la mieux adaptée

Dans la deuxième partie, après avoir déterminé la zone de fonctionnement du procédé, un plan d'expériences a permis d'étudier de façon plus détaillée l'influence des taux de solide et de stabilisant sur la stabilité des dispersions et le diamètre moyen des particules de PS.

Le *chapitre 5* a été consacré à l'exploitation des données expérimentales obtenues grâce au plan d'expériences. Ce chapitre a été divisé en deux parties.

La première partie a porté sur la modélisation du procédé continu. Le plan d'expériences du chapitre précédent a été établi pour pouvoir choisir entre des modèles de connaissances ou des modèles de comportements. Deux modèles de connaissances développés au sein des équipes de la société Dow Chemical pour des dispersions de type PE/PEO ont été testés. Le premier est un modèle dit « énergétique », le deuxième est un modèle dit « rhéologique ». L'ensemble des

résultats montre clairement que ces deux modèles ne peuvent pas être appliqués au cas des dispersions PS/PEO.

Un modèle de comportement de type polynomial du second degré a alors été développé afin de prédire le diamètre moyen des particules. L'identification des coefficients de ce modèle a été réalisée. Une évaluation de l'incertitude sur les coefficients a montré que certains d'entre eux ont peu d'influence sur les résultats du modèle. Une réduction des coefficients de ce modèle a alors été nécessaire avec, à chaque fois, une nouvelle estimation des incertitudes. Les degrés de corrélation entre les coefficients ont été calculés et ont montré globalement une faible corrélation. L'établissement de l'intervalle de confiance à 95 % a permis d'affirmer que la qualité du modèle final était satisfaisante, celui-ci prédisant de façon très convenable les diamètres moyens des particules du PS dispersées dans le PEO. Le modèle a ensuite été validé, en vérifiant, dans un premier temps que les résultats des expériences n'ayant pas servi à l'identification étaient bien compris dans les intervalles de confiance. L'application d'un test statistique de Fisher-Snedecor a ensuite confirmé que les erreurs résiduelles de validation étaient du même ordre de grandeur que les erreurs résiduelles d'identification.

La deuxième partie décrit l'application d'une analyse multicritère à partir du modèle ainsi élaboré. Celle-ci comporte deux phases :

- La première a consisté à éliminer les solutions ne satisfaisant pas les différents critères fixés. Aucune préférence *a priori* n'a été introduite dans cette étape. La procédure d'optimisation a permis de déterminer la zone de Pareto.
- La seconde phase de l'analyse a permis de faire ressortir la meilleure solution, à partir d'éléments subjectifs donnés par un être humain. Des préférences ont alors été définies suivant la connaissance du procédé. Une technique d'agrégation totale basée sur la théorie de l'utilité multi attribut (MAUT) a permis de proposer un classement des solutions à partir de la définition d'utilités et de poids pour chaque critère. Les outils du génie décisionnel ont ainsi fourni une information supplémentaire et plus approfondie dans l'optimisation multicritère du procédé. L'optimisation multicritère a éliminé ce qu'il ne faut pas faire et l'aide à la décision a proposé une solution considérée comme la meilleure. La solution finale a été donnée en termes de conditions opératoires à utiliser pour produire, par extrusion, des dispersions de PS/PEO présentant les caractéristiques souhaitées par l'industriel.

Ce travail n'est cependant pas une fin en soi et il est clair que plusieurs aspects abordés pourraient encore être améliorés. Ainsi, des études supplémentaires pourraient être menées sur:

- d'une part, la synthèse du stabilisant,
- et, d'autre part, le procédé d'élaboration du polyol renforcé.

Au niveau du stabilisant, les équipes de recherche de la société Dow Benelux continuent de développer des nouvelles techniques d'analyse pour mieux comprendre les relations entre les conditions opératoires de synthèse et la structure de ce composant. Pour renforcer ces études, il serait nécessaire d'explorer de nouvelles voies de synthèses et de modifier la nature de la phase

continue qui, comme cela a été noté dans le chapitre 3, joue un rôle essentiel vis-à-vis de la qualité finale du stabilisant.

Au niveau du procédé, plusieurs modifications peuvent être proposées comme :

1. Une diminution du degré de dilution du stabilisant dans la première cuve d'alimentation. Ceci permettrait de maintenir une concentration plus importante en stabilisant dans la première zone de mélange de l'extrudeuse et donc, de diminuer les risques de coalescence des particules. Cette modification nécessiterait l'utilisation d'une pompe adaptée au transport de fluides plus visqueux.
2. L'utilisation d'un système de régulation du débit à la sortie de l'extrudeuse bivis. Ce dernier serait constitué de deux vannes à ouverture variable placées en parallèle sur la filière. L'ouverture de la première, lorsque la viscosité de la dispersion est trop basse, permettrait une dérivation de la dispersion vers une purge. La deuxième permettrait de diminuer la pression à la filière lorsqu'une viscosité trop élevée serait atteinte. Ce système pourrait permettre de récupérer une dispersion de qualité constante. Par ailleurs, la possibilité de maintenir une perte de charge constante et régulée à la filière permettrait de contrôler le taux de remplissage et par conséquent le temps de séjour de la dispersion dans l'extrudeuse.

Afin de valider l'impact de ces deux modifications sur la qualité des dispersions obtenues, il serait nécessaire de réaliser à nouveau un plan d'expériences pour déterminer les nouvelles valeurs des coefficients du modèle du procédé. Un facteur supplémentaire, le débit total en sortie d'extrudeuse, pourrait être également être introduit dans le plan d'expériences pour quantifier l'impact du taux de remplissage de l'extrudeuse et du temps de séjour sur l'efficacité de dispersion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ajji A. et Utracki L.A. Interphase and compatibilization of polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 36(12), 1574-1585, 1996.

Alhaj-Dibo M., Didier M. et Ragot J. Data reconciliation: A robust approach using a contaminated distribution. *Control Engineering Practice*, 2007.

Barret, K. E. J. Dispersion Polymerization in Organic Media. London, Wiley, 1975.

Bicking F., Fonteix C., Corriou J.-P. et Marc I. Global optimization by artificial life : A new technique using genetic population evolution. *Recherche Opérationnelle/Operations Research*, 28(1), 23-36, 1994.

Bourry B. et Favis B. Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion. *Polymer*, 39(10), 1851-1856, 1998.

Brans J.P. et Mareschal B. Prométhée – Gaia : Une Méthodologie d'Aide à la Décision en Présence de Critères Multiples. Ellipses, Paris, France, 2002.

Brans J.P. et Vincke P. A preference ranking organization method. *Management Science*, 31(6), 647-656, 1985.

Casati E.M. et Herrington R.M. Tailoring the Performance of Molded Flexible Polyurethane Foams for Car Seats. *Journal of Cellular Plastics*, 34(5), 430-466, 1998.

Chesters A.K. The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding. *Chemical Engineering Research and Design*, 69 (A4), 259-70, 1991.

Eckenrode, R.T. Weighting multiple criteria. *Management Science*, 12(3), 180-192, 1965.

Edwards, W. How to use multiattribute utility measurement for social decision-making. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, SMC-7, 326-340, 1977.

Eksteen J.J., Frank S.J. et Reuter M.A. Dynamic structures in variance based data reconciliation adjustments for a chromite smelting furnace. *Minerals Engineering*, 15, 931-943, 2002.

Favis B.D. et Chalifoux J.P. The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing. *Polymer Engineering and Science*, 27(20), 1591-1600, 1987.

Faber R., Li B., Li P. et Wozny G. Data reconciliation for real-time optimization of an industrial coke-oven-gas purification process. *Simulation Modelling Practice and Theory* (14), 1121-1134, 2006.

Fayt R., Jerome R. et Teyssie Ph. Molecular design of multicomponent polymer systems. XII. Direct observation of the location of a block copolymer in low-density polyethylene-polystyrene blends. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 24(1), 25-28, 1986.

Fayt R., Jerome R. et Teyssie Ph. Interface modification in polymer blends. *ACS Symposium Series*, 395 (Multiphase Polymers: Blends Ionomers), 38-66, 1989.

Fisher R.A. Statistical Methods for Research Workers, 14th Ed. Oliver and Boyd, Edinburgh, UK, 1970.

Fonteix C., Massebeuf S., Pla F. et Kiss L. N. Multicriteria optimization of an emulsion polymerization process. *European Journal of Operational Research*, 153(2), 350-359, 2004.

Fonteix C., Bicking F., Perrin E. et Marc I. Haploid and diploid algorithms, a new approach for global optimization: Compared performances. *International Journal of Systems Science*, 26(10), 1919-1933, 1995.

Fortelny I., Cerna Z., Binho J. et Kovar J. Anomalous dependence of the size of droplets of disperse phase on intensity of mixing. *Journal of Applied Polymer Science*. 48(10), 1731-1737, 1993.

Franzheim O., Stephan M., Rische T., Heidmeyer P., Burkhardt U. et Kiani, A. Analysis of morphology development of immiscible blends in a twin screw extruder. *Advances in polymer technology*, 16(1-10), 1, 1997.

Gabrielli W. et von Winterfeldt D. Are importance weights sensitive to the range of alternatives in multiattribute utility measurement? Research report 78-6, University of Southern California, Social Science Research Institute, 1978.

Gennes P.G. Polymers at an Interface; a Simplified View. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27, 189-209, 1987.

Grace H.P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3-6), 225-277, 1982.

Greco S., Matarazzi, B. et Slowinski, R. Rough sets theory for multicriteria decision analysis. *European Journal of Operational Research*, 129(1), 1-47, 2001.

Grizzuti N., Buonocore G. et Iorio G. Viscous Behavior and mixing rules for immiscible model polymer blend. *The society of Rheology*, 44(1), 149-164, 2000.

Gunawan A.Y., Molenaar J. et Van de Ven A.A.F. In-phase and out-of-phase break-up of two immersed liquid threads under influence of surface tension. *European Journal of Mechanics*, 21, 399-412, 2002.

Gunawan A.Y., Molenaar J. et Van de Ven A.A.F. Temporal stability of a viscoelastic immersed thread in a confined region. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 126, 83–92, 2004.

Gunawan A.Y., Molenaar J. et Van de Ven A.A.F. Does shear flow stabilize an immersed thread?. *European Journal of Mechanics*, 24, 379–396, 2004.

Guyot A., Tauer K., Asua J.M., Van Es S. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. *Acta Polymerica*, 50, 57-66, 1999.

Guyot, A. Recent Advances and Challenges in the Synthesis of Polymer Colloids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 153, 11-21, 1999.

Harris D.C. Quantative Chemical Analysis, 5th Edition, 1999.

Ho J., Govaert L. et Utz M. Plastic Deformation of Glassy Polymers: Correlation between Shear Activation Volume and Entanglement Density. *Macromolecules*, 36 (19), 7398-7404, 2003.

Huang C.C. et Chang F.C. Reactive compatibilization of polymer blends of poly(butylene terephthalate) and polyamide 6,6: 2. Morphological and mechanical properties. *Polymer*, 38 (17), 4287-4293, 1997.

Jeon H.K. et Kim J.K. Morphological development with time for immiscible polymer blends with an in situ compatibilizer under controlled shear conditions. *Polymer*, 39 (25), 6227-6234, 1998.

Jo W.H., Park C.D. et Lee M.S. Preparation of functionalized polystyrene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6. *Polymer*, 37 (9), 1709-1714, 1996.

Jordhamo G.M., Manson J.A., Sperling L.H. Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. *Polymer Engineering Science* 26, 517, 1986.

Kaushiva B.D. et Dounis D.V. Influences of Copolymer Polyol on Structural and Viscoelastic Properties in Molded Flexible Polyurethane Foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(4), 766 - 786, 2000.

Lee J.K. et Han C.D. Evolution of polymer blends morphology during compounding in a twin-screw extruder. *Polymer*, 41(5), 1799-1815, 2000.

Li L., Chen L., Bruin P. et Winnik M.A. Morphology evolution and location of ethylene-propylene copolymer in annealed polyethylene/polypropylene blends. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 35 (6), 979-991, 1997.

Lim S. et White J.L. Development of phase morphology of a polyethylene-polyamide 6 blend in a modular co-rotating twin screw extruder. *International. Polymer. Processing*. 8(2), 119-28, 1993.

Machado A.V., Covas J.A. et Van Duin, M. Evolution of morphology and chemical conversion along the screw in a corotating twin-screw extruder. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(1), 135–141, 1999.

Massebeuf, S. Optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation et de copolymérisation en émulsion. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2000.

Meller M., Luciani A. et Manson J.A.E. Mixing homologous high viscosity ratio polymer blends in converging flow. *International Polymer Processing*, 14(3), 221-227, 1999.

Napper, D.H. Steric Stabilization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58(2), 390-407, 1977.

Napper, D.H. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. London, Academic Press, 1983.

Nobelen M., Hoppe S., Fonteix C., Pla F., Dupire M. et Jacques B. Modeling of the rheological behavior of polyethylene/supercritical CO₂ solutions. *Chemical Engineering Science*, 61, 5334-5345, 2006.

Noolandi J. et Hong, K.M. Interfacial properties of immiscible homopolymer blends in the presence of block copolymers. *Macromolecules*, 15(2), 482-492, 1982.

Noolandi J. et Hong K.M. Effect of block copolymers at a demixed homopolymer interface. *Macromolecules*, 17(8), 1531-1537, 1984.

Oshinski A.J., Keskkula, H. et Paul, D.R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 2. Nylon-6,6. *Polymer*, 33 (2), 284-93, 1992.

Pareto V. Cours d'Économie Politique. Rouge, Lausanne, Suisse, 1896.

Peacock S.J., Richardson J.R.J., Carter R. et Edward D. Priority setting in health care using multi-attribute utility theory and programme budgeting and marginal analysis (PBMA). *Social Science & Medicine*, 64, 897-910, 2007.

Plochocki A., Dagli S. et Andrews R. The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: Effects of industrial mixing processes and of coalescence. *Polymer Engineering and Science*, 30(12), 741-752, 1990.

Potente H. et Bastian M. Calculating Morphology Development of Polymer Blends in Extruders on the Basis of Results of Boundary and Finite Element Simulations Using the Sigma Simulation Software. *Polymer Engineering and Science*, 40(3), 727-737, 2000.

Princin H.M. Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions: Elastic Properties and Yield Stress of a Cylindrical Model System. *Journal of Colloid and Interface Science*, 91(1), 160-175, 1982.

- Princin H.M.** Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions: Experimental Study of the Yield Stress and Wall Effects for Concentrated Oil-in-Water Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 105(1), 150-171, 1984.
- Princin H.M. et Kiss A.D.** Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions: Static Shear Modulus. *Journal of Colloid and Interface Science*, 112(2), 427-437, 1985.
- Princin H. M. et Kiss A. D.** Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions: An Experimental Study of the Shear Viscosity And Yield Stress of Concentrated Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 128(1), 176-187, 1988.
- Ragot J. et Maquin D.** Reformulation of data reconciliation problem with unknown-but-bounded errors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (6), 1530-1536, 2004.
- Raju K.S. et Pillai C.R.S.** Multicriterion decision making in performance evaluation of an irrigation system. *European Journal of Operational Research*, 112(3), 479-488, 1999.
- Landgard R.A., Jakusbowski J.J. et Williams D.A.** The dispersion of polymers in Voranol polyols. *Rapport confidentiel DOW*, Juillet 2007.
- Landgard R.A., Peters R.G. et Bart T.B.** Mechanical dispersion of polyethylene in Voranol to produce a new copolymer polyol. *Rapport confidentiel DOW*, Janvier 2000.
- Landgard R.A., Peters R.G. et Kirchhoff R.A.** Development of new stabilizers for use in mechanical dispersion of polyethylene in polyether polyol. *Rapport confidentiel DOW*, Février 2000.
- Rauwendaal, C.** Dispersed solids melting theory. *SPE Antec*, 51, 2232-2237, 1993.
- Rauwendaal, C.** Comparison of two melting models. *Advances in Polymer Technology*, 15(2), 135-144, 1996.
- Rauwendaal C.** Polymer extrusion. Hanser munich, 1986.
- Roland C.M. et Bohm G.G.A.** Shear-induced coalescence in two-phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 22 (1) ,79-93, 1984.
- Roy B.** Électre III : Algorithme de surclassement basé sur une représentation floue des préférences en présence de critères multiples. *Cahiers du CERO*, 20 (1), 43-24, 1978.
- Roy B. et Bouyssou D.** Aide Multicritère à la Décision : Méthodes et Cas. Economica, Paris, France, 1993.
- Saaty T.L.** Rank from comparisons and from ratings in the analytic hierarchy/network process. *European Journal of Operational Research*, 168(2), 557-570, 2006

Salvador B. Experimental Study and Modeling of the Seeded Continuous Dispersion Copolymerization of the Styrene/Acrylonitrile System in Polyol Medium. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2004.

Scott C.E. et Macosko C.W. Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending. *Polymer Bulletin*, 26(3), 341-348, 1991.

Serpe G., Jarrin J. et Dawans F. Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends. *Polymer Engineering and Science* 30(9), 553-565, 1990.

Shar J.A., Obey T.M. et Cosgrove T. Adsorption studies of polyethers Part 1. Adsorption onto hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 136, 21-33, 1997.

Schneider A. et Wolf B.A. Specific features of the interfacial tension in the case of phase separated solutions of random copolymers. *Polymer*, 41, 4089-4097, 2000.

Snedecor, G. W. et Cochran, W. G. Statistical Methods, 8th Ed. Iowa State University Press, Ames, USA, 1989.

Sun Y.J., Hu G.H., Lambla M. et Kotlar H.K. In situ compatibilization of Polypropylene and Poly(butylene Terephthalate) by one step Reactive Extrusion. *Polymer*, 37(18), 4119-4127, 1996.

Sundararaj U. et Macosko C. W. Drop break-up and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. *Macromolecules*, 28(8), 2647-2657, 1995.

Sundararaj U., Macosko C. et Rolando R. Morphology development in polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 32(24), 1814-1823, 1992.

Thibault J., Lanouette R., Fonteix C. et Kiss L.N. Multicriteria optimization of a high yield pulping process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(5), 897-902, 2002.

Thibault J., Taylor D., Yanofsky C., Lanouette R., Fonteix C. et Zaras K. MultiCriteria optimization of a high yield pulping process with rough sets. *Chemical Engineering Science*, 58(1), 203-213, 2003.

Todd D. B. Mixing in starved twin screw extruders. *Chemical Engineering Progress* 71(2), 81-82, 1975.

Todd D.B. Residence time Distribution in twin-screw extruders. *Polymer Engineering and Science* 15(6), 437-443, 1975.

Todd D.B. Melting of plastics in kneading blocks. *International Polymer Processing*, 8(2), 113-118, 1993.

Todd D. B. Mixing technology key to reactive extrusion. *Modern plastics international*, 24, 55-58, 1994.

Utracki L.A. et Shi Z.H. Development of polymer blends morphology during compounding in a twin screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence – A Review. *Polymer Engineering and Science*, 32(24), 1824-1833, 1992.

Vergnes B. et Chapet M. Procédés d'extrusion bivis. *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3653, 2001.

Wadsworth H.M. Handbook of Statistical Methods. McGraw-Hill, New York, USA, 1990.

Walter E. et Pronzato L. Identification de Modèles Paramétriques à Partir de Données Expérimentales. Masson, Paris, France, 1994.

Wu S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. *Polymer Engineering and Science*, 27(5), 335-343, 1987.

Chen X., Xu J. et Guo B.H. Development of Dispersed Phase Size and Its Dependence on Processing Parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3201-3211, 2006.

Yager R.R. On ordered weighted averaging aggregation operators in multicriteria decision making. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, 18(1), 183-190, 1988.

Yang K., Lee S.H. et Oh J.M. Effects of viscosity ratio and compatibilizer on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polymer Engineering and Science*, 39(9), 1667-1677, 1999.

2

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Françoise FENOUILLOT-RIMLINGER, Maître de Conférences, INSA de Lyon,
Villeurbanne**

Monsieur Hanno VAN DER WAL, Professeur, DOW Benelux N.V. the Netherlands

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur KANAAN Georges

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Conception, modélisation et optimisation d'un procédé continu d'élaboration d'une
dispersion stabilisée de particules de polystyrène dans un polyéther polyol"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 15 octobre 2007

Le Président de l'LN.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

