



HAL
open science

**MISE EN ŒUVRE REACTIVE DES
POLYMERES :ETUDE ET MODELISATION DE LA
DISPERSION EN MELANGEUR INTERNE D'UN
LIQUIDE PEU VISQUEUX DANS UN POLYMERE
FONDU**

Laurent Adragna

► **To cite this version:**

Laurent Adragna. MISE EN ŒUVRE REACTIVE DES POLYMERES :ETUDE ET MODELISATION DE LA DISPERSION EN MELANGEUR INTERNE D'UN LIQUIDE PEU VISQUEUX DANS UN POLYMERE FONDU. Génie des procédés. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. NNT: . tel-00125596

HAL Id: tel-00125596

<https://theses.hal.science/tel-00125596>

Submitted on 22 Jan 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1
Ecole doctorale de chimie

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

Spécialité : Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement le 15 décembre 2006

par

Laurent ADRAGNA
Ingénieur CPE Lyon

***MISE EN ŒUVRE REACTIVE DES POLYMERES :
ETUDE ET MODELISATION DE LA DISPERSION EN
MELANGEUR INTERNE D'UN LIQUIDE PEU
VISQUEUX DANS UN POLYMERE FONDU***

Directeur de thèse : M. C. JALLUT

JURY :

M. J. GUILLET
M. C. GOURDON
M. R. MULLER
M. C. JALLUT
M. P. CASSAGNAU
M. J.F. ESTUR
M. A. MICHEL
Mme. F. COUENNE

Président
Rapporteur
Rapporteur

Invité
Invitée

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur R. GARRONE

M. le Professeur G. ANNAT

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Remerciements

Ce travail a d'une part été réalisé dans le cadre d'un contrat Bourse Docteur Ingénieur (BDI) entre le CNRS et la société Rhodia au sein du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP). Par ailleurs cette thèse a été effectuée au sein du Contrat Programme Recherche du CNRS (CPR) sur la mise en œuvre réactive des polymères. Les réunions semestrielles m'ont permis de rencontrer différents industriels et universitaires qui trouveront ici mes remerciements pour l'intérêt porté à mes travaux ainsi que pour leurs conseils.

Je remercie la société RHODIA et le CNRS pour leur soutien financier et je suis particulièrement reconnaissant de l'intérêt porté par M. Estur qui a suivi ces travaux lors de réunions semestrielles.

Je suis particulièrement heureux d'avoir travaillé avec Christian Jallut, Philippe Cassagnau et Françoise Couenne. Je les remercie sincèrement d'avoir guidé mon travail et de m'avoir aidé à mener cette thèse à son terme. Leur gentillesse et leur accessibilité ont permis d'instaurer des rapports amicaux au fil des mois. Leurs compétences scientifiques m'ont bien entendu été d'un grand secours.

Je suis très sensible à l'honneur que me font MM. Muller et Gourdon d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Que MM. Guillet et Michel soient également remerciés pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Enfin, je n'oublie évidemment pas les membres du LAGEP (doctorants et permanents) qui m'ont permis de rendre ces trois années agréables et dont je ne fait pas la liste par peur d'en oublier : ils se reconnaîtront !

Enfin, une ligne spéciale pour mon épouse avec qui je viens de m'unir et qui m'a accompagné et soutenu à sa manière durant tous ces mois.

A mon père . . .

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	9
I. BIBLIOGRAPHIE	15
INTRODUCTION	17
1. ASPECT QUALITATIF DU MELANGE : APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE	17
1.1 Macromélange et micromélange dans les systèmes miscibles	18
1.2 Mécanismes de macromélange	19
1.2.1 Mélange turbulent	19
1.2.2 Mélange laminaire	20
1.2.3 Mélange chaotique	20
1.2.4 Mélange dispersif et distributif	21
1.3 Mécanisme de micromélange : la diffusion	22
1.4 Cas des fluides non miscibles	25
1.4.1 Le nombre de capillarité	25
1.4.2 Le mécanisme d'inversion de phase lors de la fusion de deux polymères	25
2. LES MELANGEURS INTERNES	26
2.1 Description générale	26
2.2 La géométrie des rotors	28
3. ETUDE QUALITATIVE DU PHENOMENE DE MELANGE EN MELANGEUR INTERNE	32
3.1 Mélange Polymère / Polymère ou Polymère / Pigments	32
3.2 Mélange polymère/liquide plastifiant	39
3.3 Mélange réactif	40
4. APPROCHE QUANTITATIVE DETAILLEE DU PHENOMENE DE MELANGE EN MELANGEUR INTERNE :	
MODELISATION	42
4.1 Modélisation à partir d'une représentation simplifiée de la géométrie du mélangeur	42
4.2. Mélangeur interne et simulation numérique	54
CONCLUSION	60
II. ETUDE EXPERIMENTALE	61
INTRODUCTION	63
1. COURBES EXPERIMENTALES TYPES	64
1-1 Evolution du couple	64
1.2 Evolution de la température	65
2. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES	67
2.1 Paramètres expérimentaux étudiés	67
2.2 Influence de la concentration en plastifiant	68
2.2.1 Sur le processus de mélange	68
2.2.2 Sur la viscosité finale	71
2.3 Influence de la vitesse des rotors sur le processus de mélange	72
2.4 Influence de la température de consigne	74
3. COLORATION DU PLASTIFIANT : VISUALISATION DU PROCESSUS DE MELANGE	75
CONCLUSION	78
III. MODELISATION DU PROCESSUS DE MELANGE EN MELANGEUR INTERNE	79
INTRODUCTION	81
1. MISE EN PLACE DU MODELE : CONCEPTION D'UN SCHEMA D'ECOULEMENT SIMPLIFIE	81
2. MISE EN EQUATION DU MODELE	83
2.1 Bilan de matière	83
2.1.1 Sur le RPAC1	84
2.1.2 Sur le RPAC2	84
2.1.3 Dans l'entrefer	85
2.2 Bilan de quantité de mouvement	85

2.3. Bilan d'énergie	87
2.3.1 Dans le RPAC1	87
2.3.2 Dans le RPAC2	89
2.3.3 Dans l'entrefer	90
2.4 Conditions initiales	91
2.4.1 Sur la concentration	91
2.4.2 Sur la vitesse	92
2.4.3 Sur la température	95
2.5 Conditions limites dans l'entrefer	95
2.5.1 Sur la concentration	95
2.5.2 Sur la vitesse	96
2.5.3 Sur la température	96
2.6 Résolution numérique des équations du modèle	96
2.6.1 Méthode numérique pour la modélisation	96
2.6.2 Difficultés de résolution numérique	97
3. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE	100
3.1 Grandeurs géométriques	101
3.1.1 Rayon r_c	101
3.1.2 Longueur L	101
3.1.3 Rayon r_i	101
3.1.4 Rayon r_c	102
3.1.5 Surface A_s	102
3.1.6 Volume V	102
3.1.7 Volume V_c	103
3.2 Propriétés physiques	103
3.2.1 Modèle de viscosité	103
3.2.2 L'énergie d'activation E_p	109
3.2.3 Coefficient de diffusion	110
3.2.4 La masse volumique ρ	112
3.2.5 La capacité calorifique C_p	112
3.2.6 La conductivité thermique k	113
3.3 Les paramètres ajustables	114
3.3.1 Le débit volumique q caractérisant l'efficacité du mélange distributif	114
3.3.2 Le coefficient global d'échange de chaleur U	114
3.4 Les entrées du modèle	115
3.4.1 La vitesse des rotors	115
3.4.2 Le pourcentage de plastifiant et les conditions initiales	115
3.5 Les sorties du modèle	116
3.5.1 Le couple	116
3.5.2 Les autres sorties du modèle	116
3.6 Schématisation du modèle	117
CONCLUSION	117
IV. ANALYSE ET VALIDATION DU MODELE	119
INTRODUCTION	121
1. RESULTATS DE LA MODELISATION : COURBES TYPES	121
1.1 Evolution de la fraction volumique de plastifiant	121
1.2 Evolution des profils de vitesse	123
1.3 Evolution de la température	124
1.4 Evolution des profils de viscosité	125
2. ETUDE DE SENSIBILITE PARAMETRIQUE	127
2.1 Rappel des paramètres du modèle	127
2.1.1 Paramètres fixes	128
2.1.2 Paramètres variables	128
2.2 Résultat de la modélisation pour le système PC/ ϵ -CL	129
2.3 Comportement du modèle et étude de sensibilité	130
2.3.1 Sur le couple	133
2.3.2 Sur les profils de vitesse	137
2.3.3 Sur les fractions volumiques	142
2.3.4 Sur les profils de température	145
2.3.5 Sur les profils de viscosité	150
2.3.6 Sensibilité aux conditions initiales	154
2.3.7 Conclusion sur l'étude de sensibilité	159

3. CONFRONTATION MODELE-EXPERIENCE POUR LES DEUX SYSTEMES ETUDIES	160
3.1 Système ϵ -CL/PC	160
3.2 Système PA6.6/BBSA	164
3.3 Représentation de la température.....	166
CONCLUSION.....	168
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	169
ANNEXES	173
A. LA THEORIE DU VOLUME LIBRE	175
B. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	183
B.1 Système ϵ -CL/PC à 200°C de consigne.....	183
B.1.1 PC Pur.....	183
B.1.2 Concentration en ϵ -CL : 5% et à 50 tours/min	183
B.1.3 Concentration en ϵ -CL : 7.5% et à 50 tours/min	184
B.1.4 Concentration en ϵ -CL : 10 % et à 50 tours/min	184
B.1.5 Concentration en ϵ -CL : 12.5 % et à 50 tours/min	185
B.1.6 Concentration en ϵ -CL : 20 % et à 100 tours/min	185
B.1.7 Conclusion	186
B.2 Système BBSA/PA6.6 à une vitesse de 50 tours/min	186
B.2.1 Concentration en BBSA : 5 %, Température de consigne : 230°	186
B.2.2 Concentration en BBSA : 5 %,	187
B.2.3 Concentration en BBSA : 7.5 %, Température de consigne : 230°C	187
B.2.4 Concentration en BBSA : 12.5 %,.....	188
B.2.5 Concentration en BBSA : 15 %, Température de consigne : 230°C	188
B.2.6 Conclusion	189
NOMENCLATURE.....	191
ABREVIATIONS.....	193
LETTRES ROMAINES	194
LETTRES GRECQUES	197
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	199

Introduction générale

La compréhension des phénomènes de mélange est une discipline scientifique qui s'est développée récemment. Dans l'industrie chimique et plus particulièrement dans l'activité de mise en œuvre des polymères, les mélangeurs internes sont fréquemment utilisés car ils permettent d'analyser ces phénomènes à petite échelle. En effet, leur capacité de quelques dizaines de grammes en fait un appareillage très apprécié pour toute étude préalable à l'extrusion qui reste le procédé type de mise en œuvre des polymères. Composé de deux rotors tournant en sens contra-rotatif et d'un système de régulation thermique, le mélangeur interne est un appareil instrumenté de manière à pouvoir mesurer le couple induit par la matière sur les pales en rotation ainsi que la température. Ces données permettent de connaître le comportement rhéologique du matériau étudié, mais peuvent également éclairer l'utilisateur sur les phénomènes de mélange entre deux ou plusieurs composés en vue d'un passage ultérieur en extrusion.

L'extrudeuse est un appareil de mise en œuvre mais est également devenue un réacteur chimique à part entière : il est maintenant courant d'y effectuer des réactions de polymérisation ; c'est le procédé continu d'extrusion réactive. Dans le cas de l'homopolymérisation, un seul polymère est synthétisé à l'intérieur de l'extrudeuse. En revanche, dans les cas de la copolymérisation, il est nécessaire d'introduire un monomère en aval de l'introduction du polymère, afin que ceux-ci puissent se mélanger et donner le produit final désiré. Nous voyons là tout l'intérêt d'étudier ce phénomène de mélange entre un fluide de très faible viscosité et un polymère fondu de très haute viscosité. Cette étude, comme de nombreuses autres, peut avoir lieu au préalable dans un mélangeur interne.

Objectif de la thèse

L'objectif ultime du travail est de modéliser les phénomènes de mélange entre deux fluides de viscosités très différentes en mélangeur interne en vue d'un passage à l'extrusion.

Un précédent modèle dynamique (Choulak, 2005) a permis de représenter les évolutions de différentes grandeurs au sein d'une extrudeuse dans le cas de l'homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone (température, pression, taux de remplissage...). L'idée principale est d'étendre ce modèle dans le cas de la copolymérisation en extrusion réactive. Pour cela, un modèle préalable en mélangeur interne était nécessaire pour comprendre les phénomènes de mélange entre un polymère fondu et un monomère jouant le rôle de plastifiant ; c'est le modèle dynamique que nous proposons ici. La synthèse de ces

deux travaux de recherche permettra de construire un modèle dynamique complet de synthèse de copolymères en extrusion réactive.

Cette thèse se situe dans le cadre d'un Contrat Programme Recherche (CPR) sur la mise en œuvre réactive des polymères. Ce CPR regroupe différents acteurs : le CNRS, ARKEMA, RHODIA ainsi que plusieurs laboratoires universitaires français situés à Montpellier, Paris, Strasbourg et Lyon. Plusieurs thèses ont été menées grâce à cette collaboration dont celle que nous présentons ici et qui a regroupé la société RHODIA avec le LAGEP (Laboratoire d'Automatique et de GENie des Procédés, UMR CNRS 5007). Nous avons également bénéficié étroitement de l'expérience et du matériel du LMPB (Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomatériaux, UMR CNRS 5627).

Organisation du mémoire

Le chapitre I de ce manuscrit présente, dans un premier temps, des généralités sur la notion de mélange et sur les mélangeurs internes. Puis dans un deuxième temps une synthèse sur les études de mélange dans ce type d'appareil est proposée. Tout d'abord d'un point de vue qualitatif à travers des expériences de traçage, de visualisation ou de caractérisation du mélange obtenu. Deux approches de modélisation sont ensuite présentées : la première se basant sur la représentation simplifiée du mélangeur interne et la seconde faisant appel à la simulation numérique.

Le chapitre II regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux. Deux systèmes différents ont été utilisés pour étudier ce phénomène de mélange entre deux fluides de viscosités très différentes :

- ✓ Le mélange polycarbonate/ ϵ -caprolactone ;
- ✓ Le mélange polyamide 6.6/N-butylbenzenesulfonamide.

Le premier système a été choisi dans un souci de continuité avec la précédente thèse (Choulak, 2005), qui traitait de l'homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone. Quant au second, il a été proposé par la société RHODIA, qui produit le polyamide 6.6.

Différentes conditions opératoires ont été testées (concentration en plastifiant, vitesse des rotors, température de consigne) sur les deux mélanges. Des expériences de traçage ont

également été menées dans le but de visualiser l'opération de mélange dans le mélangeur interne.

Le chapitre III détaille le modèle que nous avons construit en s'articulant autour de trois axes :

- ✓ La schématisation du modèle ;
- ✓ La mise en place des équations de bilans (matière, quantité de mouvement et énergie) ;
- ✓ L'évaluation des paramètres du modèle.

Enfin, le chapitre IV analyse les résultats des simulations. Ce travail comporte trois principales parties :

- ✓ Une étude des grandeurs physiques modélisées ;
- ✓ Une étude de sensibilité paramétrique permettant de visualiser le degré d'influence de chaque paramètre sur les simulations ;
- ✓ Une confrontation entre les résultats du modèle et les courbes expérimentales donnant l'évolution du couple en fonction du temps.

Nous terminerons alors la présentation de ces travaux par une conclusion générale et les perspectives qu'offre cette étude.

I. Bibliographie

Introduction

L'élaboration et la mise en œuvre des matériaux polymères requièrent avant tout une bonne connaissance du comportement rhéologique du polymère utilisé. Ce comportement dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont la température, le cisaillement et la formulation. Pour déterminer l'influence de ces facteurs, les mélangeurs internes sont communément utilisés en appui de la rhéométrie. Mais ces appareils permettent également la compréhension des phénomènes de mélange qui peuvent être de différentes natures : mélanges entre deux polymères, entre un polymère et un additif liquide, entre un polymère et des pigments type noir de carbone...

Ce chapitre s'articule autour de trois axes. Tout d'abord, nous procéderons à une introduction sur les principales notions fondamentales caractérisant le processus de mélange et à une description générale des mélangeurs internes. Ces notions seront alors reprises dans la description des études qualitatives qui ont été menées dans les mélangeurs internes. Ces études se basent essentiellement sur l'observation du comportement rhéologique des entités présentes dans le mélangeur. Enfin, nous aborderons une synthèse bibliographique sur les principaux modèles qui ont été développés dans les mélangeurs internes.

1. Aspect qualitatif du mélange : approche phénoménologique

La vision du processus de mélange en industrie chimique a subi de profonds changements. Durant des années, le mélange était vu comme une opération unitaire facile de conception et d'exploitation. Cependant, les récents progrès en mécanique des fluides, avec l'apparition des simulations numériques des écoulements tridimensionnels et la prise en compte des propriétés rhéologiques ont permis une nette amélioration de la conception des mélangeurs. Le mélange est donc devenu un domaine d'étude à part entière.

Il est fréquent de définir la notion de mélange comme une réduction de l'inhomogénéité d'une composition. Dans les procédés mettant en œuvre des polymères, cette étape est primordiale car aussi bien les propriétés physico-chimiques que mécaniques du produit obtenu sont fortement dépendantes du degré d'uniformité de la composition.

Le type de mélange peut différer selon les systèmes étudiés : il peut être solide-solide, solide-liquide ou liquide-liquide suivant que le polymère est fondu ou non et suivant la nature

du composé que l'on ajoute (pigment, liquide plastifiant ou polymère). Nous allons avant tout rappeler les définitions de quelques notions fondamentales dans le domaine du mélange pour les systèmes miscibles et non miscibles.

1.1 Macromélange et micromélange dans les systèmes miscibles

Il est possible de voir le phénomène de mélange entre plusieurs corps selon deux échelles :

- ✓ La première est de considérer l'état du mélange au niveau moléculaire, où les molécules bougent et s'entrechoquent librement : c'est le micromélange (notion étroitement liée au phénomène de diffusion que nous développerons plus tard) ;
- ✓ L'autre cas est de considérer un état de mélange à l'échelle de l'opération (extrudeuse, réacteur chimique). L'échelle étant macroscopique, on parlera de macromélange.

Les Distributions de Temps de Séjour ou DTS permettent d'obtenir des intervalles de temps pendant lesquels les divers éléments du fluide séjournent dans le système : elles sont liées au macromélange. En revanche, les DTS ne peuvent pas donner d'informations relatives au micromélange, qui concerne le processus intime du mélange au sein du système. A cette échelle peuvent subsister des agrégats non mélangés créant des hétérogénéités locales : c'est la ségrégation, schématisée par la figure I-1 :

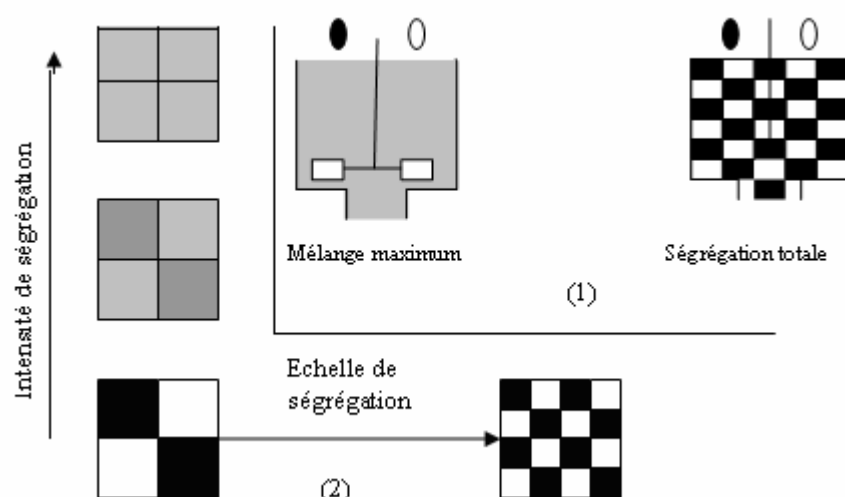


Figure I-1 :
(1) Les deux états extrêmes du micromélange d'un fluide
(2) Caractérisation de la ségrégation : échelle et intensité de ségrégation
(Trambouze (2002))

La texture fine d'un fluide dépend donc de l'état de ségrégation. On peut imaginer qu'un fluide totalement ségrégué est composé de groupes de particules, les agrégats, qui gardent leur identité et ne se mélangent pas entre eux lors des opérations de macromélange. Un tel fluide est appelé macrofluide. A l'autre extrême, un fluide parfaitement micromélangé, aussi appelé microfluide, est constitué de molécules individuelles, libres de se déplacer les unes par rapport aux autres.

1.2 Mécanismes de macromélange

1.2.1 Mélange turbulent

Le mélange turbulent, dont nous avons un exemple visuel en figure I-2, repose sur un très fort cisaillement, ce qui le limite aux fluides peu visqueux. En régime turbulent, les agrégats de taille plus ou moins importantes, animés d'un mouvement tourbillonnaire, s'érodent au contact du fluide avoisinant, s'amenuisent, disparaissent puis se reforment. On définit alors le parcours de mélange comme la distance que peut parcourir un tel agrégat avant de perdre son individualité.

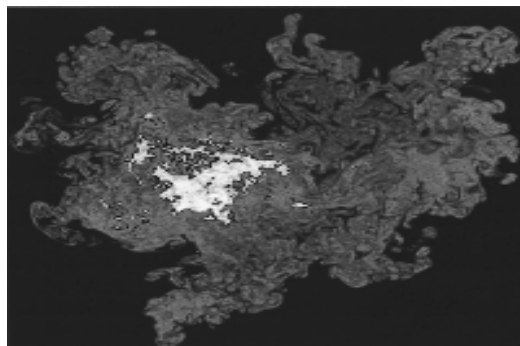


Figure I-2 : Exemple de mélange turbulent (Catrakis et Bond (2000))

La théorie de Kolmogorov (1941, 1942) a permis une meilleure compréhension de la notion de turbulence. Elle repose sur une vision « statistique » de la turbulence. D'après cette théorie, les tourbillons dans l'écoulement ont une taille comprise entre deux tailles limites :

- ✓ La plus grande échelle de l'écoulement imposée par la géométrie (diamètre d'un cylindre par exemple) ;
- ✓ La plus petite échelle de l'écoulement imposée par la viscosité du fluide.

Cette échelle est appelée échelle de Kolmogorov ou échelle de dissipation visqueuse. La théorie de la « cascade » énergétique prédit que les tourbillons reçoivent de l'énergie des

échelles plus grandes qu'eux, et la transmettent ensuite aux échelles plus petites, et ainsi de suite jusqu'à la plus petite échelle présente dans l'écoulement. On parle de production d'énergie lorsque les grosses structures sont générées et de dissipation d'énergie lorsque les tourbillons disparaissent complètement. Lorsque la production d'énergie est égale à la dissipation d'énergie, on parle de turbulence « en équilibre ».

1.2.2 Mélange laminaire

Dans le mélange laminaire, les agrégats sont étirés, enroulés, repliés, puis à nouveau étirés... Cette succession de mécanismes de mélange est communément appelée « transformation du boulanger » en analogie avec le pétrissage de la pâte à pain (figure I-3).

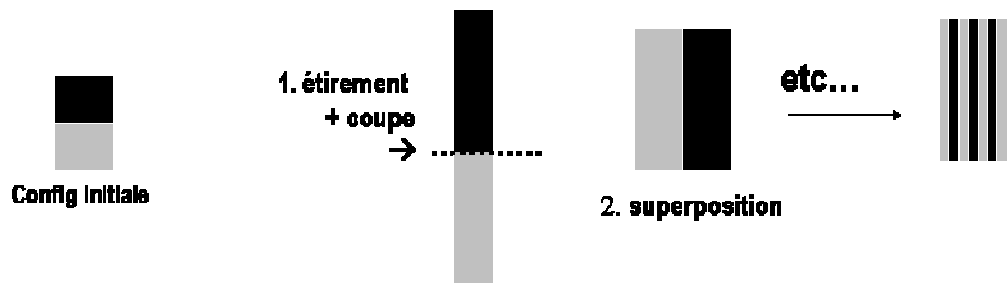


Figure I-3: Expérience du boulanger

La transformation du « fer à cheval » consiste en la même succession de mécanismes à la différence qu'au lieu de couper, un repliement s'effectue. On aboutit à une structure « marbrée », avec une « épaisseur de striation » entre deux couches successives.

1.2.3 Mélange chaotique

Ce mécanisme de mélange peut se décrire schématiquement de la façon suivante : on constate que dans certains champs de vitesse deux particules fluides initialement voisines suivent des trajectoires divergentes qui les amènent à « oublier » leur position initiale. Ceci produit une apparence de « chaos » car les particules, au bout d'un certain temps, peuvent se retrouver n'importe où dans une certaine région de l'espace : il s'agit bien d'un processus de mélange qui n'est pas directement lié à une dissipation d'énergie.

Les travaux d'Aref (1984) ont permis l'émergence de toutes les études dans le domaine du mélange chaotique. Il a été le premier à établir le lien entre la faculté des systèmes dynamiques à produire des trajectoires chaotiques et l'utilisation de cette propriété

pour le mélange des fluides. Presque dans le même temps, Ottino (1989) a relié les propriétés d'étirement et de repliement des filaments de fluides à la notion de mélange chaotique.

1.2.4 Mélange dispersif et distributif

Un mélange efficace doit accomplir deux étapes schématisées par la figure I-4 :

- ✓ La subdivision des matières présentes effectuée par le mélange dispersif ;
- ✓ La distribution des matières subdivisées : c'est le mélange distributif.

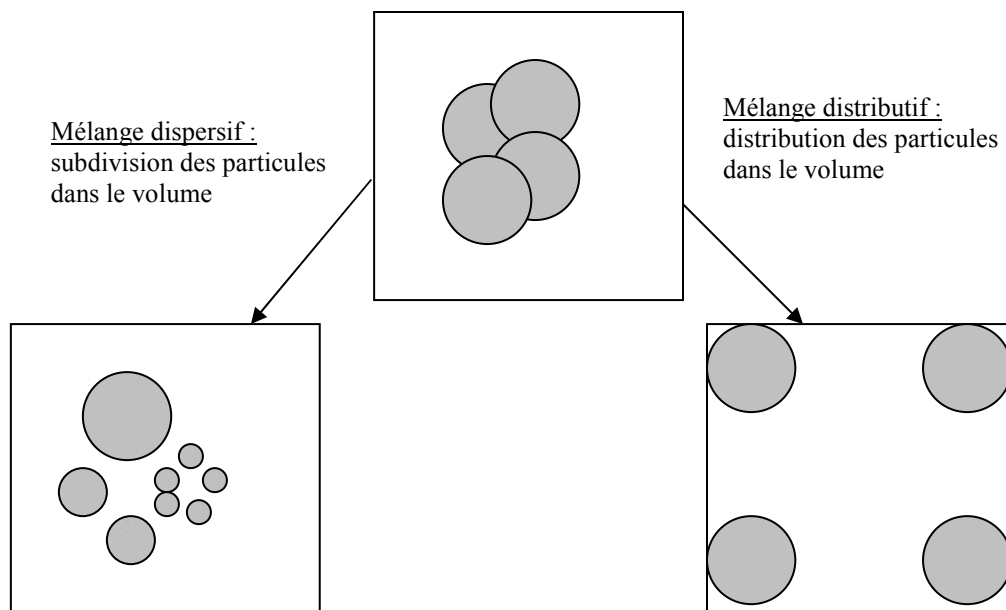


Figure I-4 : Schématisation des mélanges dispersifs et distributifs

Le mélange dispersif casse les agglomérats liquides ou solides de la phase dispersée en particules plus petites. Pour augmenter l'efficacité de ce type de mélange, il faut appliquer une contrainte de cisaillement conséquente. Les auteurs ayant travaillé sur la simulation en mélangeur interne (Cheng et Manas-Zloczower (1989a), Wang et Manas-Zloczower (2001)) ont utilisé le nombre d'écoulement α pour caractériser le type d'écoulement :

$$\alpha = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma} + \Psi} \quad \text{Eq. I-1}$$

$\dot{\gamma}$: Tenseur du taux de cisaillement

Ψ : Tenseur de vorticité

Ce nombre peut varier de 0 pour un écoulement rotationnel pur à 1 pour un écoulement élongationnel pur. La valeur 0.5 traduit un écoulement de cisaillement simple. Afin d'avoir un mélange dispersif optimal, il est nécessaire de se rapprocher le plus possible de l'unité. Dans les mélangeurs internes, la zone où les taux de cisaillement sont les plus élevés se situe entre les pales du rotor et la paroi du mélangeur, c'est-à-dire dans l'entrefer.

Le mélange distributif permet une homogénéisation des différentes phases en présence. Pour générer un mélange distributif efficace, il faut donc appliquer une déformation aussi importante que possible. Dans le cas de l'extrusion ou du mélangeur interne, c'est l'action des rotors qui assure cette déformation.

1.3 Mécanisme de micromélange : la diffusion

La diffusion est le mécanisme capable d'assurer le mélange à l'échelle moléculaire. C'est un phénomène assez complexe qui doit se définir par rapport à l'expression d'une densité de flux molaire F et d'une vitesse u . La diffusion doit être vue comme un phénomène local conduisant *in fine* à l'uniformisation des compositions. La figure I-5 distingue le mouvement purement convectif du transfert par diffusion.

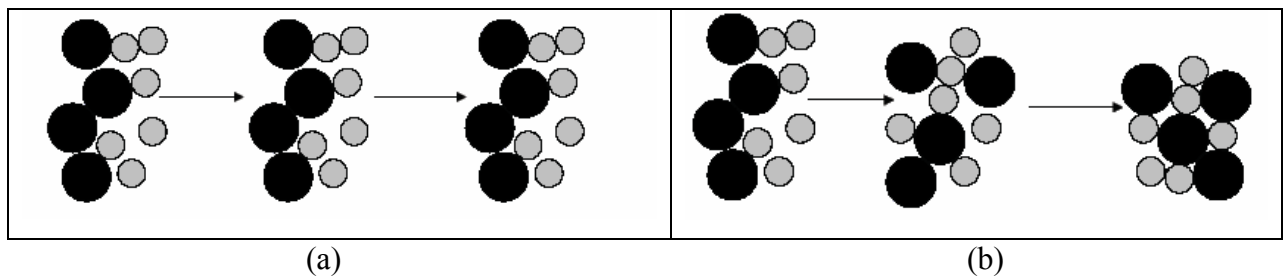


Figure I-5 :
(a) Mouvement d'ensemble convectif sans diffusion
(b) Schématisation du processus local de diffusion

Sans diffusion, toutes les molécules ont la même vitesse u . La densité de flux s'écrit alors :

$$F_i = c_i \cdot u \quad \text{Eq. I-2}$$

c_i étant la concentration de l'espèce i .

La vitesse de diffusion, elle, doit se déterminer comme une vitesse relative par rapport au mouvement moyen de vitesse \bar{u} (figure I-6).

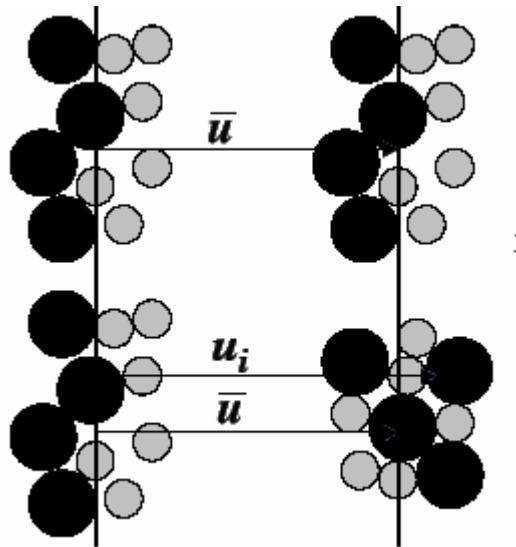


Figure I-6 : Définition des vitesses de diffusion

On peut définir la vitesse moyenne volumique comme étant la contribution de la vitesse de chaque composé dans le système :

$$\bar{u} = \sum_i \Phi_i u_i \quad \text{Eq. I-3}$$

Φ_i étant la fraction volumique du composé i . La densité de flux molaire par rapport à la vitesse moyenne volumique, peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} F_i &= c_i u_i = c_i \bar{u} + c_i (u_i - \bar{u}) \\ F_i &= c_i u_i = c_i \bar{u} + J_i \end{aligned} \quad \text{Eq. I-4}$$

J_i est alors le flux de diffusion du composé i et le terme $c_i \bar{u}$ est un flux convectif global produit essentiellement par un moyen externe (une pompe par exemple).

Selon l'approche de Stefan-Maxwell, on considère que la force motrice du flux diffusif est le gradient de potentiel chimique μ_i . Cette approche implique que cette force motrice est contrebalancée par les forces de frottement occasionnées par les autres composants k du mélange (figure I-7).

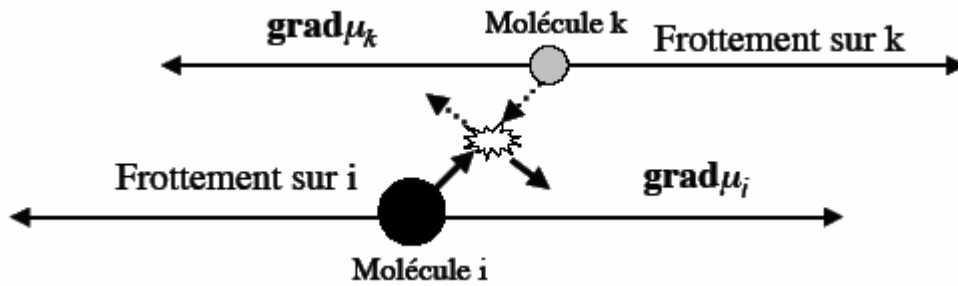


Figure I-7 : Approche de Stefan Maxwell

Cet équilibre de forces peut se traduire par l'expression suivante (Krischna *et al*, (1997)) :

$$-(\text{grad}\mu_i)_{P,T} = RT \sum_{ik} \frac{x_i (u_i - u_k)}{D_{ik}} \quad \text{Eq. I-5}$$

Cette équation égalise la force motrice avec la force de résistance par friction. D_{ik} est l'inverse d'un coefficient de frottement (c'est un coefficient de diffusion) et x_i la fraction molaire du composé i .

On doit donc décrire deux aspects pour la représentation des phénomènes de diffusion :

- ✓ Un aspect thermodynamique : il faut disposer d'un modèle thermodynamique pour exprimer le potentiel chimique. Dans le domaine des polymères, le modèle d'excès de Flory-Huggins est très souvent utilisé ;
- ✓ Un aspect cinétique : il faut connaître les coefficients de diffusion D_{ik} . Cet aspect cinétique nécessite la connaissance d'un coefficient appelé coefficient d'autodiffusion. C'est le coefficient de diffusion d'une trace d'une espèce marquée analogue à une des espèces présentes dans un milieu donné à l'équilibre thermodynamique. Il dépend de la température et de la pression (Bearman (1967) ; Zielinsky *et al.* (1999)). La théorie du volume libre est communément utilisée pour représenter les coefficients d'autodiffusion dans le domaine des polymères. L'annexe B développe de façon précise cette approche.

On peut alors avec ces deux modèles représenter les flux de diffusion.

1.4 Cas des fluides non miscibles

1.4.1 Le nombre de capillarité

Dans le cas de polymères non miscibles, lors du mélange d'un polymère 1 (viscosité η_d , fraction volumique Φ_d) dispersé dans la phase continue d'un polymère 2 (viscosité η_c , fraction volumique Φ_c), le mécanisme de déformation des gouttes dispersées a été décrit par Taylor (1936) avec le nombre de capillarité Ca . Ce nombre représente le rapport de la contrainte de cisaillement τ exercée sur une goutte par le champ d'écoulement externe de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte interfaciale σ/R_g (σ étant la tension interfaciale et R_g le rayon local de la goutte).

$$Ca = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R_g}{\sigma} \quad \text{Eq. I-6}$$

Grace (1982) a montré que le nombre de capillarité et le rapport des viscosités des deux polymères en présence sont liés. La goutte peut subir une déformation sans se rompre en dessous d'un nombre de capillarité critique Ca_{crit} . Dans un champ de cisaillement, les gouttes visqueuses (de viscosités η_d) dispersées dans la matrice (de viscosités η_c) ne cassent pas tant que le rapport des viscosités est inférieur à 4 ; elles se déforment en structures fibrillaires. En revanche, dans un champ d'écoulement élongationnel, les gouttes peuvent se rompre pour toutes les valeurs du ratio de viscosité, à condition que Ca soit supérieur à Ca_{crit} .

1.4.2 Le mécanisme d'inversion de phase lors de la fusion de deux polymères

Le mécanisme de développement de la morphologie dans un procédé de mise en forme dépend étroitement du mécanisme de fusion. Or il est très intéressant de connaître l'évolution de la morphologie car cela permet de savoir à quel moment introduire un composé de plus faible viscosité, un plastifiant par exemple, lors des études en mélangeur interne ou de la mise en œuvre en extrusion. D'autre part, on observe fréquemment une inversion de phase au cours d'un mélange biphasique due aux changements d'états thermo-rhéologiques que subissent les polymères.

Shih *et al.* (1991) ont travaillé sur les mélanges de polymères en mélangeur interne. Grâce à une vitre transparente montée sur le mélangeur, ils ont pu visualiser les mécanismes de mélange et en particulier le phénomène d'inversion de phase. Dans le cas où la phase

minoritaire présente une température de fusion inférieure à l'autre, les auteurs expliquent ce phénomène assez simplement de la manière suivante (figure I-8) : le composé minoritaire forme la phase continue et des granulés de la phase majoritaire y sont en suspension. Puis la dispersion du composé majoritaire prend place jusqu'au seuil de percolation (concentration minimale pour avoir une phase continue) qui entraîne l'inversion de phase.

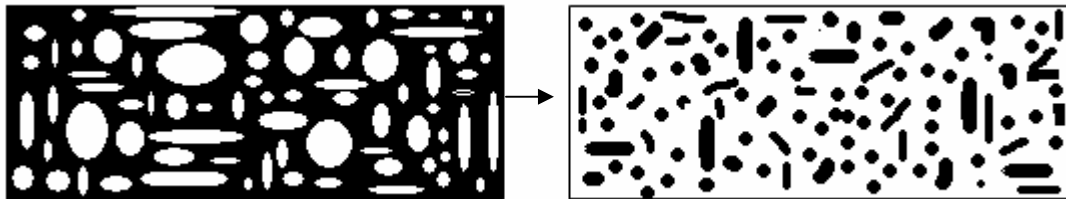


Figure I-8: Schéma d'une inversion de phase lors du processus de fusion de deux polymères

Outre évidemment la composition du mélange, le rapport des viscosités entre les deux composés sera un facteur qui influencera la morphologie du mélange.

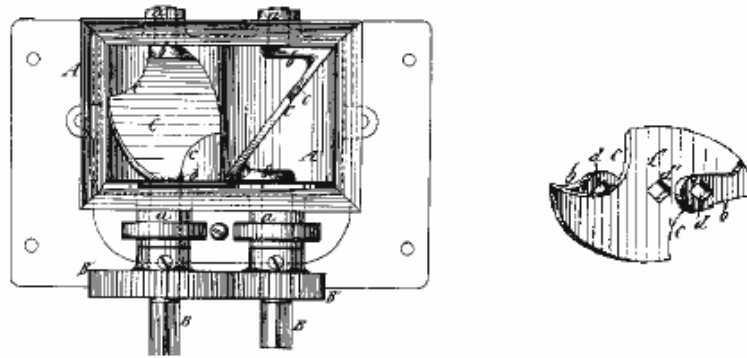
Cette partie nous a permis de rappeler des notions essentielles relatives au processus de mélange : macro et micromélange, mélange turbulent, laminaire, chaotique, dispersif, distributif ainsi que le phénomène diffusionnel. Le nombre de capillarité ainsi que le phénomène d'inversion de phase dans les systèmes non miscibles ont également été évoqués.

A l'issue de ces définitions, nous allons présenter le mélangeur interne qui est l'appareillage que nous avons utilisé pour étudier ce phénomène complexe qu'est le phénomène de mélange.

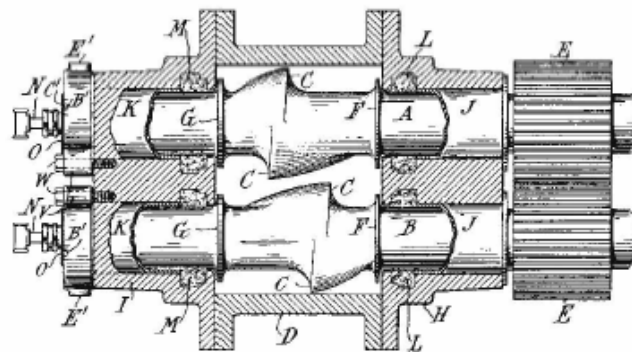
2. Les mélangeurs internes

2.1 Description générale

Tous les mélangeurs internes fonctionnent suivant le même principe. Ils sont composés principalement de deux rotors tournant en sens contra-rotatif et d'une chambre de mélange dans laquelle la matière est introduite. Le premier fut inventé par Pfeiderer en 1876, avec des rotors plats, suivi en 1913 par le mélangeur Banbury (figure I-9).



(a)



(b)

Figure I-9 :
(a) Mélangeur interne dessiné par Pfeiderer (1880)
(b) Mélangeur interne de type Banbury (1931)
(White (1995))

Le mélangeur interne que nous avons utilisé est un Haake Rheomix 600 (figure I-10) disposant d'une capacité de mélange d'environ 50 grammes. La cuve du malaxeur est composée de 3 parties :

- ✓ La paroi arrière ;
- ✓ La chambre centrale ;
- ✓ La paroi avant.

Ce dispositif est chauffé électriquement dans un domaine de température allant de 30°C à 400°C et peut être refroidi par air comprimé. Différents thermocouples permettent de connaître les températures régnant dans le mélangeur dont un, émergeant au centre de la chambre de mélange entre les deux pales, est destiné à la mesure de la température de la matière. Muni du logiciel d'acquisition Polylab V4-1, cet appareil permet la mesure du couple induit par la matière qui traduit le comportement rhéologique du polymère ou du mélange présent dans la chambre.

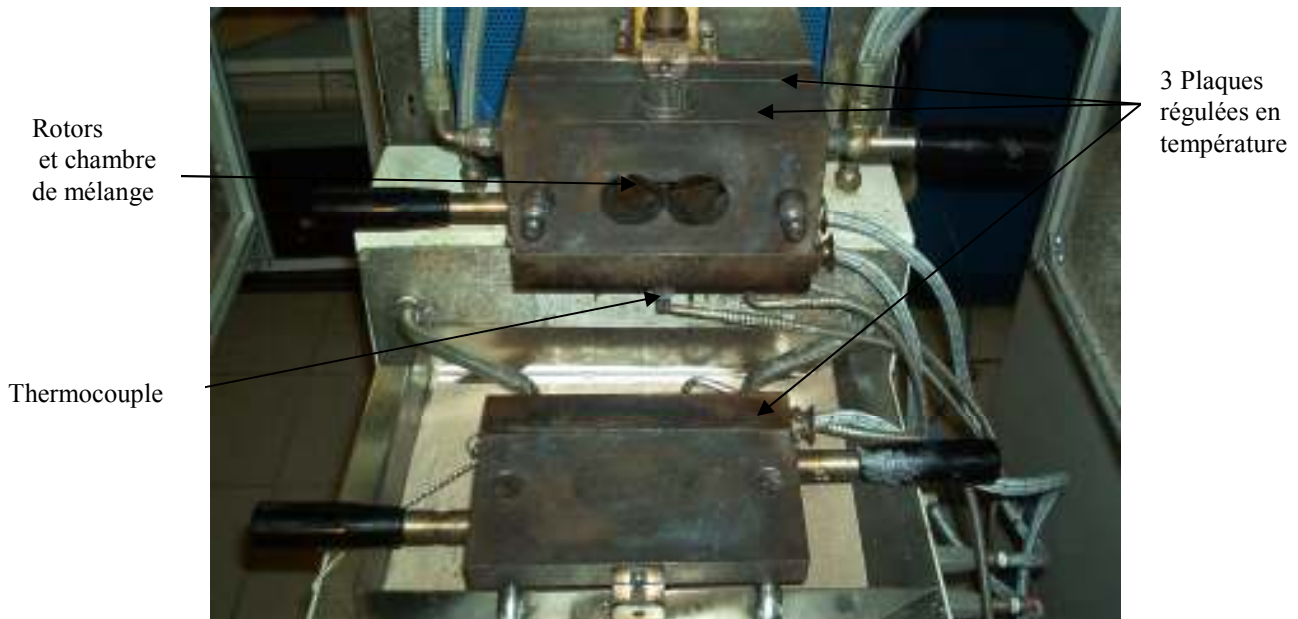


Figure I-10: Le mélangeur interne Haake Rheomix 600

2.2 La géométrie des rotors

La géométrie des rotors peut différer selon les mélangeurs. Ils peuvent être tangentiels ou interpénétrants, ces derniers permettant d'obtenir des taux de cisaillement plus importants (figure I-11).

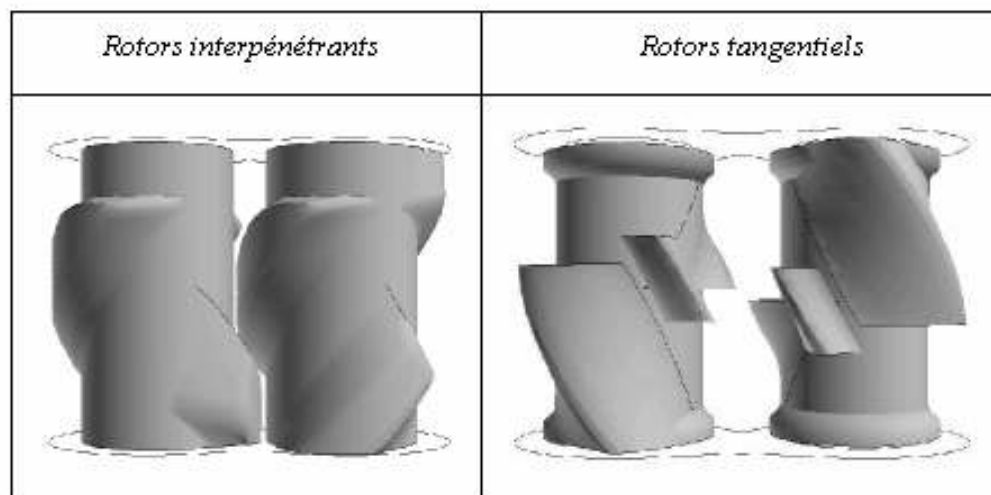


Figure I-11 : Schéma des rotors tangentiels et interpénétrants (Alsteens (2005))

La figure I-12 montre quatre géométries différentes :

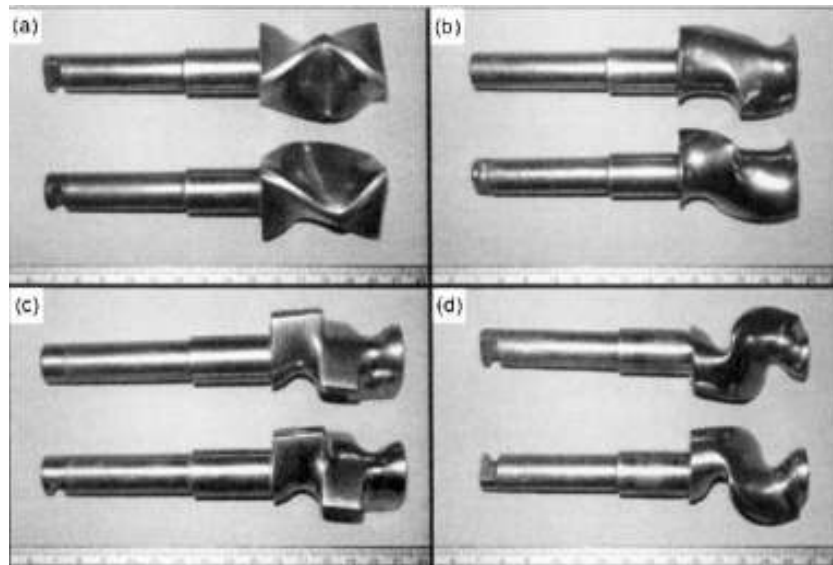


Figure I-12 :
Différents types de rotors pour mélangeurs internes :
(a) roller, (b) Banbury, (c) cam, (d) sigma
(Kuroda et Scott (2002))

Pour étudier l'écoulement des fluides suivant la géométrie utilisée, il est possible d'effectuer une représentation plane d'un rotor en définissant plusieurs paramètres (figure I-13) :

- ✓ Sa longueur L ;
- ✓ Le nombre d'ailettes et leurs positions sur le rotor lui-même ;
- ✓ Les angles de torsion δ_1 et δ_2 ;
- ✓ La longueur des ailettes (a_1 ou b_1 et a_2 ou b_2) ;
- ✓ La position angulaire τ_1 et τ_2 .

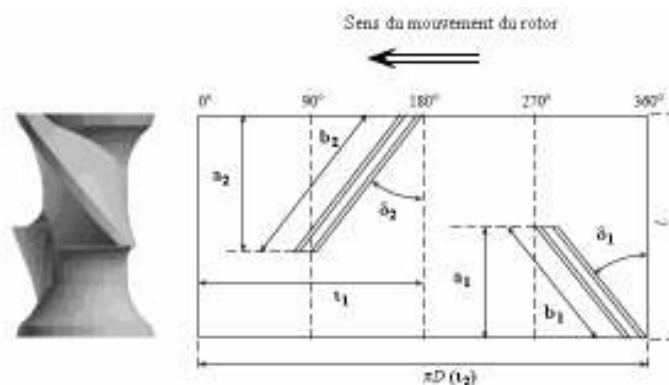


Figure I-13 : Représentation plane d'un rotor
(Alsteens (2005))

On compte principalement deux ou quatre ailettes par rotor; cette dernière configuration étant plus ancienne. Certains rotors, par exemple, sont composés de deux ailettes « coupées » formant deux parties indépendantes. Cette modification entraîne un changement dans l'écoulement du fluide qui a pour conséquence d'améliorer les performances du processus de mélange (figure I-14). Récemment, Yamada *et al.* (2000) développèrent un modèle de rotor à six ailettes et Valsamis et Borzenski (2001) travaillèrent sur le profil, la fabrication et l'essai de nouveaux rotors pour les mélangeurs de type Banbury.

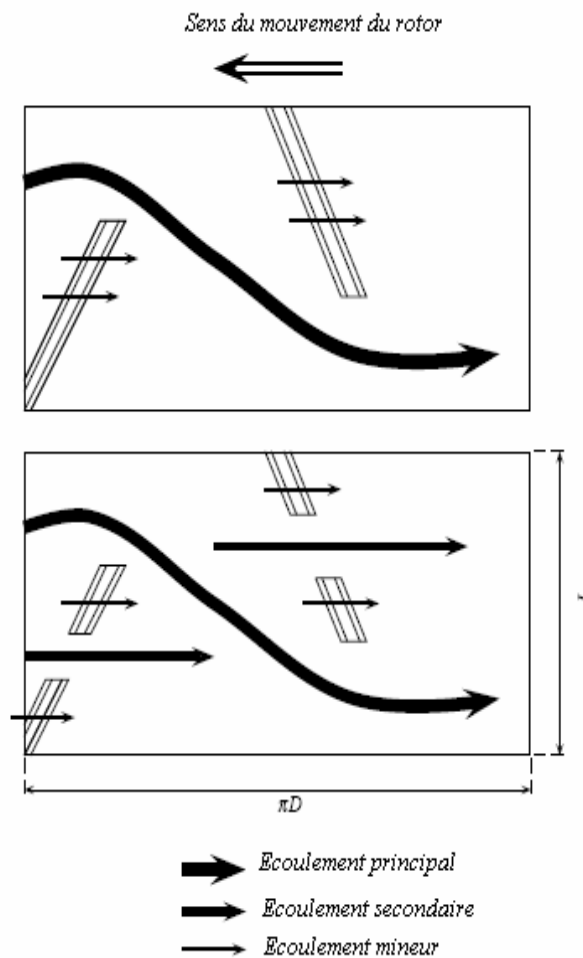


Figure I-14 : Ecoulements résultant de la forme des ailettes (Alsteens (2005))

Limper et Whilhelmsmeger (2002) ont également étudié l'influence de la configuration des rotors sur l'efficacité du mélangeur. Pour cela ils utilisent une approche déjà vue en extrusion (Agassant *et al.* (1996)), consistant à « dérouler » la chambre de mélange et les rotors pour analyser l'effet de la géométrie de ces derniers sur l'action de mélange (figure I-15).

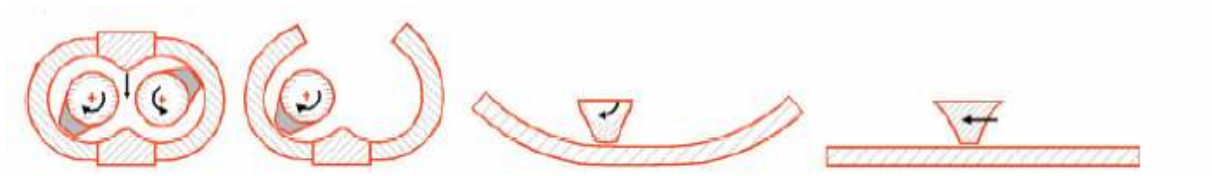


Figure I-15 : Représentation du rotor déroulé (Limper *et al.* (2002))

Cette configuration permet d'étudier le profil des rotors en se ramenant à un repère cartésien. Un bac parallélépipédique contenant le fluide à étudier est alors monté, muni d'une caméra et d'un montage recréant le rotor « déroulé » qui va pouvoir coulisser tout le long du bac (figure I-16).

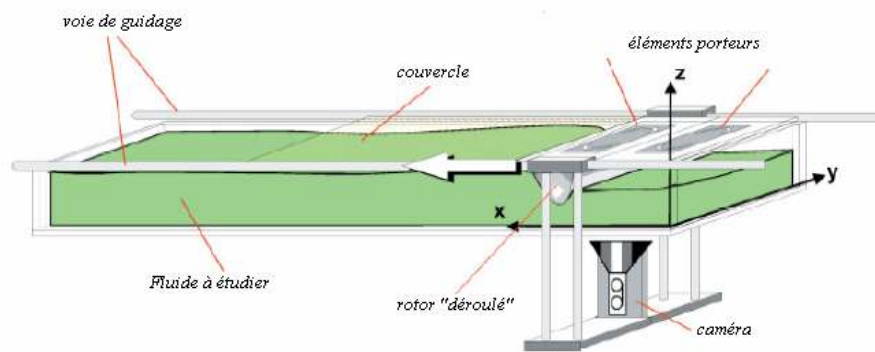


Figure I-16 : Expérience de Limper et Whilhelmsmeger (2002)

A partir de cette expérience, les auteurs ont pu étudier différentes géométries de rotor, en se focalisant notamment sur l'angle de torsion que font les ailettes avec le corps du rotor. Les manipulations ont été réalisées à partir de pigments colorés dont le mouvement a été filmé à l'aide d'une caméra qui a permis de visualiser les écoulements en fonction de la géométrie du rotor utilisé.

Nous venons donc de voir que plusieurs études ont été réalisées sur le lien entre la géométrie des rotors et l'effet de mélange. De nombreuses autres expériences de visualisation par films ou photographies ont permis d'étudier qualitativement ce processus de mélange et son efficacité. C'est ce que nous allons voir dans la suite de l'exposé à travers l'étude du mélange entre des corps de différentes natures en mélangeur interne.

3. Etude qualitative du phénomène de mélange en mélangeur interne

3.1 Mélange Polymère / Polymère ou Polymère / Pigments

Parmi les premiers à avoir réalisé ces études, Freakley et Wan Idris (1979) puis Min et White (1985) utilisèrent une plaque transparente afin de pouvoir visualiser des écoulements d'élastomères. En effet, la visualisation est un excellent moyen pour comprendre la déformation, l'écoulement et la dispersion du mélange dans le mélangeur interne. Shih *et al.* (1991) se penchèrent sur la fusion et le ramollissement du nylon, du polyéthylène (PE) et du polystyrène (PS) dans le mélangeur interne. Leurs observations permirent de voir comment le polymère changeait « rhéologiquement » avec la déformation, l'écoulement et la température. Gogos *et al.* (1998) ont également travaillé sur ce phénomène de fusion dans les procédés de mise en œuvre que sont le mélangeur interne Brabender (figure I-17) et l'extrudeuse bivis.

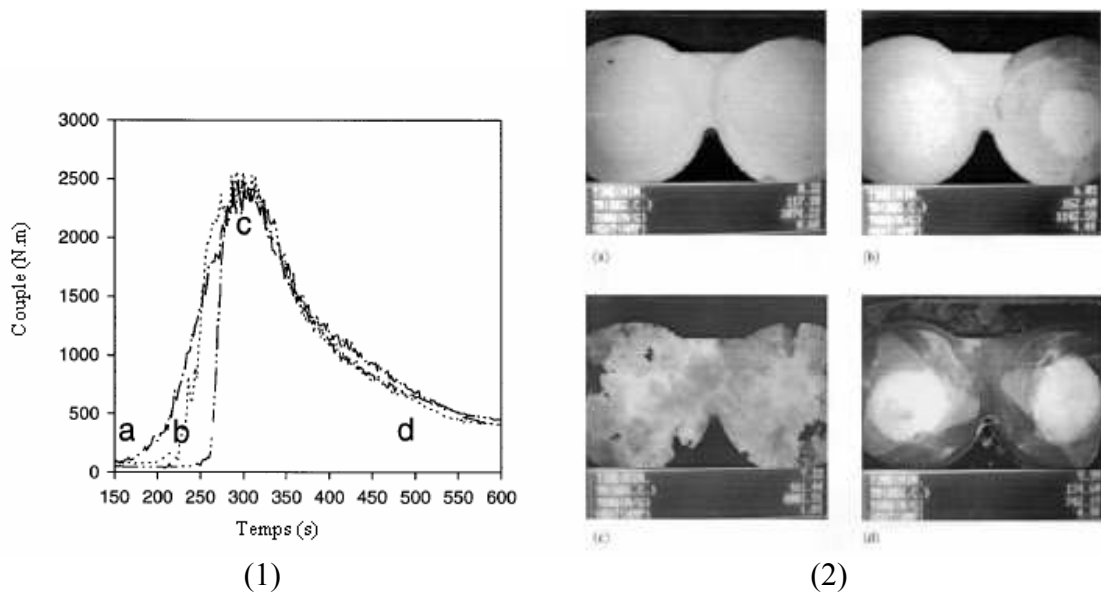


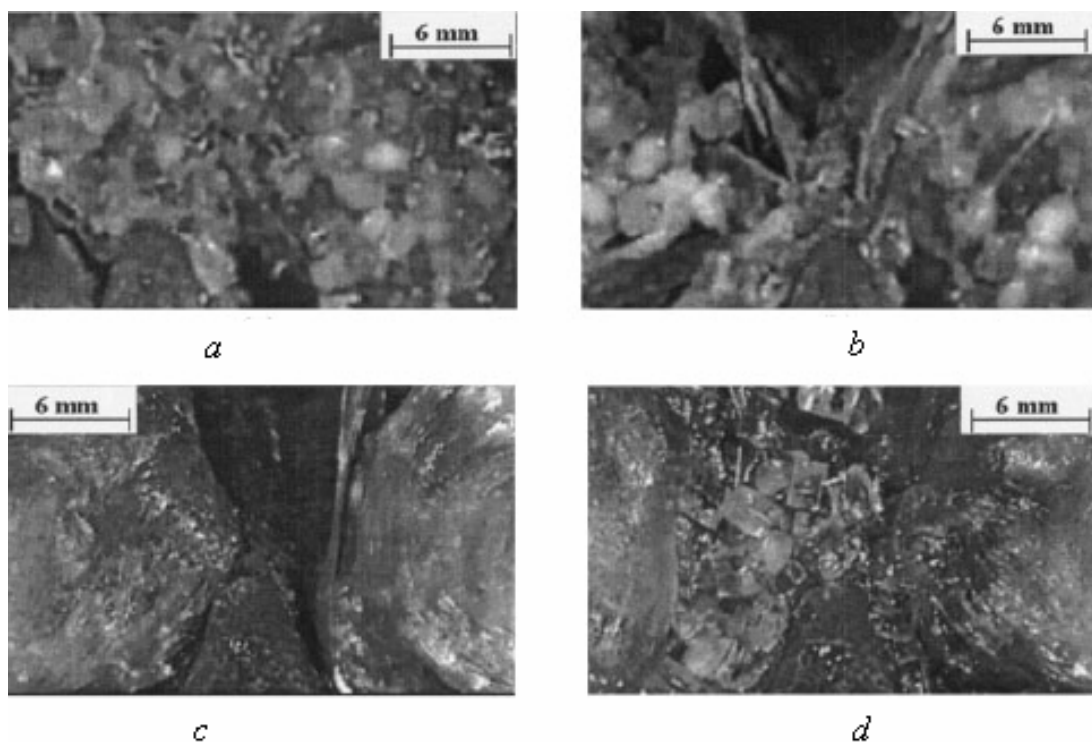
Figure I-17 :
(1) : Evolution du couple pour divers échantillons de polypropylène
(2) : Clichés photographiques montrant l'évolution du processus de fusion
(Gogos *et al.* (1998))

A chaque photographie correspond une valeur de couple :

- ✓ (a) : Début de l'expérience avec l'introduction de polypropylène (PP) ;
- ✓ (b) : Début du processus de fusion (zone plus foncée en haut à droite), le couple reste bas mais va rapidement augmenter ;

- ✓ (c) : Pic du couple correspondant à un état où se mêlent à la fois du polymère fondu et des particules encore solides en suspension ;
- ✓ (d) : Après la chute du couple, le polymère est complètement fondu.

Plus récemment, Lin et Sundararaj (2004) étudièrent le mélange entre deux polymères : le Poly(ether imide) (PEI) et le Polycarbonate (PC) qui sont deux polymères amorphes, transparents et partiellement miscibles, le PEI étant environ 10 fois plus visqueux que le PC dans les conditions de l'expérience, à savoir une température de l'ordre de 340 °C et un taux de cisaillement de 65 s⁻¹ (figure I-18).



**Figure I-18 : Mélange PC/PEI dans un Haake, 10 RPM, 340°C
(Lin et Sundararaj (2004))**

La photographie (a) représente l'incorporation des granulés de PEI dans le Haake qui se ramollissent et se déforment petit à petit (b) pour former des structures en feuille (c). Puis le PC est ajouté et va être étiré et déformé très rapidement (d). Ces études morphologiques des mélanges contenant des polymères ont été nombreuses. Citons les articles suivant à titre d'exemples, la liste n'étant évidemment pas exhaustive vue l'abondance de la littérature dans ce domaine : Sundararaj et Macosko (1994) avec le mélange PP/PS, Ohlsson *et al.* (1998) avec le système PP/Polyamide 6 (PA6), Walia *et al.* (2000) avec le mélange amidon/Poly(hydroxy ester ether).

Le mélange PS/PE a été particulièrement étudié : Boury *et al.* (1998) en extrudeuse double-vis, Willemse *et al.* (1999) en extrudeuse monovis et en mélangeur statique, Lebovitz *et al.* (2003) avec un mélangeur interne.

Dans un mélangeur de type Haake, Scott et Joung (1996) menèrent également une étude qualitative assez complète sur le mélange du PE de différentes viscosités dans du PS. Les ratios de viscosité entre ces deux polymères vont de 0.7 à 0.003. Le mélange, réalisé à 180 °C, conduit à des évolutions du couple différentes suivant le ratio de viscosité étudié (figure I-19).

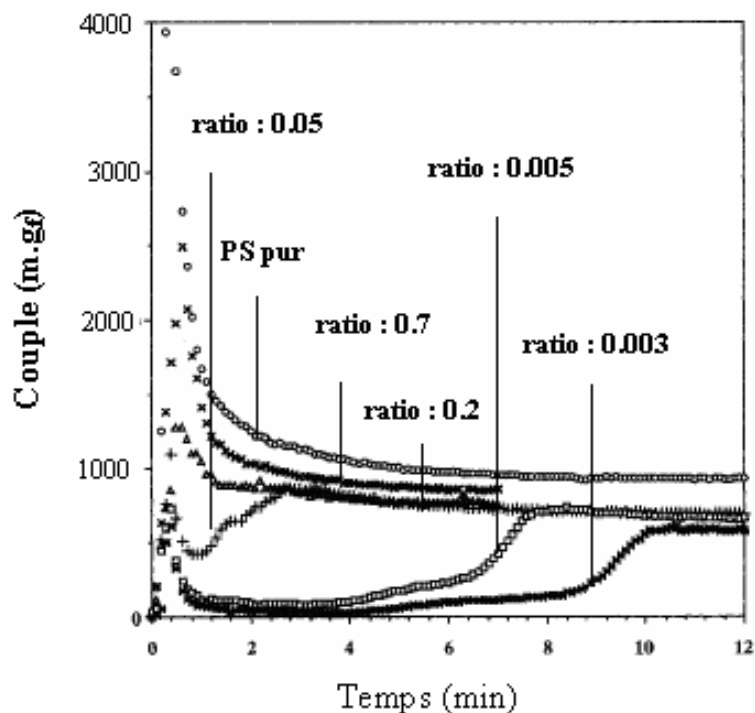


Figure I-19 : Evolution du couple en fonction du ratio de viscosité pour le mélange PS/PE, 180°C (Scott et Joung (1996))

Le premier pic est observé juste après l'introduction du mélange et correspond à l'introduction des granulés de polymères. Ceci a été observé pour d'autres mélanges de polymères en particulier par Scott et Macosko (1995) qui, avec différents mélanges de polymères en présence de nylon, ont pu déterminer la morphologie initiale de la phase dispersée.

Il est intéressant de remarquer que le mécanisme de mélange diffère complètement suivant le ratio de viscosité.

- ✓ Au bout d'une minute, les morphologies pour les ratios de viscosité importants consistent en une phase de PE dispersée dans la matrice PS.
- ✓ Les mécanismes pour les ratios moins importants (de 0.5 à 0.003) sont complètement différents : le pic dû à l'introduction du mélange à $t = 30$ s environ est beaucoup moins marqué puis le couple chute pour réaugmenter plus tard. Plus le ratio est faible, plus le temps écoulé avant cette remontée est important. L'analyse morphologique de ces échantillons montre que le PE est initialement la phase continue durant le premier pic. Il enduit les parois du mélangeur et les granulés de PS non fondus, ce qui a pour conséquence de ralentir ce processus de fusion. Puis le PS se ramollit petit à petit et une inversion de phase s'opère à l'approche de la remontée du couple, résultant en une phase continue de PS et une phase dispersée de PE.

De nombreux autres paramètres ont été étudiés :

- ✓ La concentration en PE à ratio de viscosité constant : plus le PE est en quantité importante plus le temps requis pour l'inversion de phase est important ;
- ✓ L'effet de la température : plus la température est faible, plus le temps requis pour l'inversion de phase est important. La valeur du couple final est également modifiée (plus la température est haute, plus le couple est faible) ;
- ✓ La formulation du PE : en poudre, l'inversion de phase est plus rapide qu'avec un PE en granulé ;
- ✓ Le taux de remplissage du mélangeur : si le mélangeur est entièrement rempli, le second pic arrive plus rapidement.

Burch et Scott (2001) reprirent le mécanisme développé par Scott et Macosko (1995). En effet, ils observèrent un mécanisme similaire au mécanisme d'inversion de phase mais pour des polymères miscibles : Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) / Poly(méthylmétacrylate) (PMMA) ou PE/PE, ces derniers étant différenciés par pigmentation. Les ratios de viscosité sont aussi très faibles (de 1.12 à 0.00015) et le mélange est également effectué dans un Haake Rheomix 600. Chaque valeur de couple est normalisée par leur valeur en régime permanent (figure I-20). Il apparaît clairement dans ce graphique que plus le ratio de viscosité est important, plus le maximum est atteint rapidement. On distingue également des maxima globaux et locaux pour de faibles ratios de viscosité (0.003 et 0.00015). Les composés de faibles viscosités tendent à migrer vers les régions de fort taux de cisaillement où ils agissent comme des lubrifiants et retardent le processus de mélange. En effet, pour un ratio de viscosité de 0.00015, le couple maximum est atteint pour 84 s alors que pour $\lambda = 1.12$, le pic

est atteint à 12 s. La dissipation visqueuse, créant une énergie capable de transformer les granulés de polymère en un composé fondu, est maximum dans ces régions de fort taux de cisaillement. La présence de lubrifiant diminue cette énergie disponible pour la transformation et par conséquent, diminue l'efficacité du mélange.

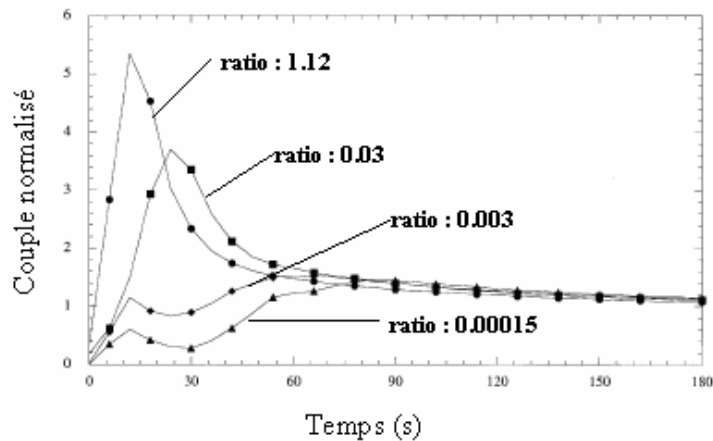


Figure I-20 : Evolution du couple suivant le ratio de viscosité (Burch et Scott (2001))

La figure I-21 nous permet de remarquer que, pour un ratio de viscosité faible (0.003), la morphologie initiale consiste en une phase majoritaire non déformée blanche entourée d'une phase minoritaire noire continue. Puis ces granulés formant la phase majoritaire vont être fondus rapidement : à 46 s de mélange, les granulés non déformés sont visibles, ce qui n'est plus le cas à 60 s.

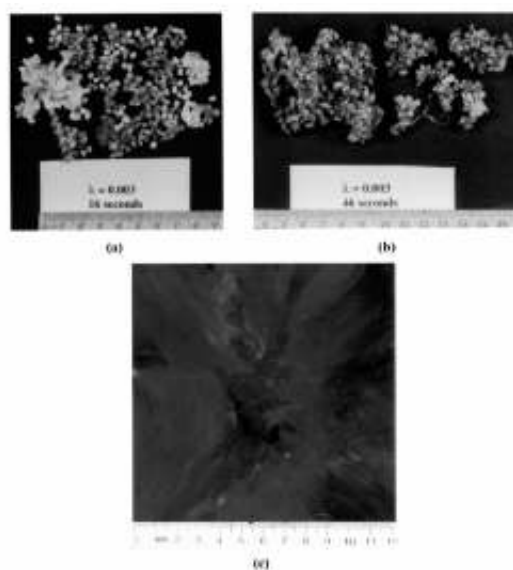


Figure I-21 : Photographie d'un mélange à 16 s (a), 46 s (b) et 60 s (c) (Burch et Scott (2001))

Les auteurs ont également photographié des mélanges à des ratios de viscosité plus importants (1.12 et 0.03). A un temps de mélange donné, le taux de granulés non déformés formant la phase majoritaire est d'autant plus important que le ratio de viscosité est faible. D'autres photographies obtenues par microscopie optique montrent que la morphologie des mélanges miscibles présente des similarités avec les systèmes non-miscibles à des temps de mélange courts.

L'incorporation des pigments de noir de carbone a tenu et retient encore l'attention de nombreux industriels. Les premières études des phénomènes de dispersion dans des polymères remontent aux années 1950 (Sell *et al.* (1951), Dannenberg (1952)).

Koolhiraan et White (2000) analysèrent la géométrie des rotors des mélangeurs internes sur cet effet de dispersion et d'incorporation de pigments. Ils comparèrent les rotors classiques du Banbury avec ceux interpénétrants développés par Cooke (1935), pour en arriver à la conclusion que les rotors interpénétrants présentent une efficacité supérieure en terme de dispersion et de distribution par rapport aux rotors tangentiels qui, eux, créent une zone stagnante au milieu de la chambre. Le travail a été réalisé sur de la silice, du talc et du noir de carbone mélangé avec un élastomère styrène-butadiène. De la même manière, Kuroda et Scott (2002) ont également étudié l'effet dispersif créé par différentes géométries de rotors sur des fibres de verre dans du PS.

Nakajima (1996) utilise quant à lui le mélangeur Banbury que développa Farrel en 1968 pour comprendre le mécanisme d'incorporation de charges dans des élastomères. Son analyse est approfondie en terme de transfert de chaleur. L'action de mélange se compose de deux parties (figure I-22) :

- ✓ La première réside dans le malaxage provenant de l'entrefer (zone 1). C'est là que l'essentiel de la déformation élongationnelle et de cisaillement apparaît. C'est également là que l'incorporation et la dispersion sont les meilleures ;
- ✓ La seconde, située dans l'espace entre les rotors, dépend essentiellement des propriétés de l'élastomère. Le mélange peut librement circuler entre les deux rotors et passer de l'une à l'autre partie de la chambre.

La géométrie du rotor va donc modifier l'écoulement des polymères ainsi que les effets distributifs ou dispersifs du mélange.

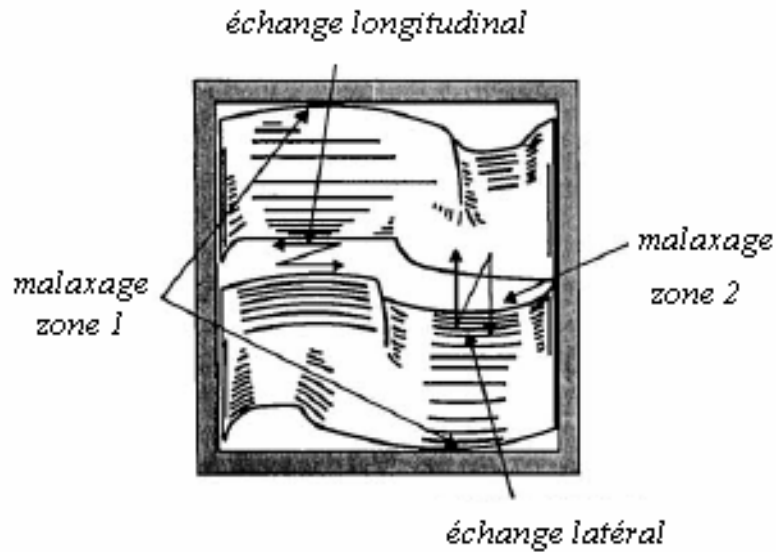


Figure I-22: Vue en coupe du mélangeur interne pour visualiser les différentes zones de mélange (Farrel, (1968))

Le travail de thèse d'Alsteens (2005) montre que la dispersion de charges telles que le noir de carbone dans des polymères en mélangeur interne est gouvernée par deux mécanismes : l'érosion et la rupture. Le premier mécanisme évoqué dans la littérature est la rupture (figure I-23) qui a lieu si les forces hydrodynamiques exercées sur le noir de carbone sont supérieures à une valeur limite. L'érosion, dont le mécanisme a été explicité plus récemment, consiste en un détachement de nombreux petits fragments de la surface de l'agglomérat.

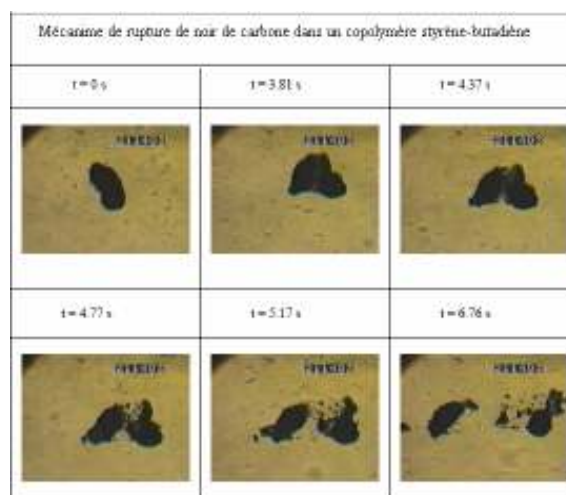


Figure I-23 : Le mécanisme de rupture (Alsteens, (2005))

La silice, quant à elle, est beaucoup plus difficile à disperser que le noir de carbone à taille de particules égales. Elle peut en revanche subir un mécanisme d'infiltration dans la matrice polymère (figure I-24). Cette infiltration affecte directement la cohésion des agglomérats et par conséquent a un effet direct sur les mécanismes de rupture et d'érosion.

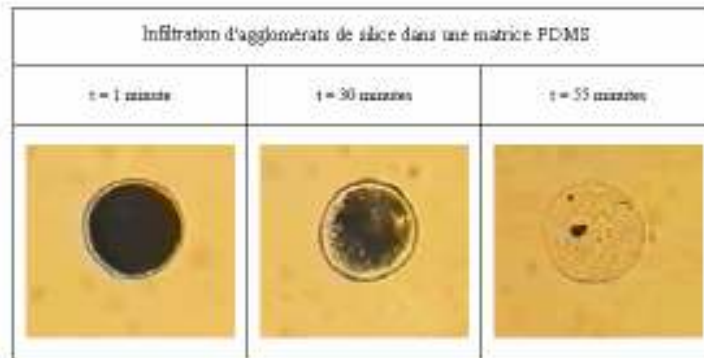


Figure I-24 : Le mécanisme d'infiltration (Alsteens, (2005))

3.2 Mélange polymère/liquide plastifiant

Cröse *et al.* (1985) étudièrent sur un Brabender la plastification entre des résines de poly(chlorure de vinyle) PVC et du Di-2- Ethylhexylphtalate, plastifiant très utilisé dans l'industrie. La plastification se déroule en trois étapes :

- ✓ Distribution uniforme du plastifiant sur la résine de PVC, le plastifiant étant partiellement ou totalement absorbé sur la surface du polymère ;
- ✓ Solvatation et diffusion du plastifiant dans la résine ;
- ✓ Formation du mélange prêt à être mis en forme.

Les interactions cinétiques, mesurées par calorimétrie différentielle, sont étudiées pour différentes morphologies de résine. Ces interactions, dépendantes de la température, sont visibles avec la lecture du couple donnée par le mélangeur : l'action de mélange fait passer le couple d'un minimum quand les interactions débutent vers un maximum atteint en régime permanent.

De Grootte *et al.* (2001) étudièrent également la plastification dans un Brabender entre du PA12 et différents benzenesulfonamides (BSAs). Les mélanges ont été caractérisés par de nombreuses techniques (chromatographie à exclusion stérique, rayons X, microscopie électronique). Il ressort de cette étude que l'effet de plastification sur ce polymère semi-

cristallin est maximum pour un BSA monofonctionnel dont la chaîne alkyle contient 12 carbones, la viscosité du mélange étant la plus faible dans ce cas de figure.

3.3 Mélange réactif

Le mélangeur interne peut également être utilisé dans le but d'étudier un mélange réactif. Cha et White (2001a, 2001b, 2003) utilisèrent un mélangeur interne de type Brabender pour greffer de l'anhydride maléique, du styrène ou du méthacrylate de méthyle sur des polyoléfines en présence de peroxydes. Différents paramètres influençant le greffage tels que la concentration initiale en monomère ou l'effet de la concentration en peroxyde sont étudiés. Avant eux, Hu *et al.* (1993) avait déjà étudié ce type de greffage, dont le styrène sur des polyoléfines dans un mélangeur interne Haake.

Des polymérisations ont également été réalisées dans des mélangeurs internes. C'est le cas de Cassagnau *et al.* (1998), qui étudièrent la formation d'une phase constituée de polyuréthane (PU) par réaction de polymérisation d'alcool et d'isocyanate dans une matrice de PE. Cette formation de PU/PE par une polymérisation in situ s'est faite dans un Haake Rheomix 600. Le PE est d'abord introduit dans la chambre de mélange, puis fondu. Le mélange « catalyseur + diol + diisocyanate » est ensuite introduit dans le Haake. L'évolution du couple représente la variation de la viscosité du système (figure I-25).

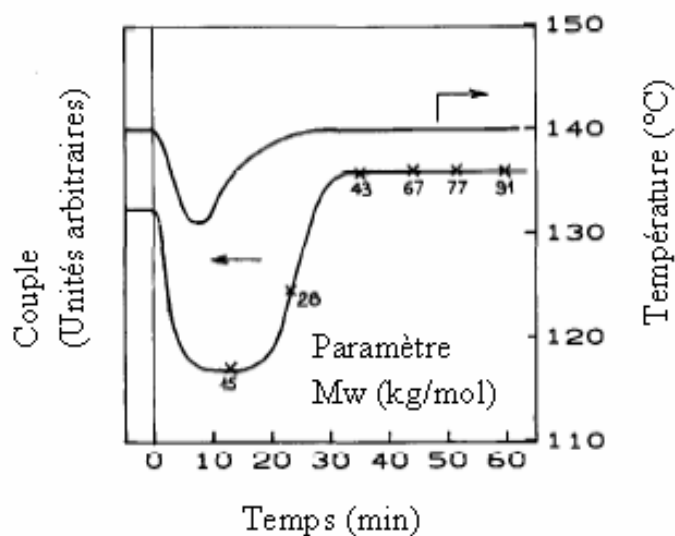


Figure I-25 : Evolution du couple et de la température lors du mélange réactif PE/PU (Cassagnau *et al.* (1998))

Une brusque chute de couple est observée lors de l'addition des monomères. La viscosité est gouvernée par la phase PU qui « enveloppe » le PE. Puis une remontée du couple se produit, traduisant un phénomène d'inversion de phase déjà observé par Scott et Joung (1996) pour des systèmes non réactifs. La phase constituant le PE devient continue et le PU forme la phase dispersée, la masse molaire à ce stade étant d'environ 40000 g/mole.

Cette remontée du couple due à une réaction chimique ayant lieu dans un mélangeur interne a été observée dans de nombreux autres systèmes :

- ✓ Manoj et De (1998), qui étudièrent la réticulation d'élastomères nitriles dans du PVC sous différentes conditions opératoires (concentration, température, taux de remplissage, vitesse des rotors) ;
- ✓ Zhu et Chan (1998), qui travaillèrent sur un mélange PVC/élastomères styrène-butadiène (SBR) et acrylonitrile butadiène-(NBR) avec inversion de phase ou non suivant les conditions d'expériences menées dans un mélangeur interne Haake ;
- ✓ Faez et Paoli (2001), qui étudièrent le système Polyaniline/Ethylène-Propylène-diène (EDPM) et Acide dodecylbenzenesulfonique (DBSA). L'ajout de l'EDPM dans le mélange Polyaniline/DBSA provoque cette augmentation du couple dans le mélangeur interne qui peut être interprétée comme une réticulation du système avec une augmentation de la masse molaire ;
- ✓ Joubert (2001), qui étudia dans sa thèse la réticulation des EVA dans un mélangeur interne Haake.

Enfin citons Kim et White (2002) qui étudièrent récemment un autre type de réaction en mélangeur interne : la polymérisation en masse de l' ϵ -caprolactone (ϵ -CL) réalisée dans un Brabender à l'aide de différents initiateurs.

Les études qui ont été présentées sont de nature qualitative. Elles reposent sur l'observation du phénomène de mélange suivant différentes conditions opératoires. Ces travaux sont importants dans la compréhension du mécanisme de mélange en mélangeur interne. Afin de compléter cette approche, il est nécessaire de présenter maintenant les principales modélisations qui ont été réalisées jusqu'à présent dans des mélangeurs internes.

4. Approche quantitative détaillée du phénomène de mélange en mélangeur interne : modélisation

La conversion des données expérimentales (vitesse des rotors, couple, forme et dimensions de la chambre de mélange) en données rhéologiques (vitesse et taux de cisaillement, viscosité) a tout d'abord été étudiée en se basant sur une représentation simplifiée de la géométrie du mélangeur. Cette approche nécessite un certain nombre d'hypothèses et de relations empiriques. L'écoulement du fluide est approximé par un écoulement généré entre deux cylindres tournant à une vitesse constante et exerçant un couple total identique à celui exercé effectivement entre le fluide et les rotors du mélangeur. Certaines variantes de cette structure appelée « double Couette » ont été proposées. Cette approche a parfois nécessité la résolution d'équations de bilans, en particulier l'utilisation des équations de Navier-Stokes.

Une autre approche, plus récente, se base sur la géométrie réelle du mélangeur en utilisant la mécanique des fluides numérique. Des logiciels permettent de représenter les écoulements dans la chambre de mélange d'un mélangeur interne : c'est avec cet outil que de nombreux auteurs ont pu modéliser les profils de vitesse, de pression et de température en régime stationnaire ou transitoire.

4.1 Modélisation à partir d'une représentation simplifiée de la géométrie du mélangeur

Goodrich et Porter (1967) présentent une méthode pour convertir le couple mesuré sur un mélangeur interne de type Brabender en données rhéologiques, dans le cas de polymère pur. Pour cela, ils supposent proportionnels :

- ✓ La contrainte et le couple mesuré sur le mélangeur interne ;
- ✓ Le taux de cisaillement et la vitesse des rotors.

Il leur est nécessaire de passer par une calibration avec un fluide newtonien dont ils connaissent le comportement rhéologique, c'est-à-dire la viscosité, en fonction de la température. De là, ils peuvent en déduire une relation entre le couple, la viscosité et la vitesse des rotors. A partir de cette calibration, il est alors possible de trouver les constantes reliant la contrainte avec le couple mesuré et le taux de cisaillement avec la vitesse des rotors. Le couple total est quant à lui calculé à partir de la somme des contributions des deux rotors,

assimilés à des cylindres, pondérés d'un facteur (ici 1.5) traduisant le fait que les deux rotors ne tournent pas à la même vitesse (équation I-7) :

$$\Gamma_{\text{total}} = \Gamma_1 + 1.5\Gamma_2 \text{ et } \Gamma_2 = 1.5\Gamma_1 \quad \text{Eq. I-7}$$

La viscosité du polymère à étudier peut alors être calculée puisque le taux de cisaillement et la contrainte ont été convertis en données directement mesurables sur le mélangeur interne, à savoir le couple et la vitesse des rotors. Cette modélisation a été confrontée avec succès aux mesures rhéologiques obtenues avec un rhéomètre capillaire.

Blyer et Daane (1967) ont voulu approfondir cette étude. En effet, l'analyse de Goodrich et Porter (1967) ne prend pas en compte le fait que sur chaque rotor existe une distribution de taux de cisaillement. Le polymère fondu présentant généralement des caractères non newtoniens, le couple exercé sur chaque rotor résulte alors d'une distribution de viscosité qu'ils ont prise en compte.

Lee et Purdon (1967) apportèrent une nouvelle contribution à cette approche. Ils ont travaillé sur une constante de la loi de viscosité utilisée par leurs prédécesseurs pour la relier à des constantes directement mesurables expérimentalement en étudiant le couple en fonction de la vitesse des rotors. Ce modèle fut repris plus tard par Lu *et al.* (2003), qui travaillèrent sur l'évolution des propriétés rhéologiques d'un PU soumis à une déformation imposée par les rotors d'un mélangeur interne de type Haake.

Cette approche a été validée par Laguna *et al.* (1982) qui l'ont appliquée pour la calibration de leur mélangeur interne type Haake et pour la mise en place des équations donnant le taux de cisaillement en fonction de la vitesse des rotors, avec un fluide newtonien. Cependant, certaines limites ont pu être mises en évidence par Bocayuva *et al.* (2000), qui ont évalué l'impact de l'addition de poly(oxyde d'éthylène) PEO dans le PC à travers des mesures rhéologiques. Pour cela, un rhéomètre capillaire a été utilisé ainsi qu'un Haake Rheomix 600. Alors que l'étude effectuée sur le rhéomètre capillaire donne de bons résultats (diminution de la viscosité avec l'augmentation de PEO...), les données relevées sur le Haake n'ont pas permis d'obtenir des résultats exploitables par la méthode de Laguna *et al.* (1982).

Bousmina *et al.* (1999) présentent une approche pour calculer le taux de cisaillement et la viscosité d'un polymère fondu à partir du couple mesuré par un mélangeur interne Haake, en faisant l'analogie « Haake-double Couette » (figure I-26).

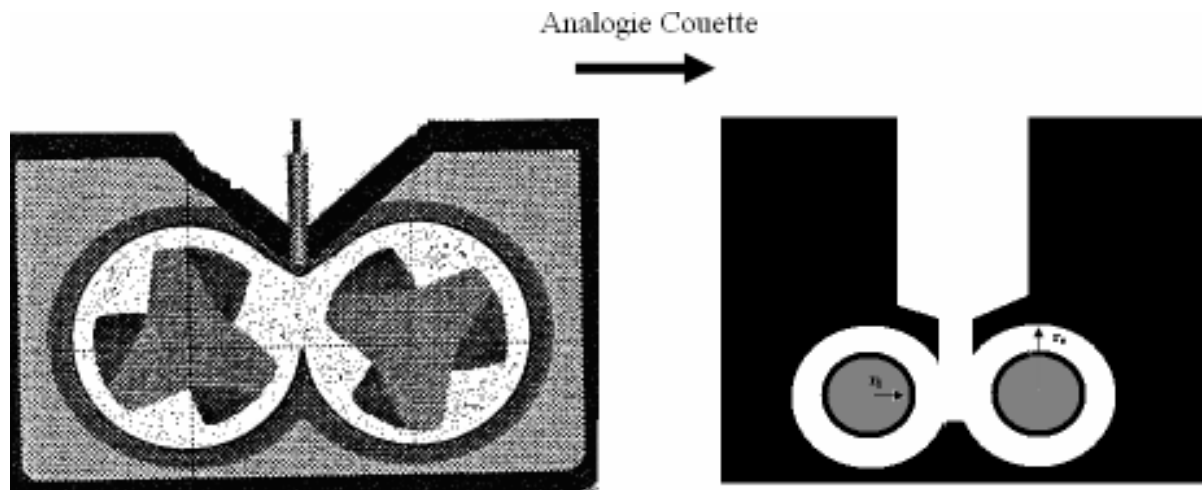


Figure I-26 : Schéma de l'analogie « Haake- double Couette » du mélangeur interne

Ce travail se concentre sur la région correspondant au régime stationnaire de la courbe donnant le couple en fonction du temps, la température étant aussi constante. Le couple total est calculé à partir de la contribution des deux couples exercés par chacun des rotors. Le cylindre intérieur tourne à la vitesse angulaire $\Omega = 2\pi N$ (N étant la vitesse de rotation de la pale tournant la plus vite, c'est la vitesse de consigne) et le cylindre extérieur est supposé fixe. L'écoulement cisailant est supposé laminaire, sous des conditions isothermes avec une parfaite adhérence du fluide à la surface des cylindres et de la paroi latérale. Le bilan de quantité de mouvement se réduit donc à l'expression suivante :

$$\frac{\partial(r^2\tau_{r\theta})}{\partial r} = 0 \quad \text{Eq. I-8}$$

Cette équation indique que sous les hypothèses faites, le couple transféré est constant. En effet, sachant que le couple est le produit d'une contrainte par une surface et par une distance, on peut écrire que le couple s'exerçant sur une surface latérale d'un cylindre de rayon r et de longueur L est donné par :

$$\Gamma = (2\pi rL)r\tau_{r\theta} \Leftrightarrow r^2\tau_{r\theta} = \frac{\Gamma}{2\pi L} \quad \text{Eq. I-9}$$

Avec une loi de viscosité du type loi puissance, des conditions limites imposant une vitesse nulle à la paroi de la chambre et une vitesse angulaire au bord du rotor, les auteurs obtiennent une vitesse de cisaillement effective au centre de l'entrefer de la forme :

$$\dot{\gamma} = (\dot{\gamma}_{1/2})_{\beta \rightarrow 1} = 16\pi N \frac{\beta^2}{(1+\beta)^2(\beta^2-1)} \approx \frac{2\pi N}{\ln(\beta)} \quad \text{Eq. I-10}$$

Avec $\beta = \frac{r_e}{r_i}$ (rapport entre le rayon interne de la cuve du mélangeur et le rayon du Couette équivalent).

En utilisant la même approche que Goodrich et Porter (1967) concernant le calcul du couple total (somme des contributions des deux couples pondérés par le rapport des vitesses de rotation g), ils obtiennent l'équation I-11 pour calculer le couple :

$$\Gamma = 2^{2n+1} \pi^{n+1} K L r_e^2 \frac{N^n (1+g^{n+1})}{(m((\beta)^{2/n} - 1))^n} \quad \text{Eq. I-11}$$

K étant l'indice de consistance de la loi puissance de viscosité (en Pa.s^m) et m l'indice de pseudoplasticité.

En utilisant un polymère dont la dépendance viscosité-taux de cisaillement est connue, déterminée indépendamment par rhéométrie et modélisable par une loi puissance, et cette expression du couple, ils en déduisent le rayon du Couette équivalent (équation. I-12), L étant la longueur du rotor :

$$r_i = \frac{r_e}{\left[1 + \frac{4\pi N}{m} \left(2\pi K L r_e^2 \frac{1+g^{m+1}}{\Gamma} \right) \right]} \quad \text{Eq. I-12}$$

La viscosité correspondante prend alors la forme de l'équation. I-13 :

$$\eta = \frac{\Gamma}{N} \frac{(\beta^2 - 1)}{8\pi^2 L r_e^2 (1+g^2)} \quad \text{Eq. I-13}$$

Cette idée de modéliser le rotor par un cylindre de rayon équivalent a été reprise par la suite avec succès par Aerts (2001).

Jarny et Coussot (2002) travaillèrent sur cette même géométrie de Couette dans le but de déterminer les allures de profils de vitesse tangentielle pour différents types de loi de comportement en cisaillement simple et en régime permanent. De ces travaux, ils ont conclu qu'une grande hétérogénéité du gradient de vitesse dans l'entrefer existe suivant les caractéristiques rhéologiques choisies.

Le modèle développé par Tadmor et Gogos (1979) concerne un mélangeur interne de type Banbury. Dans cette approche, le rotor n'est plus représenté par un simple cylindre du fait de sa géométrie particulière. Deux régions coexistent avec des épaisseurs d'entrefer différentes (figure I-27).

Le rapport entre l'épaisseur de l'entrefer et le rayon du rotor étant très inférieur à 1, l'analyse de l'écoulement se fait en coordonnées cartésiennes. Les hypothèses pour la mise en équation sont les suivantes :

- ✓ Ecoulement laminaire et isotherme ;
- ✓ Pas de glissement aux parois ;
- ✓ Fluide newtonien et incompressible ;
- ✓ Forces de gravitation négligées ;
- ✓ $v_x = v_y = 0$.

La vitesse est donc portée par z et dépend uniquement de y. Les trois composantes de l'équation de bilan de quantité de mouvement se réduisent donc à l'équation I-14 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} \end{array} \right. \quad \text{Eq. I-14}$$

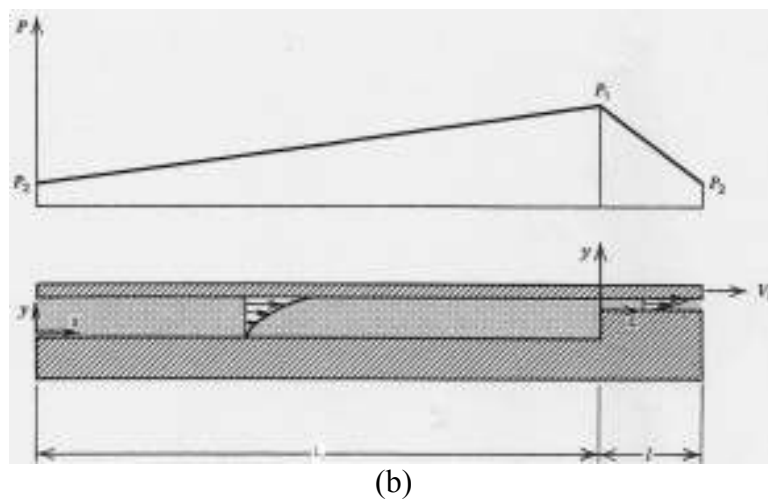
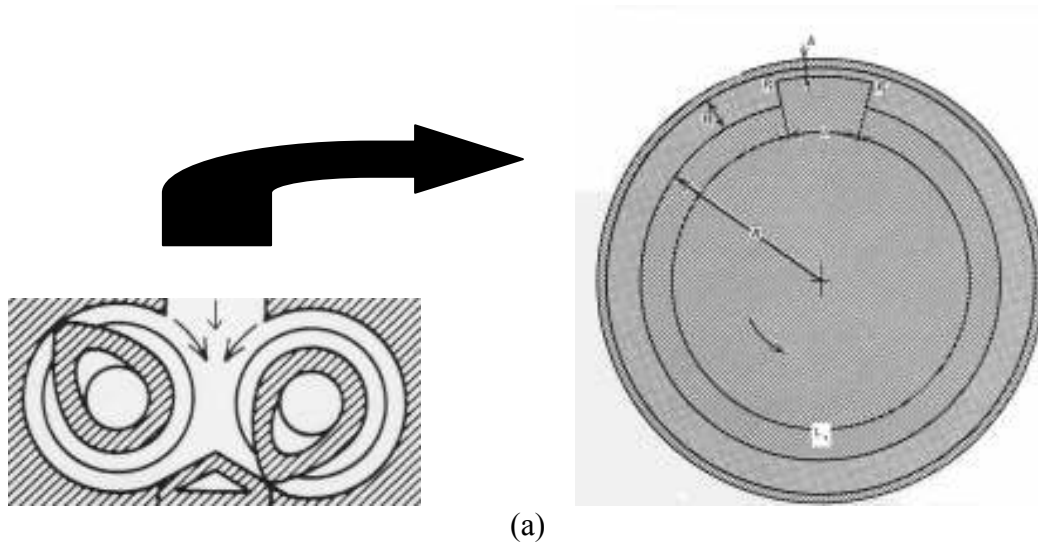


Figure I-27 :
(a) Forme des rotors du Banbury et représentation proposée par Tadmor et Gogos (1979)
(b) Représentation « déroulée » du rotor

La pression est donc uniquement fonction de la coordonnée z alors que la contrainte de cisaillement est elle fonction de y . Le gradient de pression est constant, ce qui implique que la pression augmente linéairement avec z . Par intégration on obtient :

$$\tau_{yz} = \tau_0 - \left(\frac{dP}{dz} \right) y \quad \text{Eq. I-15}$$

avec τ_0 la valeur de la contrainte sur le plan stationnaire.

La contrainte est donc constante en l'absence d'un gradient de pression et est linéaire (suivant y) dans le cas opposé. Le fluide étant considéré comme newtonien, le profil de vitesse est composé de deux termes linéaires superposés : le premier résulte du mouvement du

plateau supérieur et le second du gradient de pression. Le débit par unité d'épaisseur est obtenu en intégrant le profil de vitesse suivant y :

$$q_v = \frac{V_0 \cdot H}{2} + \frac{H^3}{12\eta_L} \left(-\frac{dP}{dz} \right) \quad \text{Eq. I-16}$$

V_0 étant la vitesse du plateau supérieur et H la distance entre le corps du rotor et la paroi du mélangeur (voir figure I-27 (a)).

Nous avons donc le débit dans les deux régions, η_L et η_1 étant les viscosités dans chacune d'entre elles :

$$q_v = \frac{V_0 \cdot H}{2} - \frac{H^3(P_1 - P_2)}{12\eta_L \cdot L} = \frac{V_0 \cdot h}{2} - \frac{h^3(P_2 - P_1)}{12\eta_1 \cdot L_r} \quad \text{Eq. I-17}$$

Yang *et al.* (1995) reprirent ce modèle qu'ils développèrent pour un mélangeur interne de type Haake, ayant une géométrie de rotors différente (figure I-28).

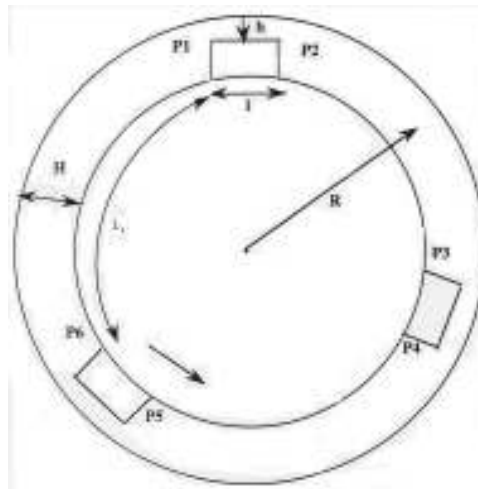


Figure I-28 : Représentation du rotor suivant le modèle de Yang *et al.* (1995)

Le système est similaire à celui exposé précédemment mais calculé trois fois :

$$\begin{aligned} q_v &= \frac{V_0 \cdot H}{2} - \frac{H^3(P_1 - P_6)}{12\eta_L \cdot L_r} = \frac{V_0 \cdot h}{2} - \frac{h^3(P_2 - P_1)}{12\eta_1 \cdot L_r} \\ &= \frac{V_0 \cdot H}{2} - \frac{H^3(P_3 - P_2)}{12\eta_L \cdot L_r} = \frac{V_0 \cdot h}{2} - \frac{h^3(P_4 - P_3)}{12\eta_1 \cdot L_r} \\ &= \frac{V_0 \cdot H}{2} - \frac{H^3(P_5 - P_4)}{12\eta_L \cdot L_r} = \frac{V_0 \cdot h}{2} - \frac{H^3(P_6 - P_5)}{12\eta_1 \cdot L_r} \end{aligned} \quad \text{Eq. I-18}$$

Ces modélisations ne prenaient en compte que des polymères purs. Certains auteurs modélisèrent le phénomène de mélange de plusieurs composés. La dispersion du noir de carbone dans des polymères par exemple a été modélisée par Campanelli *et al.* (2004) dans un mélangeur interne. Le modèle est basé sur deux bilans :

- ✓ Un bilan de matière permettant de calculer le taux d'agglomérat (Eq. I-19) :

$$r_d = -\frac{dC_A}{dt} = k_d(C_A - C_{A\infty}) \quad \text{Eq. I-19}$$

Cette équation prend en compte la concentration en agglomérat C_A ayant une taille supérieure à une taille critique à un temps de mélange donné et la concentration de ce même agglomérat après un temps très long $C_{A\infty}$. Le paramètre k_d représente un taux de dispersion. La condition initiale impose une certaine concentration C_{A0} qui en pratique correspond au temps nécessaire afin que les charges soient suffisamment enduites par le polymère dans le mélangeur et que la dispersion commence (voir figure I-29, début de la zone 1) ;

- ✓ Un bilan d'énergie permettant de connaître la température (équation I-20) :

$$m_c c_p \frac{dT}{dt} = UA_T(T_w - T) + \Delta H_d V_T r_d + V_T N \Delta H_m e^{\frac{-A(T-T_{ref})}{B+T-T_{ref}}} \quad \text{Eq. I-20}$$

Ce bilan prend en compte l'échange thermique entre la charge et le mélangeur interne chauffé à T_w via un coefficient global d'échange de chaleur U , l'énergie nécessaire pour disperser les charges via le taux et la chaleur de dispersion r_d et ΔH_d et enfin l'énergie nécessaire apportée par les rotors pour mélanger le système en utilisant une loi de type WLF que nous développerons plus tard dans l'exposé.

Ces deux bilans permettent de déterminer la valeur de la viscosité qui dépend à la fois de la concentration en noir de carbone et de la température. Le couple, lui, n'est pas calculé de façon « rigoureuse » en utilisant un bilan de quantité de mouvement : les auteurs considèrent que le couple instantané agissant sur les rotors est directement proportionnel à la viscosité à n'importe quel instant (figure I-29).

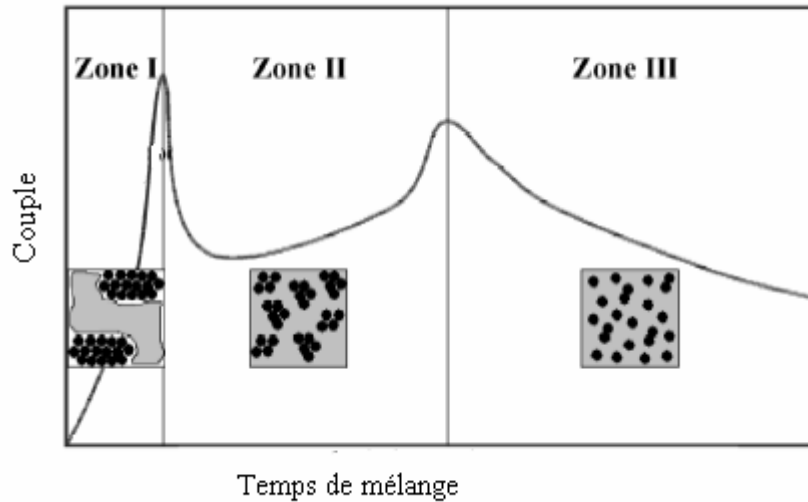


Figure I-29 : Evolution du couple dans un mélangeur interne (Campanelli *et al* (2004))

La première montée du couple est due à l'introduction du mélange. Dans la seconde zone, la viscosité est fonction de deux mécanismes : l'incorporation des charges à l'intérieur de la matrice polymère et l'augmentation de la température due notamment à la dissipation visqueuse qui tend à abaisser la viscosité. Cependant, le premier mécanisme est prépondérant et le couple continue d'augmenter. Cette zone se termine avec l'incorporation totale du noir de carbone, qui correspond à un second pic. Enfin, dans la troisième et dernière zone, la viscosité décroît avec la destruction en petites particules des agglomérats sous l'effet du cisaillement des rotors. Pour chaque zone, une loi de viscosité est proposée et permet de calculer un couple adimensionnel (figure I-30).

Par exemple pour la zone II de la figure I-29, l'équation. I-21 a été utilisée :

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_{1\text{peak}}} = \frac{P_2}{P_{1\text{peak}}} \quad \text{Eq. I-21}$$

Le rapport entre la valeur du couple dans la zone II à n'importe quel instant et la valeur du pic du couple dans la première zone est égal au rapport des puissances instantanées dans ces mêmes zones. Les auteurs égalisent alors ces rapports à une expression faisant le lien entre la viscosité et les variables mesurables telles que le couple ou la puissance.

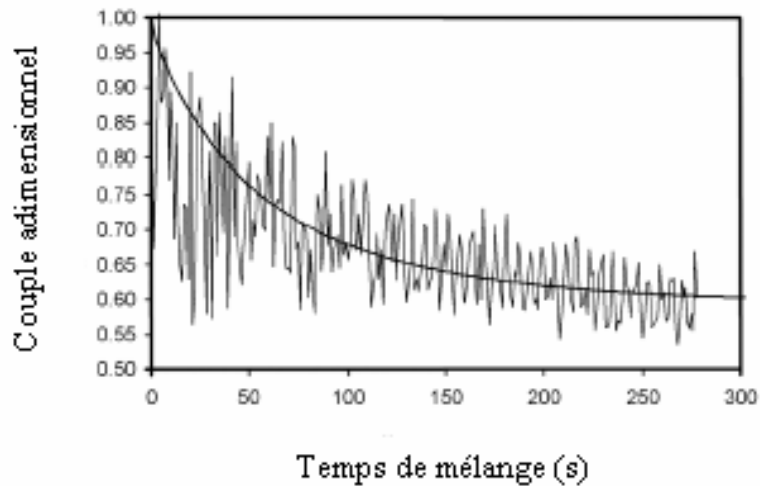


Figure I-30 : Modélisation du couple adimensionnel dans un Haake à 40 tours/min (Campanelli *et al* (2004))

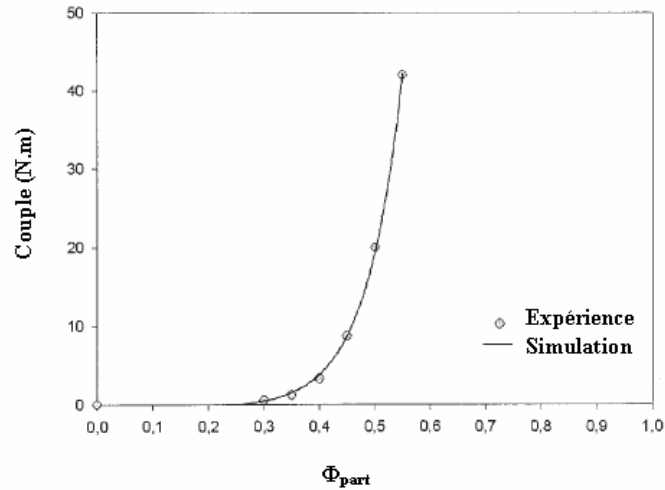
Les modèles caractérisant la dispersion de charges dans une matrice polymère sont nombreux. Ils prédisent l'évolution de la taille des agglomérats suivant les mécanismes d'érosion et de rupture précédemment évoqués. Le mélange peut avoir lieu :

- ✓ En mélangeur interne (Lozano *et al.* (2002)) ;
- ✓ En extrudeuse baxis (Lozano *et al.* (2003)) ;
- ✓ En rhéométrie cône-plan (Rwei *et al.* (1990 et 1991)).

Une autre problématique sur ces systèmes de mélange comprenant des charges est d'étudier le cas où les particules sont minoritaires dans un solvant organique. C'est ce que firent Gaulliard et Leblanc (2004) qui étudièrent, via des mesures de couple, le gonflement de particules de pneu de voiture dans des alcanes de C₁₀ à C₁₆. La modélisation du couple se traduit par une double contribution : celle due aux particules et celle due au solvant. Des mesures ont alors été réalisées pour étudier l'influence de la concentration des particules sur le couple (figure I-31), qui a ensuite été modélisé en régime permanent à partir de l'expression suivante :

$$\Gamma = y_0 + a * e^{(b*\varphi_{part})} \quad \text{Eq. I-22}$$

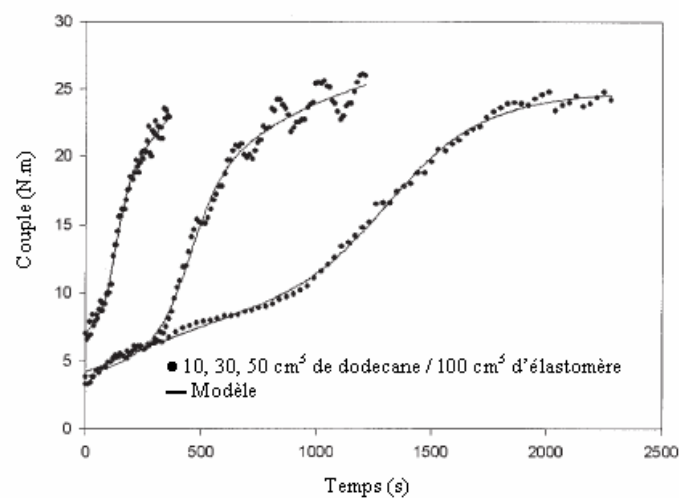
y_0 , a et b étant des paramètres ajustables et φ_{part} la fraction volumique en particule.



**Figure I-31 : Evolution du couple en fonction du pourcentage de particules (20 tours/min, 20°C)
(Gaulliard et Leblanc (2004))**

Le même type de modélisation a été proposé concernant l'influence, à concentration en charge fixée, de l'effet de lubrification apporté par différents solvants à différentes concentrations.

Les auteurs étudièrent également les facteurs influençant le gonflement des particules dans le solvant amenant à une remontée du couple mesuré (influence du ratio entre les deux composés, de la nature du solvant...). Ils en déduisirent une loi empirique de type exponentielle, qui, couplée avec l'équation I-22, permet d'obtenir un modèle représentant la dynamique de remontée du couple (figure I-32).



**Figure I-32 : Comparaison modèle/expérience à T = 20°C
(Gaulliard et Leblanc (2004))**

Filippi *et al.* (2006) ont récemment travaillé sur la recherche de corrélations empiriques pour traduire l'évolution du couple dans un Brabender dans le cas de systèmes réactifs. Les polymères utilisés sont du poly(éthylène téréphtalate) (PET) et du poly(éthylène naphtalate) (PEN) et sont mélangés avec différents composés de faibles masses molaires contenant des groupes hydroxyl, carboxyl, ester ou amine. Ce mélange réactif conduit à la chute des masses molaires des polyesters par des réactions d'alcoolyse, d'acidolyse, d'esterolyse ou d'aminolyse, ce qui se traduit par une chute du couple (figure I-33). Pour modéliser cette chute, des corrélations empiriques en forme de loi puissance ont été trouvées pour traduire l'évolution du couple en fonction de la masse molaire. Cette loi a alors été couplée à une loi cinétique traduisant la conversion de la réaction.

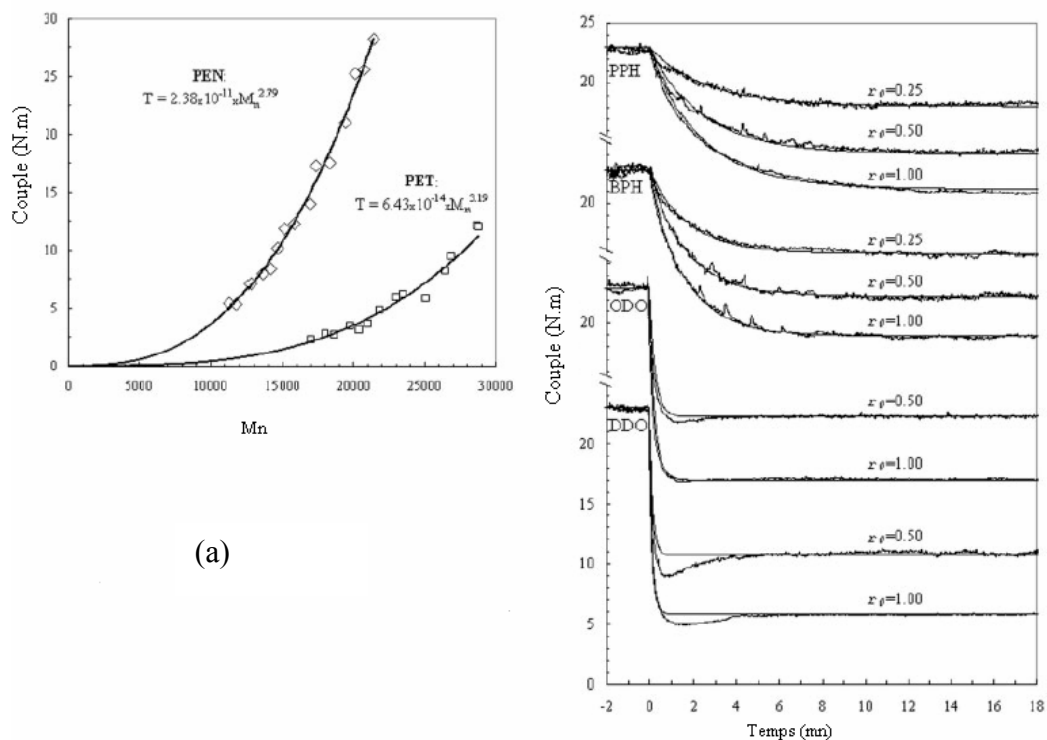


Figure I-33 :
(a) Loi empirique donnant l'évolution du couple en fonction de la masse molaire
(b) Modélisation du couple du système PEN/alcools (DDO, BHP, ODO et PPH) à différentes concentrations x_0
Filippi *et al.* (2006)

Tout comme pour Gaulliard et Leblanc (2004) et Campanelli *et al.* (2004), ce type de modèle, essentiellement basé sur l'expérience, présente l'inconvénient d'être fortement empirique.

4.2. Mélangeur interne et simulation numérique

Le calcul numérique s'est imposé comme un complément ou une alternative aux modélisations « classiques ». La modélisation numérique des écoulements est aujourd'hui un outil indispensable dans de nombreux secteurs des sciences, des technologies et de l'industrie.

Plusieurs équipes ont travaillé sur la représentation des écoulements dans un mélangeur interne, en utilisant des logiciels adaptés à ce type de travail.

Les publications de Nassehi, associé à Freakley (1991), Salemi (1994) ou à Ghoreishy (1997 et 2001) en sont un exemple. Utilisant la méthode des éléments finis, les modèles développés permettent la représentation des écoulements en mélangeur interne. Différents cas de figure sont abordés : le régime permanent aussi bien que le régime transitoire, des modèles isothermes ou non isothermes, la modélisation dans certains cas des champs de pression. Les mélangeurs internes sont également déclinés avec plusieurs géométries de rotors : majoritairement de type Banbury, les écoulements avec des pales plus ou moins étroites sont également représentés. Les conditions limites sont elles aussi étudiées : les conditions de non glissement à la paroi, de glissement partiel ou total sont alternativement incorporées dans les simulations. Enfin, ces modélisations traitent pour la plupart de polymères purs fondus mais on retrouve également des études sur les mélanges entre un polymère et du noir de carbone.

Manas-Zloczower a également utilisé la mécanique des fluides numérique pour la modélisation des phénomènes physiques en mélangeur interne. Associé à Cheng (1989a, 1989b, 1989c, 1990), ils représentèrent grâce à un « Fluids dynamics analysis package » (FIDAP) les écoulements dans un mélangeur de type Banbury. Pour cela, ils utilisèrent la méthode des éléments finis en décomposant le mouvement des rotors dans la chambre de mélange. Dix-huit géométries ont été nécessaires pour représenter une rotation complète des rotors, formant à chaque fois un angle différent entre le bout de la pale et l'axe horizontal comme le montre la figure I-34. Le bilan de quantité de mouvement est alors résolu pour chaque position. Il en résulte les champs de vitesse à l'intérieur de la chambre de mélange. Les études ont été réalisées en régime transitoire et en régime permanent ; en isotherme et en non isotherme. Les différents profils de température et de pression suivant la géométrie sont alors exposés.

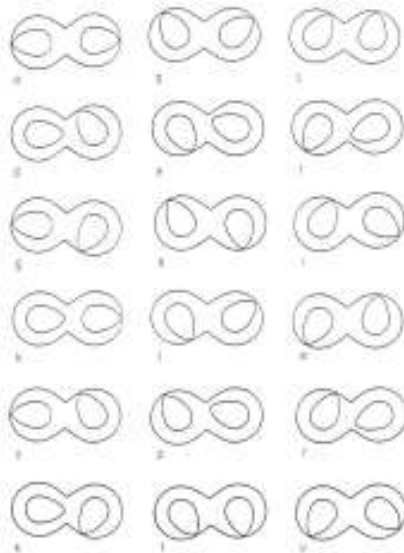


Figure I-34 : La décomposition du mouvement des rotors pour l'analyse numérique (Cheng et Manas-Zloczower (1989a))

Plusieurs conclusions sont intéressantes :

- ✓ Concernant la pression, les auteurs ont remarqué qu'au niveau de l'entrefer, celle-ci est plus élevée à l'avant du rotor qu'à l'arrière quand ce dernier est en mouvement : une sorte « d'aspiration » naît au niveau du rotor, créant un écoulement qui s'oppose au sens de l'écoulement principal (figure I-35) ; c'est un écoulement résistant, comme on peut en trouver en extrusion.

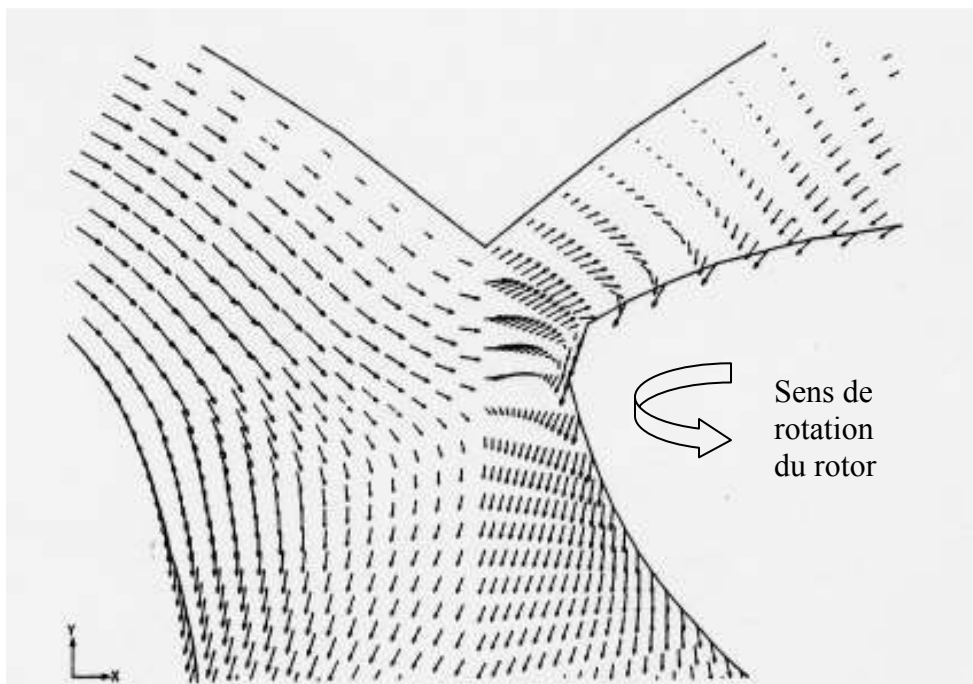


Figure I-35 : Zoom sur les vecteurs vitesses au centre de la chambre : écoulement résistant (Cheng et Manas-Zloczower, (1989c))

- ✓ Des échanges de matière se font alors au centre de la chambre de mélange : l'aspiration créée par le passage rotor au centre va modifier la trajectoire du polymère se trouvant de l'autre côté de la chambre et un échange de matière va donc avoir lieu entre les deux parties de la chambre de mélange Banbury. A l'inverse, aucun échange de matière n'est observé si la pointe des rotors n'est pas située au centre de la chambre.
- ✓ Ces études sont complétées par une analyse des caractéristiques des écoulements dans l'espace. Plus on est près du rayon extérieur de la chambre de mélange, plus l'écoulement est de type élongationnel ($\alpha = 1$), écoulement que l'on retrouve également au centre de la chambre. L'écoulement proche des rotors sans être dans l'entrefer est plus un écoulement rotationnel avec une valeur du nombre d'écoulement nulle. C'est ce que nous observons sur la première représentation de la figure I-36. Mais la taille de l'entrefer joue également un rôle : plus celui-ci est important, plus les régions d'écoulement élongationnel augmentent près des rotors. La deuxième modélisation de la figure I-36 le montre : avec un entrefer trois fois plus important que dans le premier exemple, les zones sombres, synonymes de nombre d'écoulement se rapprochant de 1, sont plus situées autour des rotors. En contrepartie, augmenter la taille de l'entrefer signifie diminuer le taux de cisaillement.

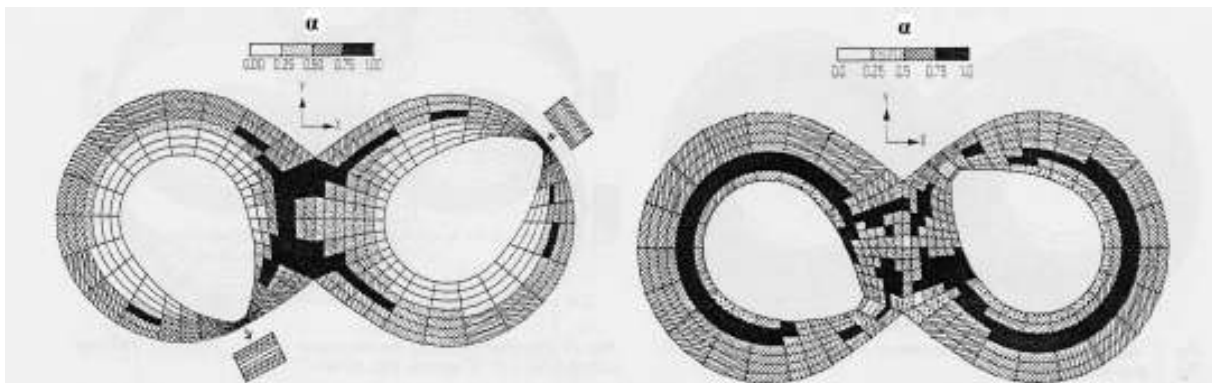


Figure I-36 : Valeur du nombre d'écoulement traduisant le type d'écoulement observé (Cheng et Manas-Zloczower, (1990))

- ✓ La température est elle aussi étudiée et représentée dans certains cas. La figure I-37 est une cartographie des températures régnant dans la chambre après un temps de mélange de trois minutes pour le système SBR/noir de carbone. On remarque que la région la plus vaste est logiquement celle se trouvant à la température matière moyenne qui est d'environ 90°C. Cependant, dans l'entrefer, une partie de la matière

se trouve à une température supérieure. Au fur et à mesure que le temps de mélange augmente, l'homogénéisation des températures est de plus en plus importante. On tend alors vers la température du régime permanent.

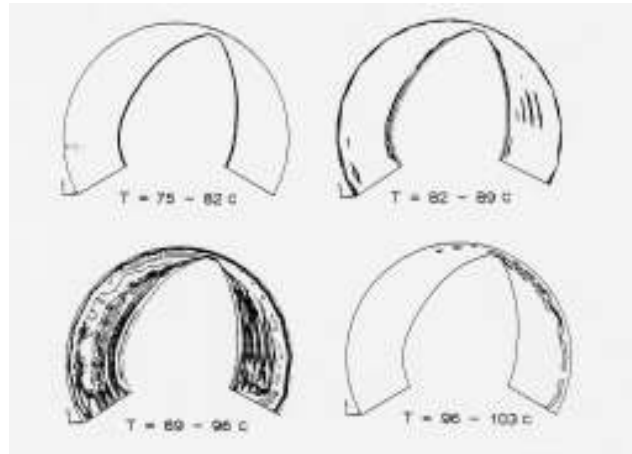
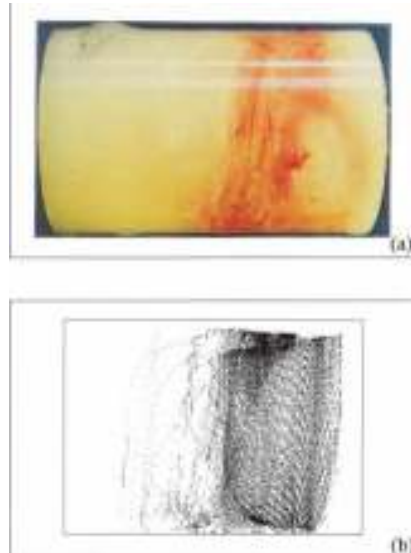


Figure I-37 : Représentation des plages de température (Cheng et Manas-Zloczower, (1989c))

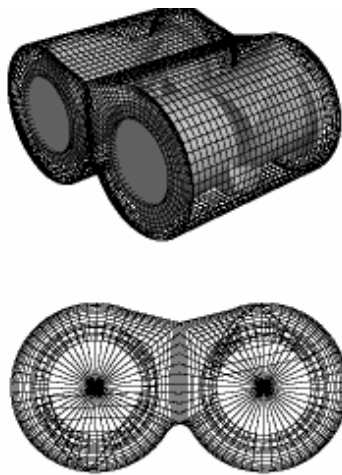
Associé à Teverovsky (2000), Manas-Zloczower a simplifié l'approche de la modélisation de la rotation des rotors dans un mélangeur interne. En effet, le fait de scinder une révolution complète en 18 géométries différentes pour la simulation du mouvement des rotors complexifie le calcul. Ils ont alors utilisé l'analogie « double-Couette » déjà proposée auparavant par Bousmina *et al.* (1999) qui implique alors un maillage du domaine beaucoup plus simple. Les deux régimes d'écoulement (laminaire et turbulent) sont étudiés.

Avec Yao (1998), Manas-Zloczower étudia l'influence de la forme des rotors, la taille de l'entrefer ainsi que l'espace disponible entre les deux rotors sur la distributivité du mélange, toujours à l'aide de traceurs de différentes couleurs (figure I-38) et d'un « FIDAP ». Les conclusions, aussi bien expérimentales que prédites par le modèle, montrent que, jusqu'à une certaine limite, plus l'espace disponible entre les rotors est important, meilleur est l'aspect distributif.



**Figure I-38 : Comparaison entre le modèle et une expérience de traçage
(Yao et Manas-Zloczower, (1998))**

Alsteens (2005) développa également un modèle prédisant à la fois la dispersion de noir de carbone dans une matrice styrène co-butadiène en mélangeur interne et l'aspect distributif de ce mélange. Ce modèle est ensuite couplé à un logiciel dédié aux fluides très visqueux : POLYFLOW®, qui utilise la méthode des éléments finis pour prédire les profils de vitesse et de pression (figure I-39).



**Figure I-39 : Maillage de la chambre de mélange et des rotors
(Alsteens, (2005))**

Kim et White (1988, 1989a, 1989b) ont également procédé à des simulations d'écoulement dans des mélangeurs internes. S'appuyant sur la méthode des éléments finis, ils représentent tout d'abord les profils d'écoulement et de pression pour des fluides newtoniens

isothermes. L'utilisation de la théorie de la lubrification entre deux plaques parallèles implique de se placer en coordonnées cartésiennes et de considérer le rotor comme étant fixe et la chambre de mélange, pleine, tournant autour de lui. Avec cette approche, l'écoulement final résulte de la contribution des différents écoulements présents dans la chambre de mélange : un écoulement longitudinal, un écoulement circonférentiel, un flux dispersif et un flux de transfert entre les deux rotors.

Ces mêmes auteurs se sont intéressés aux fluides non newtoniens et à la prise en compte de l'aspect thermique (1989b, 1991) à travers la dissipation visqueuse, une partie conductive et une partie convective. La loi de viscosité devient alors dépendante du taux de cisaillement et de la température. Cette loi est ensuite introduite dans le bilan de quantité de mouvement qu'ils intègrent après différentes simplifications.

Tongen (2000) utilisa également la mécanique des fluides numérique pour caractériser les écoulements dans un mélangeur avec différentes géométries de pales. Il utilise pour cela des paramètres d'écoulements permettant de traduire l'intensité de déformation à l'intérieur du mélangeur. Les différentes valeurs de ces paramètres vont caractériser différents types d'écoulements (figure I-40).

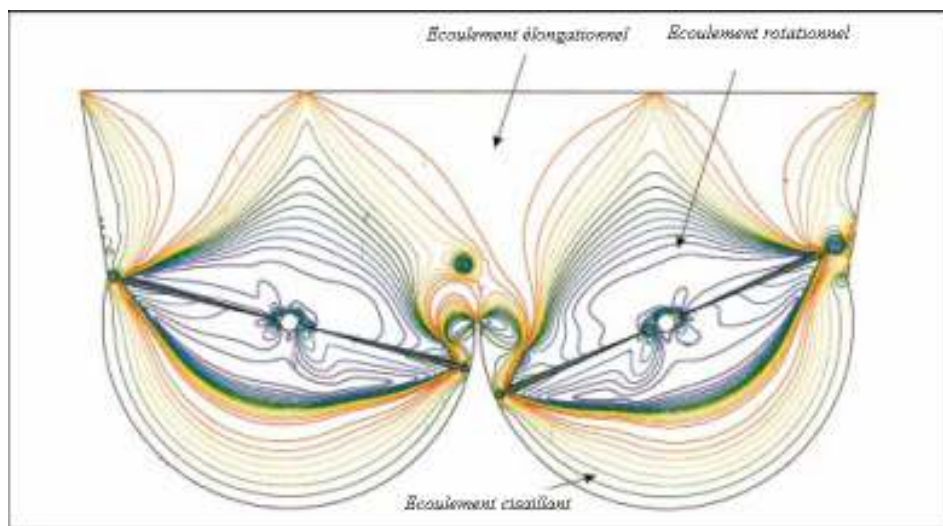


Figure I-40 : Exemple de distribution spatiale instantanée dans un mélangeur interne (Tongen, (2000))

Conclusion

Après avoir rappelé les notions fondamentales sur le processus de mélange, nous avons brièvement décrit les mélangeurs internes et leurs principales caractéristiques. Retenons que grâce à la simplicité d'utilisation et au peu de volume de matière nécessaire pour les expériences, cet appareil est fréquemment utilisé dans la mise en œuvre des polymères et pour toute étude préliminaire à l'extrusion.

Cependant, sa simplicité apparente n'en est pas moins mise à mal par la complexité des écoulements qui y règnent. Les auteurs ayant travaillé jusqu'à présent sur les modélisations en mélangeur interne s'accordent tous pour dire que la représentation des écoulements dans la chambre est très délicate. L'apparition de la mécanique des fluides numérique a aidé à la compréhension générale des écoulements dans un mélangeur interne mais l'inconvénient majeur de ce type de simulation est qu'elle est assez lourde d'utilisation.

Aucun modèle simplifié se basant sur des équations de bilans ne permet de représenter correctement l'évolution du couple en fonction de la nature du mélange qui se trouve dans le mélangeur interne. Dans la grande majorité des cas, les modélisations traitent de polymères purs. Des études qualitatives sur des mélanges entre des composés ayant des ratios de viscosité importants ont été menées, mais peu ont été modélisées : ceci constitue l'originalité du modèle que nous présentons dans cette thèse.

II. Etude expérimentale

Introduction

Après l'étude bibliographique qui a été faite sur les mélangeurs internes et les modélisations de leur action de mélange, nous allons maintenant nous pencher sur les expériences qui ont été menées tout au long de cette thèse, lesquelles serviront de référence à la modélisation qui sera proposée au chapitre suivant. Comme nous l'avons vu précédemment, le mélange de fluides ayant des viscosités très différentes a été très peu modélisé, ce type de mélange constitue donc le cœur de notre démarche de modélisation.

Deux mélanges ont été réalisés dans un mélangeur interne Haake Rheomix 600 de 50 cm³ environ :

- ✓ Le mélange PC/ ϵ -CL ;
- ✓ Le mélange PA6.6/N-Butylbenzenesulfonamide (BBSA).

Le mélange PC/ ϵ -CL a été choisi car différents travaux de recherche ont été menés ces dernières années concernant les constituants de ce système :

- ✓ Sur la polymérisation de l' ϵ -CL à travers des études rhéologiques et cinétiques en extrusion (Gimenez, (1999)) ;
- ✓ En modélisant cette même réaction de polymérisation de l' ϵ -CL en extrusion réactive (Choulak, (2005)) ;
- ✓ Sur la synthèse de copolymères séquencés PC/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) à architecture contrôlée en extrusion (Cayuela, (2006)).

L' ϵ -CL, d'une pureté de 99 %, est fournie par Lancaster, tandis que le PC MAKROLON est un produit de Bayer.

Le deuxième système a quant à lui été choisi en collaboration avec la société Rhodia qui produit le PA6.6. Le BBSA, pur à 99 %, provient de la société Sigma-Aldrich.

Le protocole expérimental se divise en deux parties :

- ✓ Les expériences en mélangeur interne, dont la description a été faite au chapitre I, ont été réalisées à différentes concentrations en plastifiant, à différentes vitesses des rotors et à différentes températures de consigne ;
- ✓ Les mélanges obtenus dans le mélangeur ont ensuite été analysés à l'aide d'un rhéomètre dynamique plan-plan Rheometrics RMS-800 à déformation imposée, après être passé sous une presse permettant d'obtenir des pastilles de 25 mm de diamètre pour une épaisseur d'environ 1 mm. Considérant valide la loi de Cox-Merz (1958), corrélation empirique assimilant la viscosité non newtonienne au module de la

viscosité complexe (Eq. II-1), le balayage en pulsation varie entre 10^{-1} et 10^2 rad/s, ce qui permet de visualiser les propriétés viscoélastiques des polymères fondus dans un domaine de taux de cisaillement correspondant à celui régnant dans le mélangeur interne.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \|\eta^*(\omega)\| \text{ pour } \dot{\gamma} \equiv \omega \quad \text{Eq. II-1}$$

De plus, pour le mélange PC/ ϵ -CL, des expériences de traçage ont été réalisées en colorant l' ϵ -CL et ont permis de visualiser l'opération de mélange, ce qui a été très utile pour la modélisation ultérieure. Le colorant utilisé fut le BASF 58-5850 Paliogen de couleur rouge.

1. Courbes expérimentales types

1.1 Evolution du couple

Le mélangeur interne Haake est un appareil permettant de mesurer le couple résistant s'exerçant sur les rotors, traduisant ainsi la viscosité du milieu.

La figure II-1 est un exemple type de réponse du couple obtenu à l'aide du mélangeur interne Haake. En premier lieu, le PC est introduit dans la chambre de mélange. L'augmentation du couple traduit la friction des granulés qui, sous l'action thermique et mécanique, vont se ramollir puis s'interpénétrer pour former un milieu homogène. Le couple atteint alors un premier régime permanent. L' ϵ -CL, fluide de faible viscosité, est alors introduit rapidement dans la chambre de mélange. Etant donné le rapport des viscosités entre les deux composés (environ 10^6 pour le système ϵ -CL/PC, comme nous le verrons au chapitre suivant), un phénomène de lubrification, se traduisant par une chute du couple, est observé. L'action de mélange conduit toutefois à une homogénéisation progressive du milieu traduite par une augmentation du couple vers une valeur d'équilibre constante.

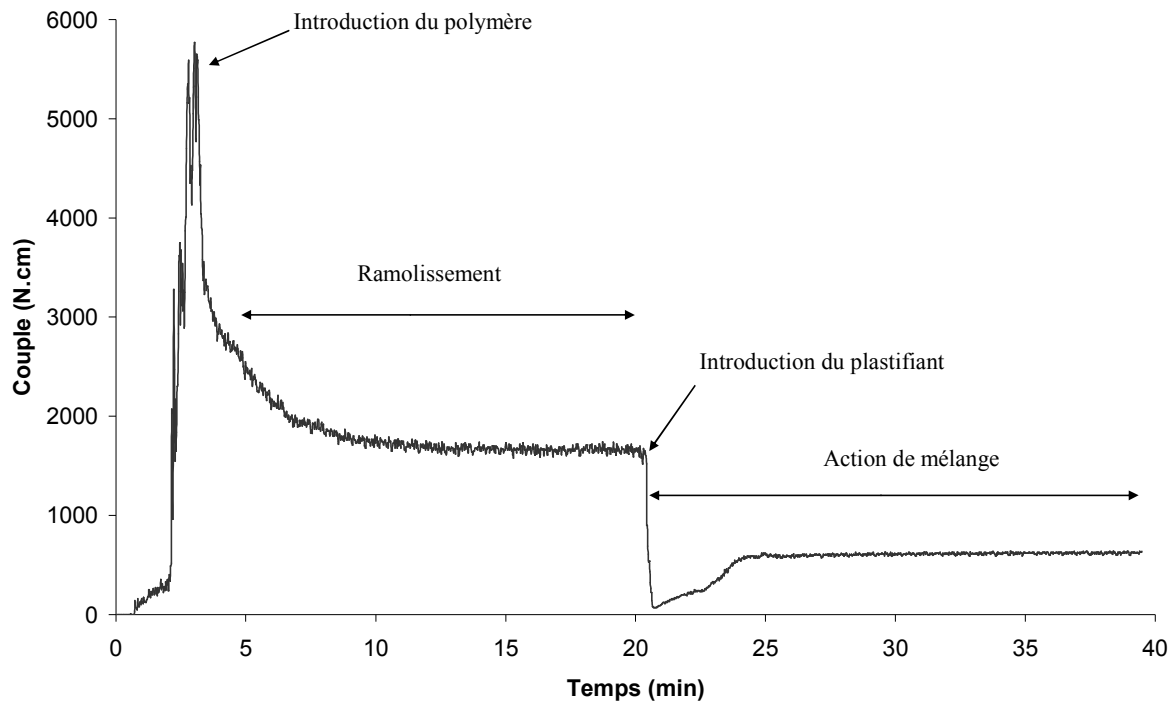


Figure II-1 : Système PC/ε-CL, 50 tours/min, 7.5 % (massique) d'ε-Cl, 200°C

1.2 Evolution de la température

Le mélangeur interne est muni de thermocouples dont un, placé au centre de la chambre de mélange, permet de suivre l'évolution de la température de la matière au cours du temps (figure II-2).

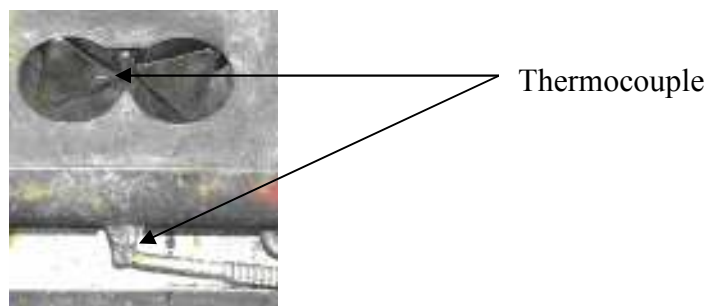


Figure II-2 : Thermocouple permettant de connaître la température de la matière

La figure II-3 rend compte des variations de la température issue de ce thermocouple durant l'expérience qui vient d'être décrite.

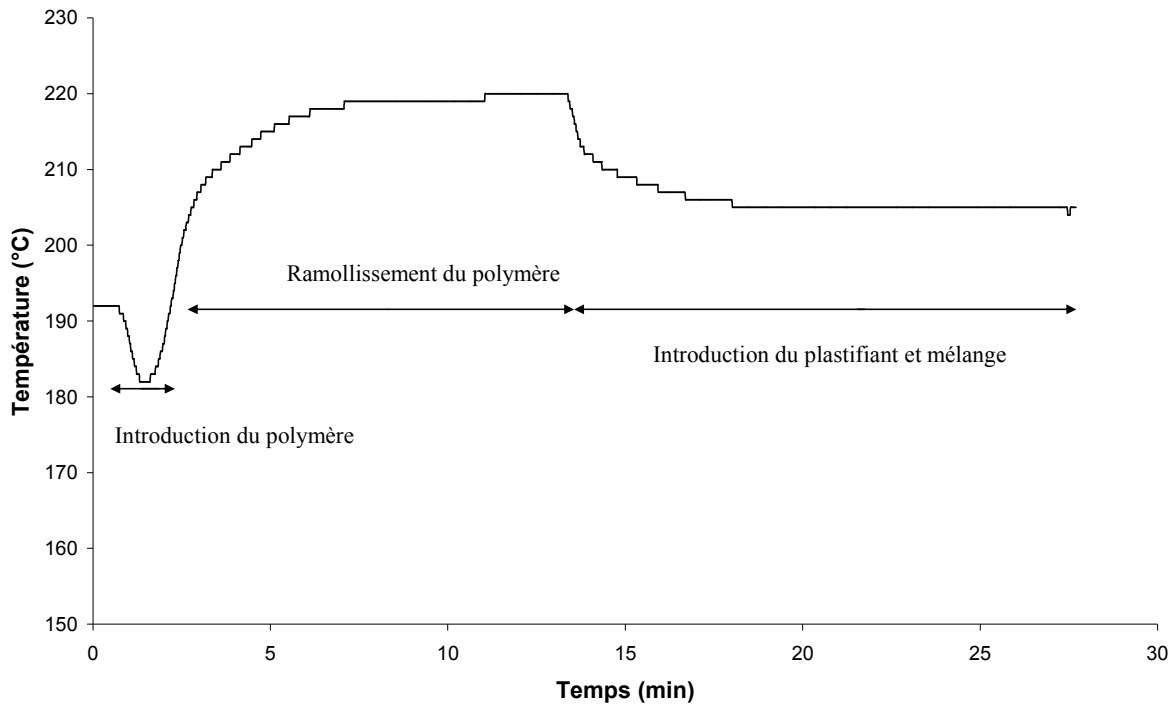


Figure II-3: Système PC/ε-CL, 50 tours/min, 7.5 % (massique) d'ε-CL, 200 °C

La température des trois blocs métalliques constituant le mélangeur interne est fixée au départ à 200°C. La figure II-3 montre que l'introduction du polymère est faite à 193°C. Nous observons une première baisse de température par rapport à la température de consigne, due à l'introduction du polymère froid dans la chambre. En se « ramollissant », le PC va augmenter sa température pour atteindre un premier palier correspondant au premier régime permanent. Ensuite, cette température va chuter ostensiblement en raison de l'introduction dans le milieu de l'ε-CL qui est à température ambiante. Puis le deuxième régime permanent est atteint.

Les variations de température sont donc assez importantes (de l'ordre de 25 °C ici) et ont plusieurs origines :

- ✓ Introduction de la matière à température ambiante ;
- ✓ Friction des rotors sur les granules, dissipation visqueuse ;
- ✓ Système de régulation plus ou moins efficace.

2. Influence des conditions opératoires

2.1 Paramètres expérimentaux étudiés

Différentes conditions opératoires ont été testées expérimentalement pour les deux systèmes PC/ ϵ -CL et PA6.6/BBSA. Les tableaux II-1 et II-2 présentent l'ensemble des manipulations qui ont été faites. On en dénombre 25 différentes pour le système PC/ ϵ -CL et 18 pour le mélange PA6.6/BBSA. Sur le premier système, nous nous sommes intéressés à l'influence de la vitesse des rotors à différentes concentrations pour une température fixe à 200°C, alors que pour le second, c'est la température de consigne qui a été plus étudiée pour une vitesse de rotation de 50 tours/min. L'influence des trois paramètres opératoires (fraction massique, température de consigne et vitesse des rotors) a donc été étudiée à travers les deux types de mélange.

Fraction massique de plastifiant	Vitesse (tours/min)
PC Pur	30, 50, 70, 80, 90, 100
5%	50
7.5%	50(*)
10%	50(*)
12.5%	50(*)
15%	40, 50(**), 60(*), 75, 80, 95, 110
20%	100

Tableau II-1 : Résumé des conditions expérimentales pour le système PC/ ϵ -CL
Certaines expériences ont été réalisées 2 fois (*) ou 4 fois (**)

Fraction massique de plastifiant	Température
5%	230(*), 250(*), 260
7.5%	230
10%	230(*), 240, 250(***), 260, 270
12.5%	230, 240, 250
15%	230

Tableau II-2 : Résumé des conditions expérimentales pour le système PA6.6/BBSA
(*) : Expériences ayant été menées à deux reprises
(***) : A cette température, des expériences à 75 et à 110 t/min ont également été faites

Pour des questions de clarté, seule une partie des courbes obtenues va être présentée dans ce chapitre. L'ensemble des résultats expérimentaux est donné en annexe C.

2.2 Influence de la concentration en plastifiant

2.2.1 Sur le processus de mélange

La fourchette 0-15% (en masse) de plastifiant a été choisie pour une raison principale : la sensibilité du mélangeur interne ne permet pas de détecter un couple résistant au-delà de cette valeur. De plus, c'est en général l'ordre de grandeur utilisé communément entre ces deux types de composés. Les résultats pour le mélange ϵ -CL /PC sont donnés par la figure II-4.

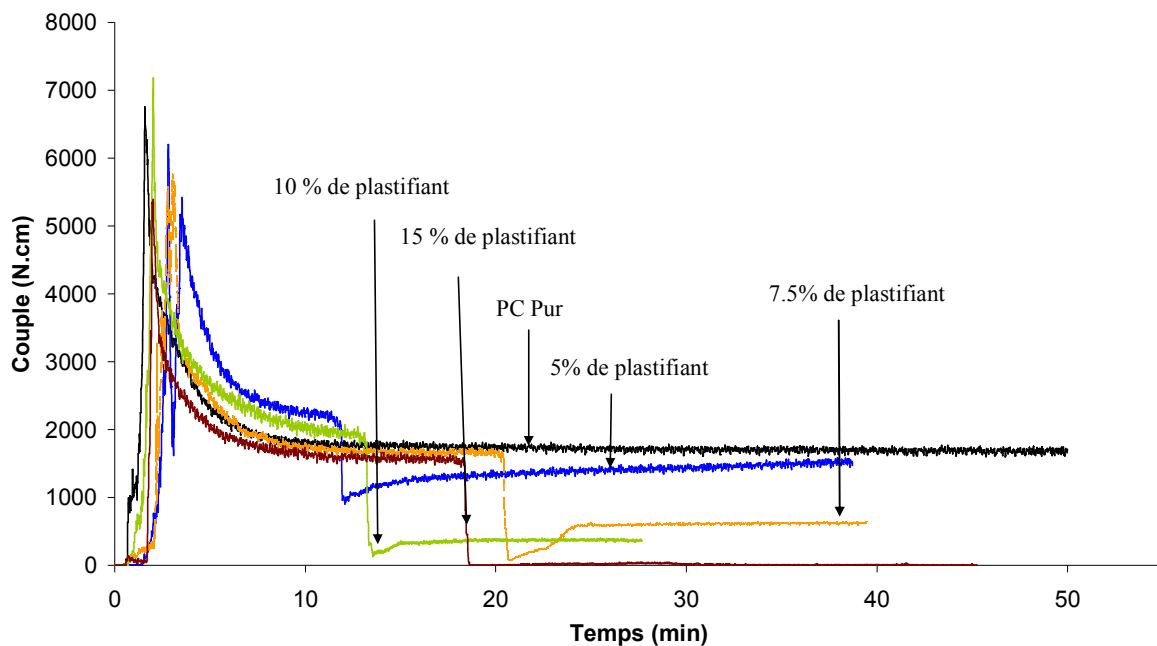


Figure II-4 : Mélange PC/ ϵ -CL, 50 tours/min, 200 °C

Chaque courbe présente les mêmes variations que celles vues précédemment : un premier pic correspondant à l'introduction du PC dans le mélangeur interne puis une diminution du couple suivie d'une chute correspondant à l'introduction de l' ϵ -CL liquide. Le mélange s'homogénéise et le couple augmente à nouveau légèrement pour atteindre un deuxième palier. On remarque logiquement que plus le pourcentage d' ϵ -CL est élevé, moins les valeurs du couple final sont importantes car plus la viscosité du mélange final est faible. La chute initiale du couple est elle aussi dépendante de la quantité d' ϵ -CL introduite : elle est

plus importante pour un pourcentage de plastifiant élevé, l'effet de lubrification étant plus marqué dans ce cas de figure. La figure II-5 illustre cette tendance.

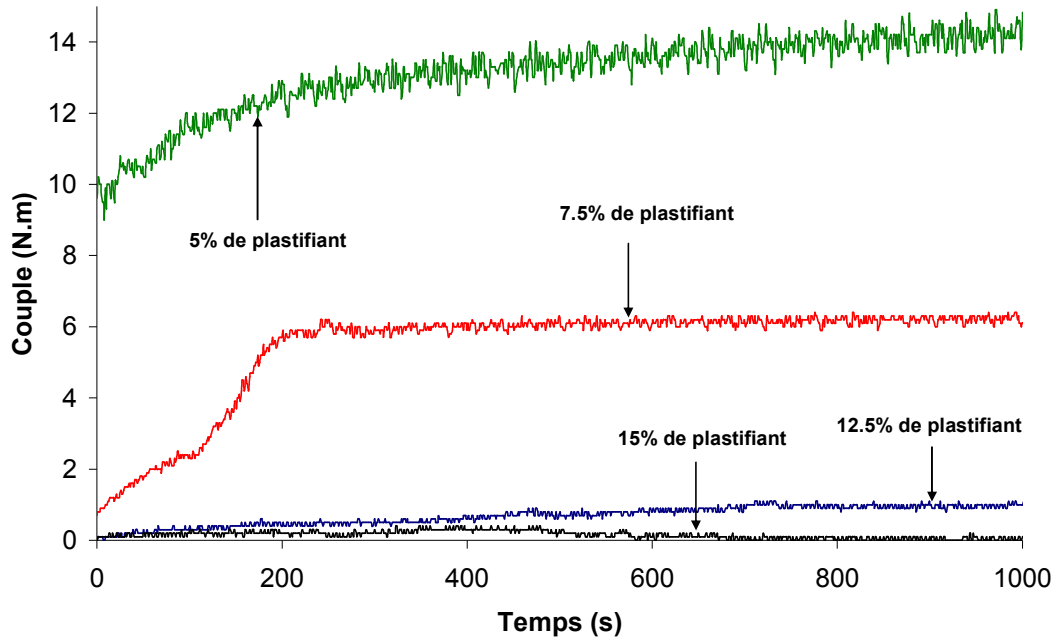


Figure II-5 : Valeur du couple initial en fonction de la quantité d' ϵ -Cl introduite, 200°C, 50 tours/min

La figure II-6 présente le même type de variation obtenue avec le système PA6.6/BBSA.

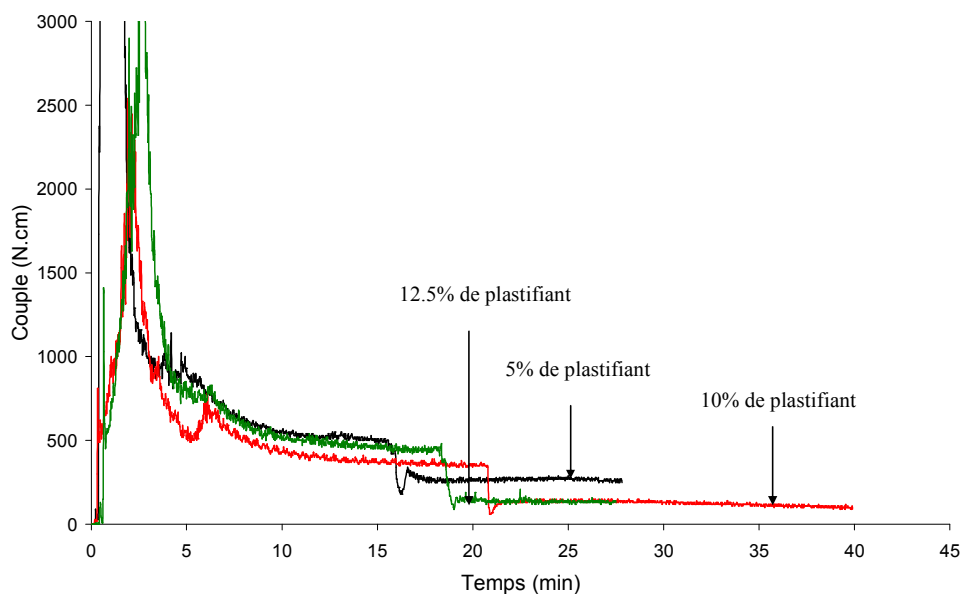


Figure II-6 : Mélange PA 6.6/BBSA, 50 tours/min, 250°C

Les mêmes conclusions s'appliquent à ces expériences. On remarque également que les valeurs du couple sont globalement plus faibles. Les viscosités du PA6.6 et du mélange dans ces conditions semblent inférieures à celles présentées par le système PC/ ϵ -CL : la rhéométrie confirmera ce résultat. Cette tendance implique que globalement, il est plus délicat de mesurer les écarts de couple pour des mélanges de compositions proches (10 et 12.5 % par exemple) car l'effet de lubrification est moins important, le PA6.6 étant beaucoup moins visqueux que le PC et le BBSA beaucoup plus visqueux que l' ϵ -CL. L'étude quantitative sera faite au chapitre III.

Parallèlement, plus on ajoute de plastifiant dans la chambre de mélange, plus la chute de température est importante (figure II-7). En effet, on observe une chute d'environ 13 °C pour un pourcentage en plastifiant de 7.5 % alors que la chute est de 15 °C pour 10 % et de 19 °C pour 15 %. Ceci est logique dans le sens où plus on rajoute de plastifiant froid dans la chambre de mélange, plus la température de la matière va être affectée par cette introduction.

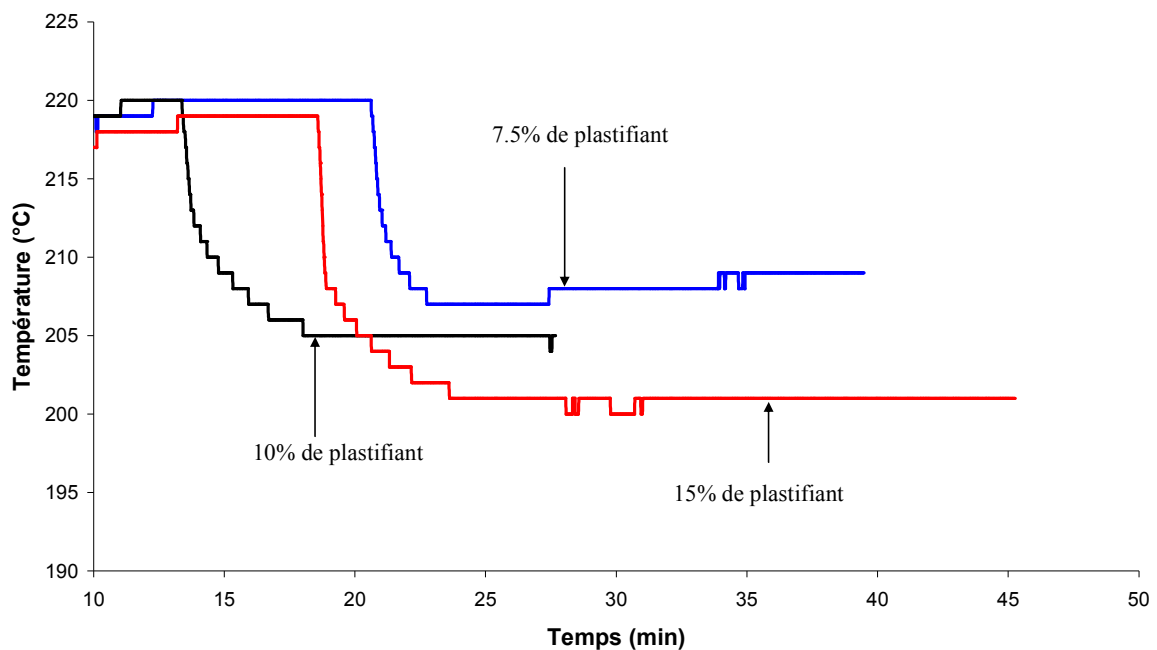


Figure II-7 : Evolution de la chute de température en fonction du pourcentage de plastifiant (système PC/ ϵ -CL, 50 tours/min, 200 °C de consigne)

2.2.2 Sur la viscosité finale

Les figures II-8 et II-9 montrent les résultats obtenus par rhéométrie.

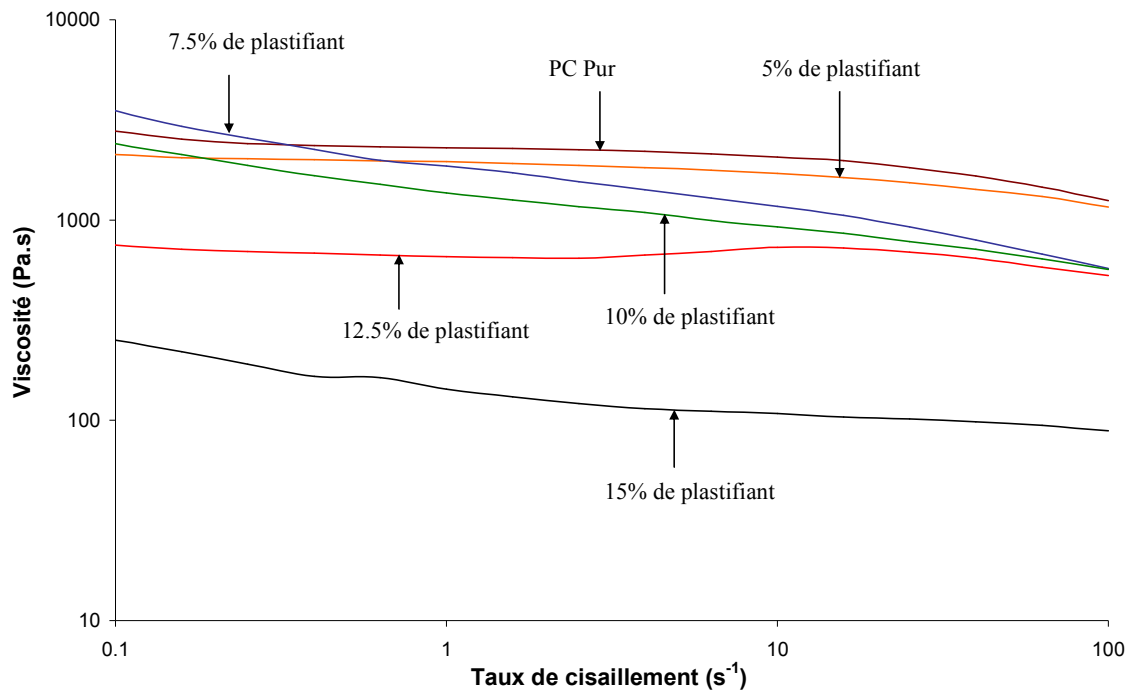


Figure II-8 : Rhéométrie du système PC/ε-CL à 240°C

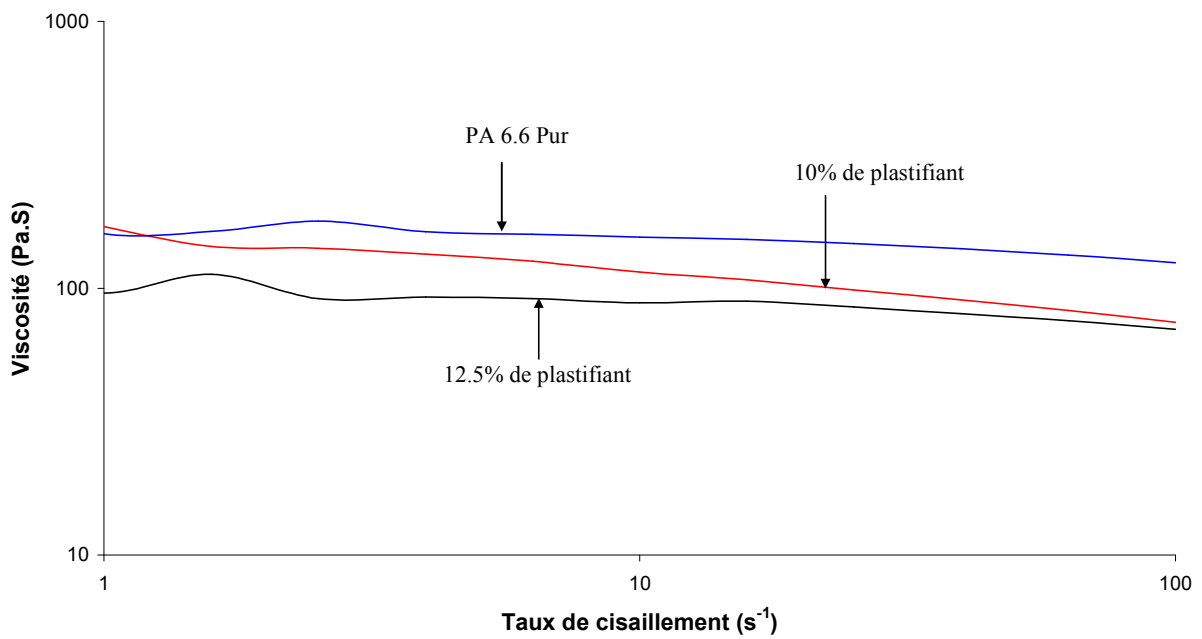


Figure II-9 : Rhéométrie du système PA 6.6/BBSA à 280°C

Les résultats sont en accord avec ceux qui donnent l'évolution du couple dans le mélangeur interne : plus le plastifiant est en quantité importante dans le mélange, plus la viscosité finale est faible. On remarque également que globalement, la viscosité à l'état fondu du premier système PC/ ϵ -CL est plus importante que celle du mélange contenant le PA6.6 et le BBSA dans ces domaines de taux de cisaillement. Les valeurs pour les faibles taux de cisaillement sont un peu plus délicates à évaluer (augmentation de la courbe à 7.5 % pour le premier graphique, légères oscillations pour les courbes à 10 % et 12.5 % pour le second), probablement en raison d'une dégradation des pastilles ; mais dans l'ensemble, les résultats obtenus sont ceux attendus.

2.3 Influence de la vitesse des rotors sur le processus de mélange

Afin de comprendre le mécanisme de mélange, l'influence de la vitesse de rotation des rotors pour une fraction massique d' ϵ -CL donnée a été étudiée (figure II-10).

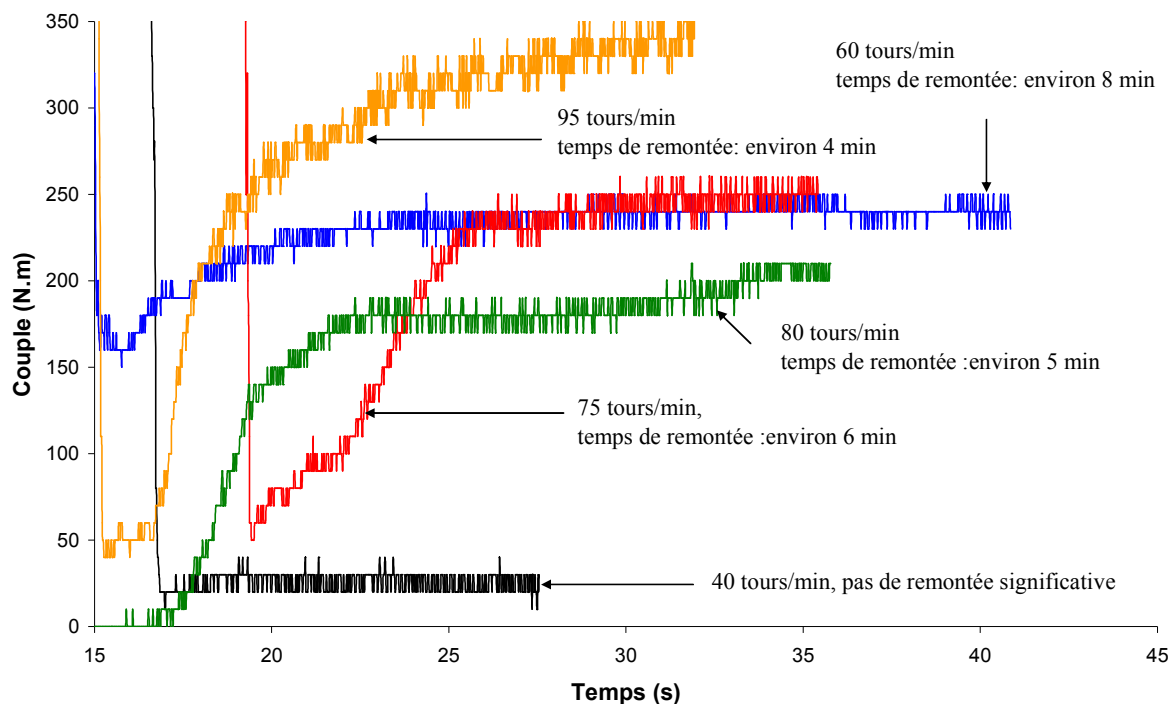


Figure II-10 : Etude de la remontée du couple après injection de plastifiant (15 % ϵ -CL, 200 °C)

On observe que la vitesse de rotation des rotors a une influence non négligeable : plus cette vitesse est élevée, plus la remontée du couple vers sa valeur d'équilibre est rapide. La

capacité de mélange sous l'action de la rotation des rotors est donc importante : plus les rotors tournent vite, plus le mélange s'opère rapidement et plus on atteint le régime permanent rapidement. En revanche, si la vitesse des rotors est trop faible, le couple n'augmente pas après l'injection d' ϵ -CL. Le mélange dans ce cas est uniquement diffusif, les rotors ne tournant pas assez vite pour assurer une action mécanique suffisante permettant l'introduction des molécules de plastifiant dans le polymère. La figure II-10 montre que la vitesse de rotation joue un rôle sur le couple final : globalement, plus les rotors tournent rapidement, plus le couple final est élevé.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le couple et la vitesse des rotors peuvent être assimilés respectivement à la contrainte et au taux de cisaillement (Goodrich et Porter (1967), Laguna *et al.* (1982)). Si l'on trace le rapport Couple/vitesse en fonction du temps (figure II-11), on peut alors visualiser la viscosité du mélange.

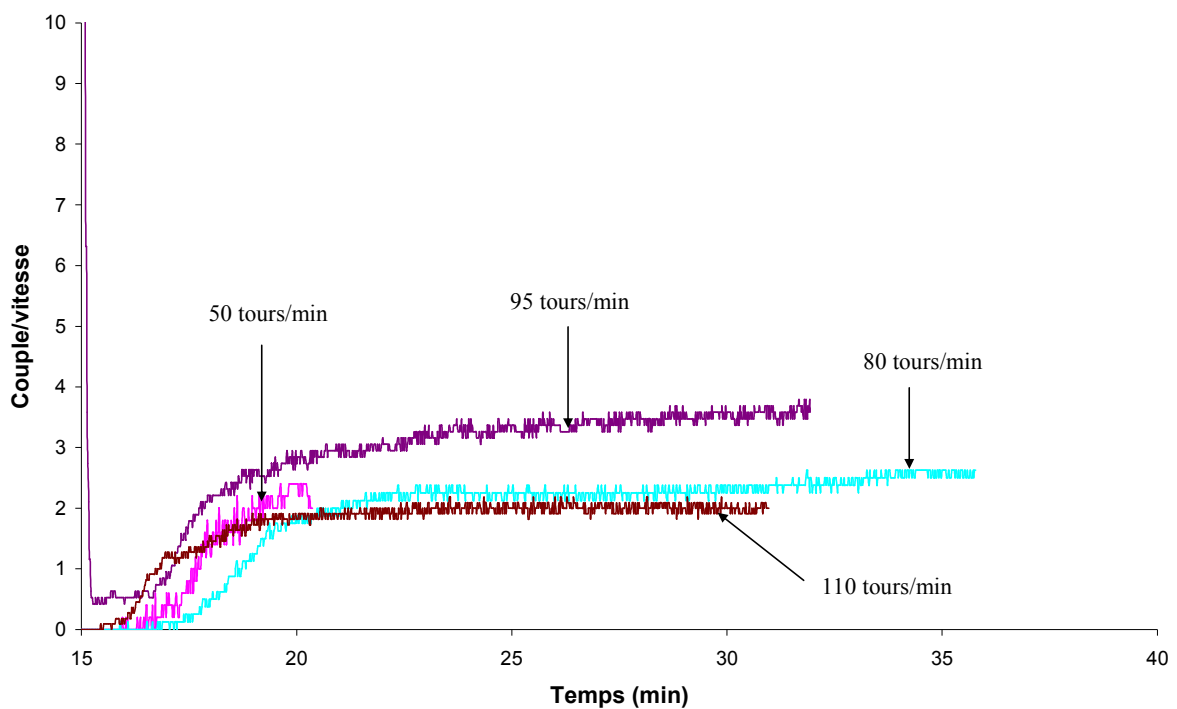


Figure II-11 : Etude du rapport Couple/Vitesse, système ϵ -Cl/PC, 200°C de consigne

Sachant que l'on fait l'hypothèse d'expériences isothermes et connaissant les imprécisions de mesures du mélangeur interne, on peut considérer que ce rapport entre le couple et la vitesse des rotors symbolisant le rapport entre la contrainte et le taux de cisaillement montre des viscosités constantes : les mélanges ont un caractère newtonien.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec le système PA 6.6/BBSA apportant les mêmes conclusions (figure II-12).

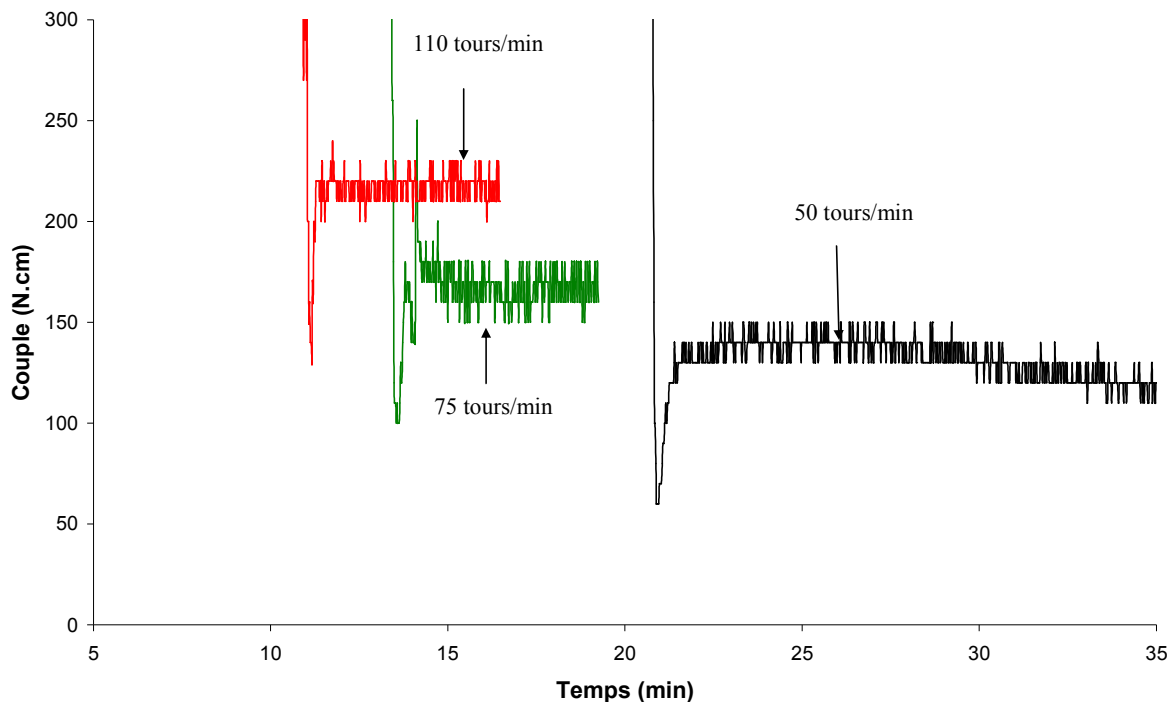


Figure II-12 : Evolution du couple pour le système PA 6.6/BBSA en fonction de la vitesse de rotation des rotors (10 % de plastifiant, 250 °C)

2.4 Influence de la température de consigne

L'augmentation de la température régnant dans la chambre de mélange conduit nécessairement à diminuer la viscosité du mélange final et par conséquent le couple final. Cette évolution a correctement été visualisée pour le mélange PA 6.6/BBSA avec les mêmes conditions de concentration et de vitesse de rotation (figure II-13).

Il est également intéressant de noter que la vitesse de remontée du couple dépend de la température de consigne : en effet, plus cette température est importante, plus le couple remonte rapidement (phénomène très visible entre les courbes à 240 °C et 250 °C). La vitesse d'incorporation semble donc dépendante de la température de consigne : plus celle-ci est élevée, plus le mélange se fait rapidement.

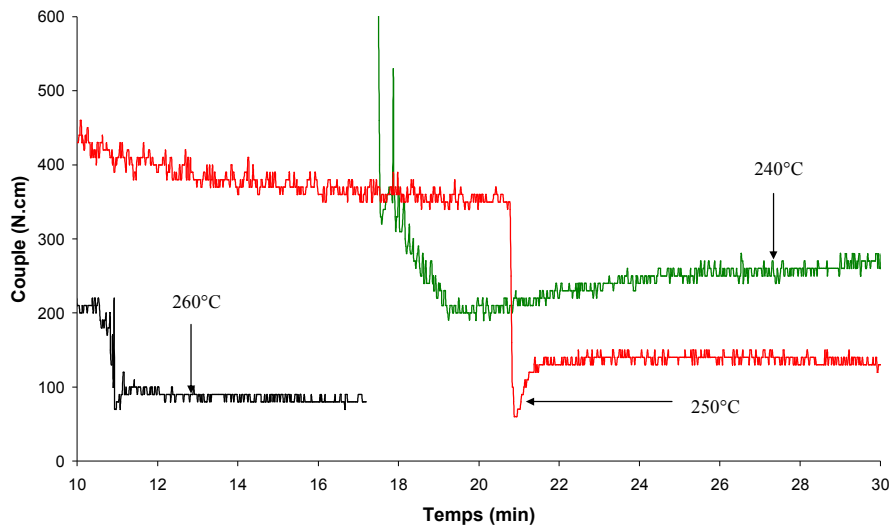


Figure II-13 : Mélange PA6.6/BBSA au moment de l'injection de plastifiant pour différentes températures de consigne (10 % de BBSA, 50 tours/min)

3. Coloration du plastifiant : visualisation du processus de mélange

Des expériences de traçage ont été réalisées en colorant 4,5 g d' ϵ -CL et en les mélangeant à 50 g de PC dans le Haake. Après arrêt et démontage à différents moments du processus de mélange (figure II-14), des clichés photographiques de la chambre de mélange ont été pris.

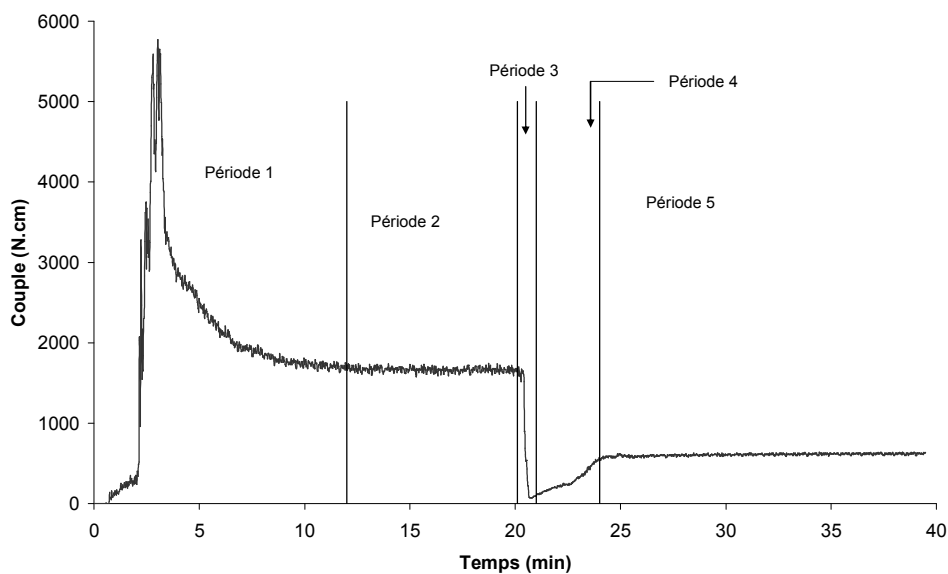


Figure II-14 : Découpage de la courbe d'évolution du couple, 7.5 % d' ϵ -CL, 200 °C, 50 tours/min

La période 1 correspondant au ramollissement des granulés ne présente que peu d'intérêt concernant cette étude. Chaque autre période a par contre été visualisée et photographiée. Les figures II-15 et II-16 représentent la seconde et la troisième période.



Figure II-15 : Couple constant, régime permanent avec PC seul



Figure II-16 : Injection de l'ε-CL, chute du couple

Initialement, le PC est majoritairement situé à la périphérie de la chambre sur le rayon extérieur et entre les deux rotors (figure II-15). Les parties plus foncées où il y a donc moins de PC sont principalement situées dans la concavité créée par la géométrie des rotors.

La figure II-16 est une photographie prise juste après l'injection de l'ε-CL (chute du couple, période 3). On observe que le plastifiant, coloré en rouge, est localisé également à la périphérie de la chambre de mélange et au contact des rotors, formant une double couche avec le PC. Le polymère se situe toujours dans la partie la plus externe de la chambre.

Durant la période 4 (figure II-17), le couple remonte au fur et à mesure que l'ε-CL se mélange avec le PC. La double couche est maintenant beaucoup moins visible, le plastifiant se répartissant de façon plus uniforme dans la chambre. Le polymère, quant à lui, semble rester majoritairement sur le rayon extérieur de la chambre, mais des « paquets » de matière commencent à apparaître sur les rotors.

Durant la dernière période pendant laquelle le régime permanent est atteint, on remarque qu'il y a de plus en plus de mélange PC/ε-CL réparti dans l'ensemble de la chambre (figure II-18). L'ε-CL a en quelque sorte « décollé » le polymère du rayon extérieur pour « remplir » de façon plus uniforme l'espace situé dans la concavité des rotors. Au fur et à mesure que le mélange s'est effectué, le remplissage de la chambre de mélange est devenu plus uniforme.



Figure II-17 : Remontée du couple après injection du plastifiant



Figure II-18 : Régime permanent du mélange

La dernière photo (figure II-19) montre la matière récupérée sur le rayon extérieur, collée à la chambre de mélange. On observe assez bien que tout le PC n'a pas été complètement mélangé avec l' ϵ -CL (parties blanches). Bien que le couple soit constant, le mélange n'est pas encore parfaitement homogène. Il l'aurait été au bout d'un temps beaucoup plus long nécessaire à l'action de la diffusion, étape ultime du processus de mélange.



Figure II-19 : Matière récupérée en fin de manipulation

Les photos ont été prises afin de visualiser la pénétration de l' ϵ -CL dans la couche de polymère par adjonction d'un colorant à cette dernière. Elles ont également montré que l'essentiel de ce processus de mélange s'effectuait dans l'entrefer et que le mélange était la combinaison d'une action mécanique et d'un phénomène diffusif.

Conclusion

A partir de deux systèmes différents, PC/ ϵ -CL d'une part et PA 6.6/BBSA d'autre part, nous avons pu étudier l'influence de différents paramètres opératoires sur ce type de mélange, à savoir :

- ✓ La concentration en plastifiant ;
- ✓ La vitesse des rotors ;
- ✓ La température de consigne.

Les changements observés suite à ces variations sont conformes à ce que l'on attendait et ont été vérifiés, pour certains, par des études rhéologiques.

Dans le but d'avoir une vision claire du mécanisme de mélange dans un mélangeur interne, des expériences de coloration du plastifiant ont été réalisées. Cette étude qualitative nous a permis de mieux comprendre le processus de mélange et par conséquent, nous a aidé à construire le modèle que nous allons exposer maintenant.

III. Modélisation du processus de mélange en mélangeur interne

Introduction

A l'issue des expériences menées en mélangeur interne et de la bibliographie sur le sujet, un modèle dynamique représentant le mélange entre deux fluides de viscosités très différentes est proposé. Ce modèle a été construit à partir de l'approche classique du génie des procédés, à savoir l'écriture de bilans et l'expression des flux dans des volumes de contrôle simples, ce qui le différencie des modélisations qui ont été faites jusqu'à présent qui se basent essentiellement sur des simulations via des logiciels de mécanique des fluides numériques. La programmation est faite en FORTRAN avec la méthode des collocations orthogonales comme méthode de discrétisation spatiale.

Ce chapitre s'articule selon trois axes :

- ✓ La présentation du modèle ;
- ✓ L'établissement des bilans (matière, énergie, quantité de mouvement) ;
- ✓ La détermination des principaux paramètres.

1. Mise en place du modèle : conception d'un schéma d'écoulement simplifié

L'objectif de la modélisation est la représentation du phénomène de mélange entre un liquide de faible viscosité et un polymère de viscosité beaucoup plus importante en mélangeur interne. Les deux données expérimentales disponibles sont la température de la matière et surtout le couple. En effet, il est très caractéristique du phénomène de mélange car, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, il chute brutalement avec l'introduction d'un plastifiant, et, au fur et à mesure que le mélange s'effectue dans la chambre, il remonte pour atteindre un régime permanent. C'est donc cette partie de la courbe qui fait l'objet de la modélisation.

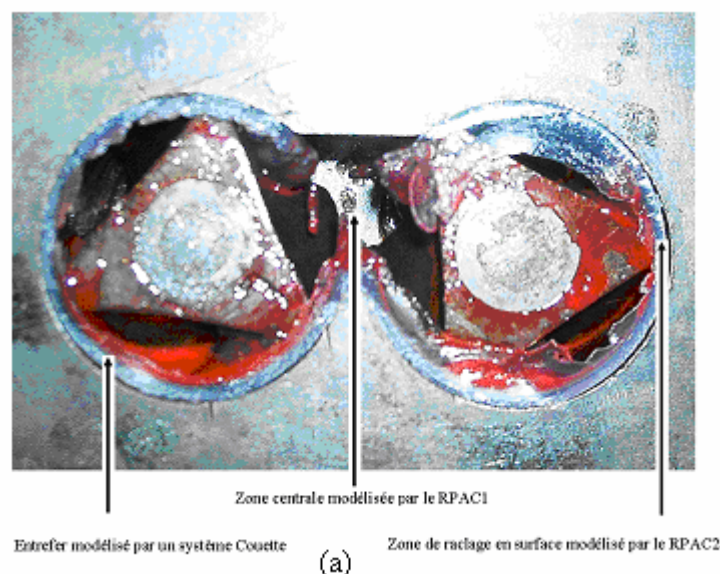
Les clichés photographiques nous ont permis de déceler la présence d'une « double couche » initiale dans l'entrefer juste après l'injection de plastifiant dans le mélangeur interne. Nous avons également vu à travers ces photographies l'importance tout au long du processus de mélange de cette partie de la chambre : le polymère pur se loge préférentiellement dans l'entrefer tout comme le plastifiant. Nous avons alors retenu l'approche généralement utilisée pour représenter les rotors dans une chambre de mélangeur interne et reprise notamment par Bousmina *et al.* (1999) : l'assimilation des rotors à un système Couette. Avec cette représentation, la matière est donc supposée être uniquement localisée entre l'extrémité des

rotors assimilés à des cylindres et la paroi extérieure du mélangeur. En combinant le phénomène de « double-couche » et cette représentation « double Couette », les équations bilans dans l'entrefer ont pu être mises en place.

Les photographies ont également mis en relief le rôle de « raclage » des rotors dans la chambre. La représentation de ce phénomène de raclage est faite par un Réacteur Parfaitement Agité Continu (RPAC2) qui échange une certaine quantité de matière avec l'entrefer, délimité par le sommet des rotors d'un côté et la paroi de la chambre de mélange de l'autre. Ce réacteur décrit un phénomène de mélange convectif. Dans l'entrefer, le mélange s'effectue essentiellement par diffusion.

La matière déplacée de l'entrefer vers le centre de la chambre occupe alors un volume représenté également par un autre Réacteur Parfaitement Agité Continu (RPAC1). Un débit de raclage entre les réacteurs est donc nécessaire, ce débit, considéré comme constant, sera un des facteurs de l'efficacité du mélange distributif. Ce second réacteur doit également représenter le volume accessible à la matière au niveau des rotors, ceux-ci n'étant pas cylindriques, comme la géométrie de Couette le suggère, mais hélicoïdaux. Néanmoins, ce second volume est beaucoup plus petit que la zone centrale de la chambre de mélange.

A partir de cette vision simplifiée de l'écoulement et des résultats expérimentaux précédents, nous proposons une représentation qualitative du processus de mélange basée sur la figure III-1 relative à l'action d'un seul rotor.



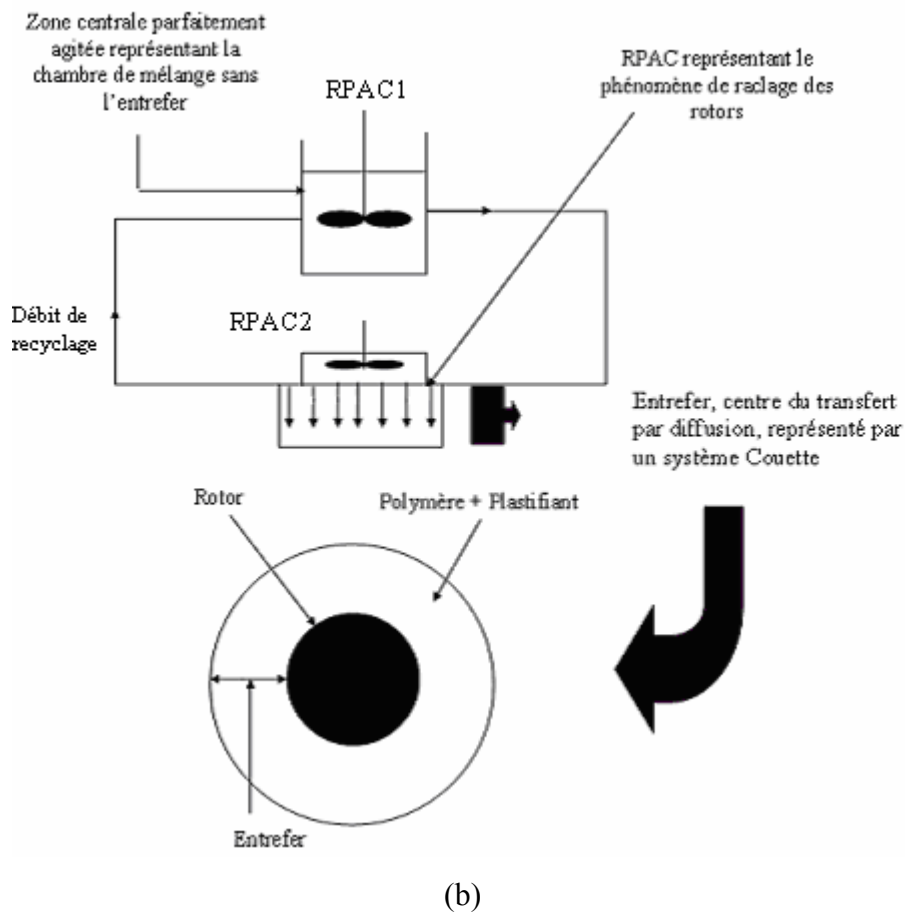


Figure III-1 :

- (a) Correspondance entre le modèle et la géométrie réelle du mélangeur
 (b) Le modèle représentant l'action d'un rotor dans un mélangeur interne

Les bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement peuvent alors être détaillés sur les différentes parties constituant le modèle d'écoulement.

2. Mise en équation du modèle

2.1 Bilan de matière

L'ensemble des bilans de matière est relatif à la quantité de plastifiant présente dans les différents volumes. Ces quantités sont exprimées en fractions volumiques.

2.1.1 Sur le RPAC1

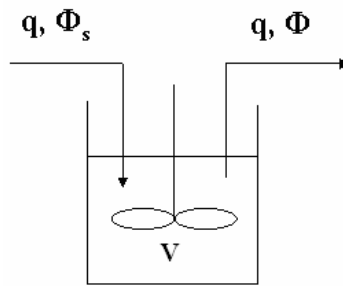


Figure III-2 : Le RPAC1

Dans ce réacteur de volume V arrive une certaine quantité de plastifiant de fraction volumique Φ_s venant du RPAC2 selon un débit volumique total q . En sortie, le flux est à la fraction volumique Φ selon le même débit total. Sachant qu'il n'y a aucune réaction chimique et que le volume total V est supposé constant, l'équation bilan peut donc s'écrire :

$$V \frac{d\Phi}{dt} = q(\Phi_s - \Phi) \quad \text{Eq. III-1}$$

2.1.2 Sur le RPAC2

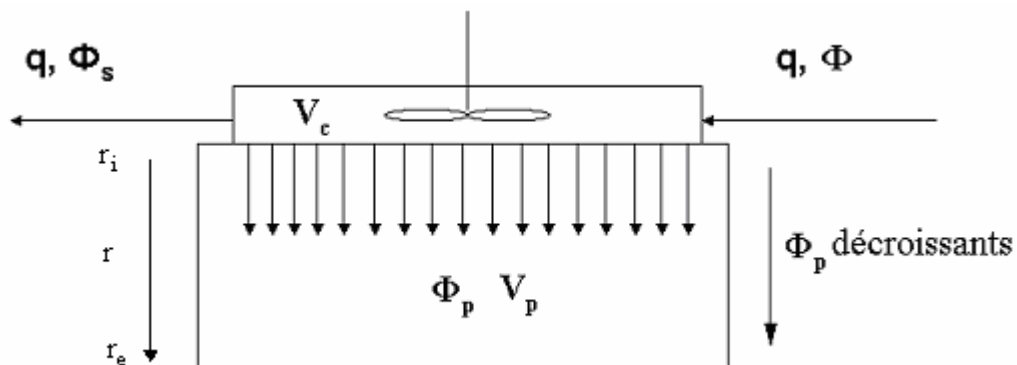


Figure III-3 : Représentation du RPAC2

Le RPAC2, représentant le phénomène de raclage des rotors, voit arriver dans son volume V_c une certaine quantité de matière de fraction volumique Φ provenant du RPAC1. Les flux sortants sont au nombre de deux :

- ✓ Un premier, retournant vers le RPAC1 pour former le cycle ;
- ✓ Un second, diffusif, allant dans l'entrefer, modélisé par un système Couette.

On a donc une équation bilan sur le RPAC2 de la forme :

$$V_c \frac{d\Phi_s}{dt} = q(\Phi - \Phi_s) + D.A_s \left(\frac{\partial \Phi_p}{\partial r} \right)_{r=r_i} \quad \text{Eq.III-2}$$

avec V_c le volume du RPAC2, Φ_s la fraction volumique de sortie et Φ_p la fraction volumique dans l'entrefer.

La diffusion s'effectue quant à elle selon un coefficient D , considéré comme constant dans le modèle, à travers une surface A_s représentant la surface du cylindre de Couette équivalent.

2.1.3 Dans l'entrefer

Sachant que l'unique transfert de matière dans l'entrefer est assimilé à un transfert diffusionnel purement radial, le bilan de matière dans ce volume de contrôle peut alors s'écrire, en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial \Phi_p}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi_p}{\partial r} \right) \right) \quad \text{Eq. III-3}$$

La fraction volumique Φ_p est égale, en $r = r_i$ c'est-à-dire au niveau du rayon du cylindre de Couette équivalent, à la fraction Φ_s . Cette égalité ainsi que la modélisation du phénomène à l'aide du RPAC2 permettent de représenter la notion de surface parfaitement agitée à l'aide d'un volume équivalent V_c .

2.2 Bilan de quantité de mouvement

Les équations de Navier Stokes vont permettre de représenter les vitesses dans l'entrefer. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour les simplifier.

Tout d'abord, l'écoulement dans un viscosimètre de Couette peut être vu comme un écoulement se faisant suivant la direction θ et ne dépendant que de r . Le cylindre central tourne à une vitesse angulaire Ω et le cylindre extérieur est fixe (figure III-4).

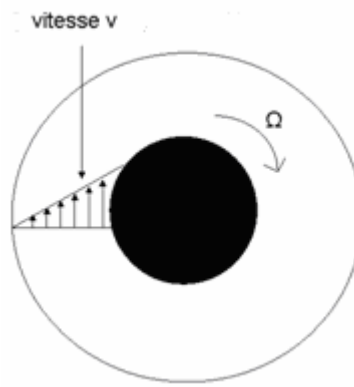


Figure III-4 : Profil de vitesse dans l'entrefer

En supposant la pression uniforme et en négligeant l'accélération de la pesanteur, le bilan de quantité de mouvement devient :

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right) = - \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \right) \quad \text{Eq. III-4}$$

Concernant les contraintes de cisaillement, seule la contrainte $\tau_{r\theta}$ n'est pas nulle. Celle-ci s'exprime comme étant le produit de la viscosité par le taux de cisaillement :

$$\tau_{r\theta} = \tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Eq. III-5}$$

ce qui en coordonnées cylindriques devient, avec les hypothèses faites sur la vitesse :

$$\tau = \eta \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) \right) \quad \text{Eq. III-6}$$

On a donc un bilan de quantité de mouvement qui prend la forme de l'équation III-7 :

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right) = - \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left(\eta r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) \right) \right\} \right] \quad \text{Eq. III-7}$$

L'hypothèse du régime stationnaire est envisageable tant le phénomène diffusionnel est le facteur limitant. En effet, une première approximation montre que les valeurs des

coefficients de diffusion pour ce type de mélange sont de l'ordre de 10^{-11} m²/s (voir le détail des calculs en annexe B) alors que la viscosité cinématique est plus de l'ordre de l'unité, en m²/s également (une viscosité dynamique en 1.10^3 Pa.s et un masse volumique de 1000 kg/m³). Le rapport de ces deux grandeurs aboutit à une constante de temps relative au phénomène de diffusion beaucoup plus importante que la constante de temps relative au transport de quantité de mouvement. On obtient alors l'équation III-8 relative au bilan de quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left(\eta_r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) \right) \right\} = 0 \quad \text{Eq. III-8}$$

2.3. Bilan d'énergie

Nous avons vu lors du chapitre II que des variations importantes de température étaient observées lors de l'introduction du plastifiant froid dans le polymère. Un bilan d'énergie est donc nécessaire pour modéliser ces changements de température. En effet, même si ceux-ci peuvent paraître assez faibles, ils ont une influence sur le comportement du système du fait de la variation de la viscosité avec la température. Pour dresser ce bilan, nous considérons que la température à laquelle le mélangeur interne est chauffé est constante dans les trois blocs métalliques. Les rotors, bien que non régulés thermiquement, sont supposés être à la même température que celle des parois, T_w . Cette hypothèse peut se justifier facilement par le fait que la distance entre les rotors et la paroi extérieure n'excède jamais quelques millimètres. Les bilans d'énergie dans les deux RPACs et dans l'entrefer vont donc nous permettre de visualiser l'évolution de la température dans la chambre de mélange.

2.3.1 Dans le RPAC1

Ce RPAC représente la partie de la chambre qui n'est pas l'entrefer. Dans un RPAC, le bilan d'énergie sous sa forme générale prend en compte les enthalpies de mélange entrante et sortante ainsi que l'énergie non thermique, la quantité de chaleur échangée et la variation d'énergie interne comme le montre l'équation III-9 :

$$qh_s + \dot{W} + \dot{Q} = qh + \frac{dU_i}{dt} \quad \text{Eq. III-9}$$

avec h et h_s les enthalpies volumiques des flux d'entrée et de sortie du système et U_i l'énergie interne du système.

Or, dans un système isochore et isobare, la variation d'énergie interne se transforme en variation d'enthalpie et l'on peut considérer qu'au niveau du RPAC1, le flux d'énergie non thermique est nul car on néglige à ce niveau la dissipation visqueuse. L'équation III-9 devient alors :

$$qh_s + \dot{Q} = qh_s + \frac{dH}{dt} = qh_s + \frac{d(V.h)}{dt} \quad \text{Eq. III-10}$$

\dot{Q} peut être assimilé au flux de chaleur échangé avec les parois extérieures du RPAC1 représentant la partie centrale métallique du mélangeur qui se trouve à une même température de consigne T_w (cf. figure III-5). En effet la matière dans ce réacteur est en contact avec les parois de la chambre de mélange ne se situant pas dans l'entrefer : c'est en grande partie le centre de la chambre de mélange. Cette surface étant difficilement mesurable, nous la rendrons égale à la surface du cylindre intérieur représentant le rotor, le volume de l'entrefer étant par ailleurs environ égal dans notre modèle au volume représentant le centre de la chambre de mélange. T étant la température du mélange à un instant t , \dot{Q} peut donc s'écrire comme le produit d'un coefficient global d'échange de chaleur U par une différence de température, A_s étant la surface d'échange correspondant essentiellement à la surface de la chambre se situant entre les deux rotors :

$$\dot{Q} = U.A_s.(T_w - T) \quad \text{Eq. III-11}$$

Concernant la variation enthalpique, on peut l'exprimer pour une transformation isobare en fonction de la capacité calorifique et de la température :

$$dh = C_p dT \quad \text{Eq. III-12}$$

où C_p est la capacité calorifique volumique considérée comme constante.

L'équation bilan sur le RPAC1 devient donc :

$$V.C_p \frac{dT_s}{dt} = q.C_p.(T_s - T) + U.A_s.(T_w - T) \quad \text{Eq. III-13}$$

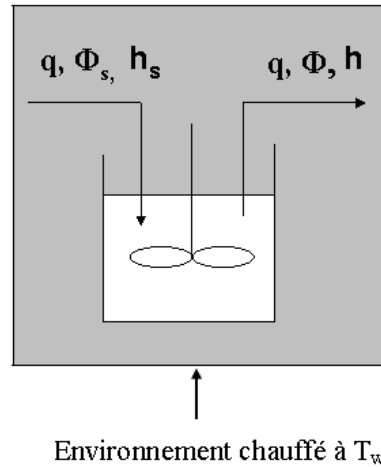


Figure III-5 : Représentation des grandeurs du bilan d'énergie pour le RPAC1

2.3.2 Dans le RPAC2

Pour ce deuxième RPAC faisant la liaison entre le RPAC1 et l'entrefer, l'établissement du bilan d'énergie s'effectue de façon analogue. Ce réacteur représente le phénomène de « raclage » des rotors aboutissant à l'efficacité du mélange distributif. La surface d'échange A_s est supposée identique à celle présentée précédemment car les grandeurs surfaciques sont relativement faibles. Elle représente la surface du cylindre intérieur sur laquelle un échange convectif, via un coefficient global d'échange de chaleur U , va s'opérer entre la matière et le rotor supposé être à la température de consigne T_w (cf. figure III-6). De plus, ce RPAC est en contact direct avec le mélange situé à la surface de l'entrefer : un échange de chaleur va donc avoir lieu entre les deux volumes au niveau du rayon du cylindre intérieur. Le transfert se faisant toujours des zones les plus chaudes vers les zones les plus froides, le flux thermique sera entrant car le polymère, de conductivité thermique k , essentiellement situé dans l'entrefer, est chauffé alors que le plastifiant introduit est à température ambiante.

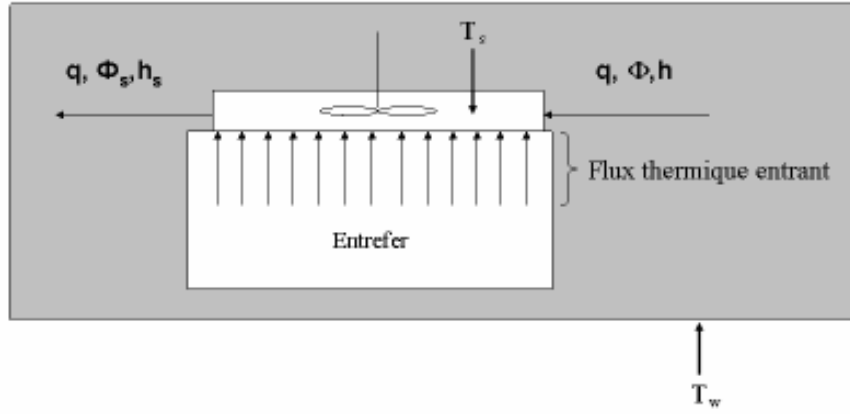


Figure III-6 : Bilan d'énergie dans le RPAC2

L'équation bilan dans ce réacteur est donc :

$$V_c \cdot C_p \frac{dT_s}{dt} = q \cdot C_p (T - T_s) + U \cdot A_s (T_w - T_s) + k \cdot A_s \left. \frac{\partial T_p}{\partial r} \right|_{r=r_i} \quad \text{Eq. III-14}$$

2.3.3 Dans l'entrefer

Par rapport aux bilans déjà exposés dans les deux RPACs, un terme source supplémentaire va s'ajouter au bilan d'énergie : la dissipation visqueuse. Ce phénomène résulte de la transformation de l'énergie mécanique apportée par la rotation du cylindre intérieur en énergie thermique provoquée par le frottement de ce cylindre sur le mélange. Le terme de dissipation visqueuse s'écrit, en coordonnées cylindriques et en reprenant les hypothèses déjà évoquées concernant la vitesse et la contrainte de cisaillement :

$$\tau \left(\frac{-v}{r} \right) + \tau \left(\frac{dv}{dr} \right) = \tau \left(\frac{dv}{dr} - \frac{v}{r} \right) = \eta (\dot{\gamma} : \dot{\gamma}) \quad \text{Eq. III-15}$$

D'autre part, le plastifiant dont on veut connaître l'évolution de la température est en contact dans l'entrefer avec le polymère : un terme conductif est donc nécessaire, tout comme pour le RPAC2, mais sur l'ensemble de l'entrefer. Ce transfert conductif est supposé suivre une loi de type loi de Fourier :

$$\dot{Q} = -k \nabla T \quad \text{Eq. III-16}$$

Ce qui donne comme bilan, au niveau de l'entrefer, en coordonnées cylindriques :

$$C_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \eta \left(\frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} \right)^2 + k \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) \right) \quad \text{Eq. III-17}$$

2.4 Conditions initiales

2.4.1 Sur la concentration

L'introduction de plastifiant dans la chambre de mélange crée un phénomène de lubrification qui aboutit à une chute brutale du couple. Cette chute est dépendante de la quantité de plastifiant que l'on introduit. Nous avons vu dans le chapitre II que plus la quantité de plastifiant est importante, plus le phénomène de lubrification est marqué. Dans le modèle que nous proposons, nous ne cherchons pas à représenter ce phénomène d'envahissement du plastifiant dans la chambre de mélange aboutissant à la valeur minimale du couple, ce processus est de toute façon très rapide. Nous fixons uniquement les conditions initiales de manière à obtenir la valeur minimale du couple observé expérimentalement. Pour ce faire, nous répartissons le plastifiant dans les trois volumes disponibles dans le modèle :

- ✓ Le RPAC1 représentant la chambre de mélange sans l'entrefer ;
- ✓ Le RPAC2 symbolisant le phénomène de raclage des rotors ;
- ✓ La couche1 dans l'entrefer (cf. figure III-7).

Ce choix de répartition est motivé par les expériences menées précédemment qui ont été photographiées et présentées dans le chapitre II. Il est également nécessaire de respecter la quantité totale de plastifiant introduite expérimentalement.

2.4.1.1 Sur le RPAC1

Dans ce réacteur, la quantité de plastifiant initialement introduite dépend majoritairement des conditions opératoires. Elle est typiquement comprise entre 5 et 20 % en volume comme nous le verrons au cours du chapitre IV.

2.4.1.2 Dans l'entrefer

Les photographies prises lors des expériences de coloration ont permis de mettre en évidence la formation d'une double couche dans l'entrefer. Une partie du plastifiant doit donc

être initialement comprise dans ce volume. Schématiquement, nous avons donc le cas de figure suivant (figure III-7) :

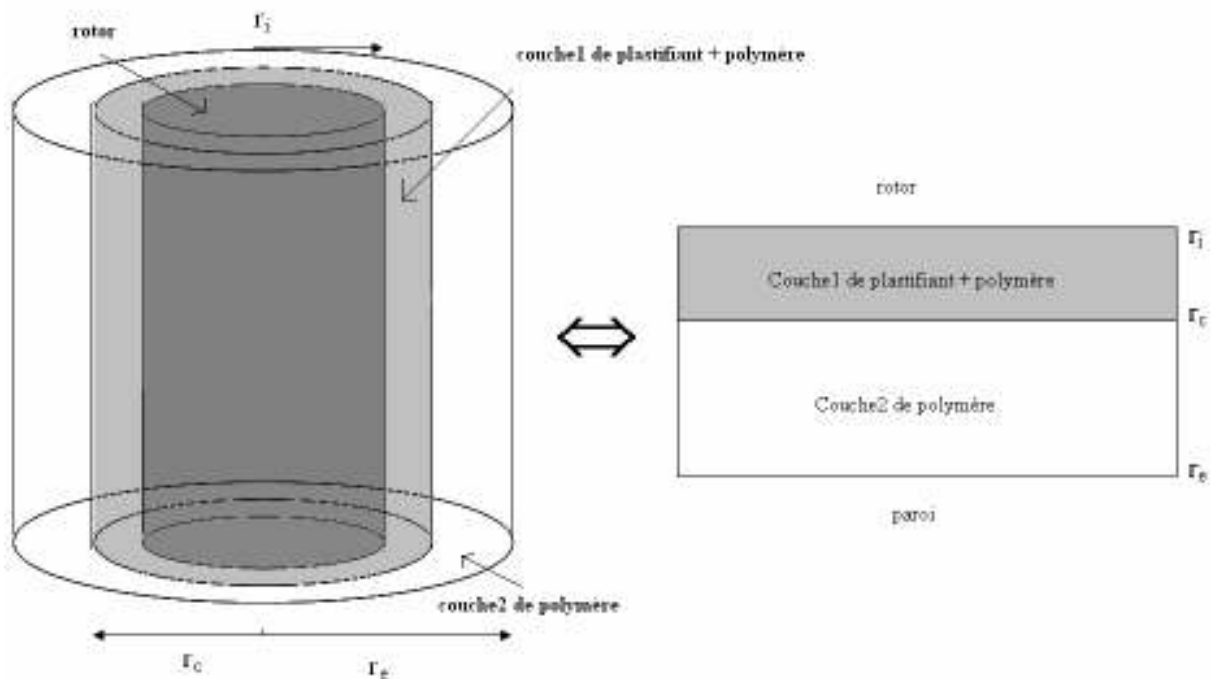


Figure III-7 : Répartition initiale du plastifiant dans l'entrefer

Dans l'entrefer, nous avons une première couche (couche1) proche du rotor entre r_i et r_c composé d'un mélange de plastifiant et de polymère ayant une viscosité plus faible que la couche externe (couche2), où l'on trouve seulement du polymère. L'épaisseur plus ou moins grande de cette couche et sa composition initiale va permettre de représenter le couple initial en répartissant le plastifiant selon la quantité effectivement introduite.

2.4.1.3 Dans le RPAC2

Dans ce réacteur, la quantité initiale de plastifiant a été fixée comme étant la même que celle se trouvant dans la couche1. Cette hypothèse a été formulée car ce RPAC est en contact direct avec la couche1 de l'entrefer.

2.4.2 Sur la vitesse

Le profil de vitesse initial est obtenu par calcul analytique en résolvant le bilan de quantité de mouvement dans chacune des couches. La solution analytique existe puisque la viscosité est supposée constante dans chacune des deux couches à l'état initial. La résolution de cette équation nécessitera par la suite l'emploi de méthodes numériques car la viscosité est

dépendante de la concentration et de la température qui sont des grandeurs variant en fonction du temps et de l'espace. Les profils de vitesse sont représentés schématiquement par la figure III-8. On remarque un gradient de vitesse important dans la couche où se situe le plastifiant (dû au phénomène de lubrification) alors que dans la couche de polymère pur, la vitesse est beaucoup plus faible.

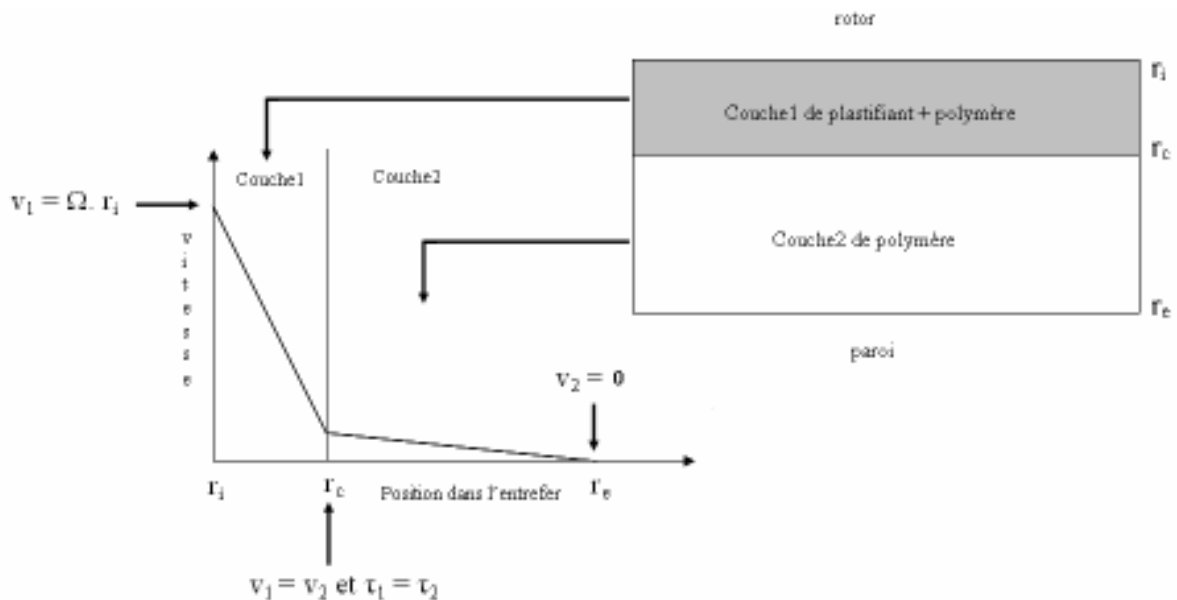


Figure III-8 : Profil de vitesse initial dans l'entrefer

A partir de l'équation III-8 et en considérant une viscosité constante, l'expression de la vitesse est alors de la forme :

$$v = -\frac{C}{r} + B.r \quad \text{Eq. III-18}$$

Soit pour l'ensemble des deux couches :

$$\begin{cases} v_1 = -\frac{C_1}{r} + B_1.r & r_i < r < r_c \\ v_2 = -\frac{C_2}{r} + B_2.r & r_c < r < r_e \end{cases} \quad \text{Eq. III-19}$$

En appelant v_1 et v_2 respectivement les vitesses initiales dans la couche 1 de plastifiant et dans la couche 2 de polymère et en notant τ_1 et τ_2 les contraintes dans les deux couches, on a les conditions limites suivantes qui permettent de déterminer les constantes B_1 , B_2 , C_1 et C_2 :

- ✓ En $r = r_i$, $v_1 = \Omega \cdot r_i$;
- ✓ En $r = r_c$, $v_1 = v_2$ et $\tau_1 = \tau_2$;
- ✓ En $r = r_e$, $v_2 = 0$.

Sachant que la contrainte s'écrit comme le produit de la viscosité avec le taux de cisaillement :

$$\tau = -\eta \cdot \dot{\gamma} \Leftrightarrow -\frac{\tau}{\eta} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) = r \frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{C}{r^2} + B \right) = r \left(2 \frac{C}{r^3} \right) = \frac{2C}{r^2} \quad \text{Eq. III-20}$$

Cela amène, avec l'égalité des contraintes en $r = r_c$, à :

$$\eta_1 C_1 = \eta_2 C_2 \quad \text{Eq. III-21}$$

L'égalité des vitesses en $r = r_c$ donne la relation suivante :

$$-\frac{C_1}{r_c} + B_1 \cdot r_c = -\frac{C_2}{r_c} + B_2 \cdot r_c \Leftrightarrow -C_1 + B_1 r_c^2 = -C_2 + B_2 r_c^2$$

L'application des conditions limites permet de calculer les constantes B_1 et C_2 :

$$\begin{cases} \Omega \cdot r_i = -\frac{C_1}{r_i} + B_1 \cdot r_i \\ 0 = -\frac{C_2}{r_e} + B_2 \cdot r_e \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} B_1 = \Omega + \frac{C_1}{r_i^2} \\ C_2 = B_2 \cdot r_e^2 \end{cases}$$

Les expressions des constantes C_1 et de C_2 se déduisent donc :

$$C_1 = \frac{\eta_1 \cdot \Omega}{\frac{\eta_1}{\eta_2} \left(\frac{r_c^2}{r_e^2} - 1 \right) - \left(\frac{r_c^2}{r_i^2} - 1 \right)} \quad C_2 = \frac{\eta_1 \cdot \Omega}{\eta_2} \cdot \frac{\eta_1 \cdot \Omega}{\frac{\eta_1}{\eta_2} \left(\frac{r_c^2}{r_e^2} - 1 \right) - \left(\frac{r_c^2}{r_i^2} - 1 \right)}$$

On obtient alors les expressions des profils de vitesse initiaux dans chaque couche :

$$v_1 = \left(\frac{-r_c^2 \cdot \Omega}{\frac{\eta_1}{\eta_2} \left(\frac{r_c^2}{r_e^2} - 1 \right) - \left(\frac{r_c^2}{r_i^2} - 1 \right)} \cdot \frac{1}{r} \right) + \left(\Omega + \frac{r_c^2 \cdot \Omega}{\frac{\eta_1}{\eta_2} \left(\frac{r_c^2}{r_e^2} - 1 \right) - \left(\frac{r_c^2}{r_i^2} - 1 \right) r_i^2} \right) \cdot r$$

$$v_2 = -\frac{\eta_1}{\eta_2} \left(\frac{r_c^2 \cdot \Omega}{\frac{\eta_1}{\eta_2} \left(\frac{r_c^2}{r_e^2} - 1 \right) - \left(\frac{r_c^2}{r_i^2} - 1 \right)} \right) \cdot \frac{1}{r} + \frac{\eta_1}{\eta_2 \cdot r_c^2} \left(\frac{r_c^2 \cdot \Omega}{\frac{\eta_1}{\eta_2} \left(\frac{r_c^2}{r_e^2} - 1 \right) - \left(\frac{r_c^2}{r_i^2} - 1 \right)} \right) \cdot r$$

Eq. III-22

L'épaisseur de la couche de plastifiant étant déterminée au préalable suivant la concentration voulue, les profils de vitesse seront calculés directement suivant la position de r_c tout en tenant compte de la viscosité du polymère et du plastifiant.

2.4.3 Sur la température

Les conditions initiales sur la température dans les trois volumes sont assez simples :

- ✓ Le plastifiant est à la température ambiante de 20°C au moment de l'introduction ;
- ✓ Le polymère est à la température de consigne T_w .

2.5 Conditions limites dans l'entrefer

2.5.1 Sur la concentration

Rappelons que le transfert de matière dans l'entrefer est supposé être uniquement d'origine diffusive selon une loi fickienne. Les conditions limites peuvent donc s'écrire comme suit :

$$\begin{cases} \Phi_p = \Phi_s & r = r_i \\ \frac{\partial \Phi_p}{\partial r} = 0 & r = r_e \end{cases}$$

Eq. III-23

- ✓ En $r = r_i$, la fraction volumique de plastifiant Φ_p est la même que celle présente dans le RPAC2, Φ_s . Cette condition représente le phénomène de raclage et l'agitation « parfaite » de surface ;

- ✓ En $r = r_e$, nous imposons un flux de matière nul aux parois.

2.5.2 Sur la vitesse

Les conditions aux deux extrémités de l'entrefer avaient été exposées pour déterminer les conditions initiales sur la vitesse :

$$\begin{cases} v = \Omega.r_i & r = r_i \\ v = 0 & r = r_e \end{cases} \quad \text{Eq. III-24}$$

- ✓ En $r = r_i$, la vitesse est supposée être celle du rotor ;
- ✓ En $r = r_e$, la vitesse est nulle.

2.5.3 Sur la température

Les conditions limites sur la température peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{cases} T_p = T_s & r = r_i \\ T_p = T_w & r = r_e \end{cases} \quad \text{Eq. III-25}$$

- ✓ Une température en $r = r_i$ égale à la température régnant dans le RPAC2, T_s , traduisant la notion « d'agitation de surface » précédemment exposée ;
- ✓ Une température en $r = r_e$ valant la température T_w qui est la température imposée par la paroi du mélangeur.

2.6 Résolution numérique des équations du modèle

2.6.1 Méthode numérique pour la modélisation

Le programme a été réalisé en langage Compaq Visual FORTRAN Ed 6.6C. Nous avons utilisé la méthode numérique des collocations orthogonales pour résoudre ce système algèbro-différentiel en discrétisant dans l'espace et en intégrant par rapport au temps. Cette méthode consiste à construire une fonction résidu R qui s'annule localement en n points particuliers, dits points de collocation. La position de ces points est optimale s'ils correspondent aux zéros de polynômes orthogonaux de Gauss-Jacobi d'après Villadsen et Michelsen (1978). Pour cela, nous utilisons les routines JCOBI et DFOPR développées par

ces mêmes auteurs. Le système algébro-différentiel obtenu est résolu à l'aide de la routine DDASPG de la bibliothèque IMSL. Cette routine est basée sur l'algorithme de Petzold-Gear. Les bibliothèques de FORTRAN nécessaires à la résolution ont été *kernel32.lib*, *imsl.lib* et *imsls_err.lib*.

2.6.2 Difficultés de résolution numérique

2.6.2.1 Position du problème

Due à la grande hétérogénéité des conditions initiales, aussi bien au niveau de la température (écart d'environ 200°C entre le polymère et le plastifiant), de la concentration dans les deux couches initiales que de la viscosité (un ratio pouvant aller jusqu'à 10^6), la résolution numérique des équations bilans présentées était délicate, comme le montre la figure III-9 au niveau du couple.

Pour résoudre les différents bilans dans l'entrefer, une centaine de points de collocation était nécessaire afin de pouvoir représenter correctement les phénomènes. L'épaisseur de l'entrefer était donc subdivisée en autant de parties. La figure III-9 représentant le couple calculé est donc composée d'une centaine de courbes qui devraient n'en former qu'une seule, le couple étant constant dans l'entrefer (voir chapitre I et l'article de Bousmina *et al.* (1999)). Nous observons clairement des problèmes de stabilité numérique sur cet exemple dus sans aucun doute aux conditions initiales très différentes dans les deux couches.

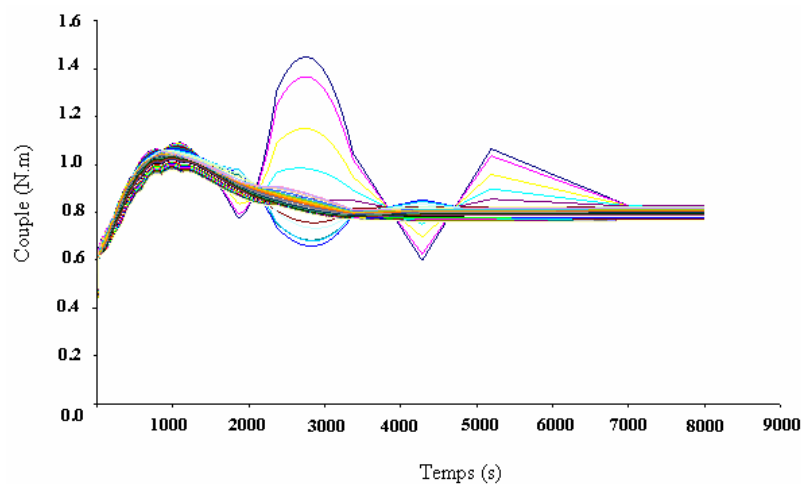


Figure III-9 : Exemple d'instabilité numérique observée sur le couple

Pour remédier à ces problèmes, deux solutions complémentaires ont été apportées :

- ✓ La discrétisation de l'entrefer en deux éléments ;
- ✓ Un changement de variable pour les équations incluant la vitesse.

2.6.2.2 Discrétisation de l'entrefer

L'entrefer a été discrétisé en deux éléments correspondant aux deux couches créées par les conditions initiales. Nous établissons par conséquent dans chaque couche un bilan de matière, de quantité de mouvement et un bilan thermique identiques à ceux exposés précédemment. Chacune des couches va posséder un nombre de points de collocation qui lui est propre pour sa résolution numérique. Cette méthode présente donc l'avantage de pouvoir choisir indépendamment le nombre de points de collocation dans chacune des couches initiales, augmentant donc la stabilité du programme.

Cependant, physiquement, les deux espèces présentes dans le mélangeur interne sont miscibles. Il est donc indispensable d'imposer en $r = r_c$ une égalité stricte des valeurs et des flux relatifs aux trois phénomènes de transport.

Ainsi, concernant la fraction volumique Φ_p , celle-ci se décompose en Φ_{p1} et Φ_{p2} , respectivement fraction volumique en plastifiant dans la couche1 et dans la couche2.

$$\begin{cases} \Phi_{p1} = \Phi_{p2} \\ \frac{\partial \Phi_{p1}}{\partial r_1} = \frac{\partial \Phi_{p2}}{\partial r_2} \end{cases} \quad r = r_c \quad \text{Eq. III-26}$$

De même pour la vitesse, nous avons les deux égalités :

$$\begin{cases} v_1 = v_2 \\ \frac{\partial v_1}{\partial r_1} = \frac{\partial v_2}{\partial r_2} \end{cases} \quad r = r_c \quad \text{Eq. III-27}$$

Et enfin pour la température :

$$\begin{cases} T_1 = T_2 \\ \frac{\partial T_1}{\partial r_1} = \frac{\partial T_2}{\partial r_2} \end{cases} \quad r = r_c \quad \text{Eq. III-28}$$

2.6.2.3 Le changement de variable

La vitesse est approchée grâce à une méthode numérique par polynôme en r . L'équation III-18 montre que la vitesse est la somme de deux termes en r et en $1/r$, ce dernier terme n'étant pas polynomial. Nous avons donc effectué un changement de variable dans les équations de bilans afin de supprimer les problèmes survenant avec le calcul des dérivées. En posant $V_{it} = r^2 v \Leftrightarrow v = \frac{V_{it}}{r^2}$, on a alors toutes les expressions de la nouvelle variable V_{it} , qui ont un comportement polynomial.

Les dérivés premières et secondes s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{it}}{\partial r} &= 2.r.v + r^2 \frac{\partial v}{\partial r} \Leftrightarrow \frac{\partial v}{\partial r} = \left(\frac{\partial V_{it}}{\partial r} - 2.r.v \right) \cdot \frac{1}{r^2} \Leftrightarrow \frac{\partial v}{\partial r} = \frac{\partial V_{it}}{\partial r} \cdot \frac{1}{r^2} - \frac{2}{r^3} \cdot V_{it} \\ \frac{\partial^2 V_{it}}{\partial r^2} &= 2.v + 2.r \cdot \frac{\partial v}{\partial r} + 2.r \cdot \frac{\partial v}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \Leftrightarrow \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 V_{it}}{\partial r^2} - 2.v - 4.r \cdot \frac{\partial v}{\partial r} \right) \Leftrightarrow \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_{it}}{\partial r^2} - \frac{4}{r^3} \frac{\partial V_{it}}{\partial r} + \frac{6}{r^4} V_{it} \end{aligned}$$

Sachant que le bilan de quantité de mouvement s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left(\eta.r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) \right) \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} - v.r \right) \right) = \frac{\partial \eta}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} - v.r \right) + \eta \left(r \frac{\partial v}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} - v \right)$$

on obtient une nouvelle expression de ce bilan :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left(\eta.r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) \right) \right) = \eta \left(\frac{\partial^2 V_{it}}{\partial r^2} - \frac{3}{r} \frac{\partial V_{it}}{\partial r} + \frac{3}{r^2} V_{it} \right) + \frac{\partial \eta}{\partial r} \left[\frac{\partial V_{it}}{\partial r} - \frac{3}{r} V_{it} \right] \quad \text{Eq. III-29}$$

Le changement de variable affectant la vitesse s'applique ici pour le terme de dissipation visqueuse :

$$\eta \left(\left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 - 2 \frac{v}{r} \frac{\partial v}{\partial r} + \left(\frac{v}{r} \right)^2 \right) = \eta \left[\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial V_{it}}{\partial r} - \frac{2}{r^3} V_{it} \right)^2 - 2 \frac{V_{it}}{r^3} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial V_{it}}{\partial r} - \frac{2}{r^3} V_{it} \right) + \left(\frac{V_{it}}{r^3} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. III-30}$$

et pour le couple :

$$C = 2.\pi.L.\eta \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} - r.v \right) = 2.\pi.L.\eta \left(r^2 \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial V_{it}}{\partial r} - \frac{2}{r^3} V_{it} \right\} - r \frac{V_{it}}{r^2} \right) = 2.\pi.L.\eta \left(\frac{\partial V_{it}}{\partial r} - \frac{3}{r} V_{it} \right) \quad \text{Eq. III-31}$$

Ces changements ont permis d'améliorer très nettement une résolution rendue délicate par l'hétérogénéité des conditions initiales.

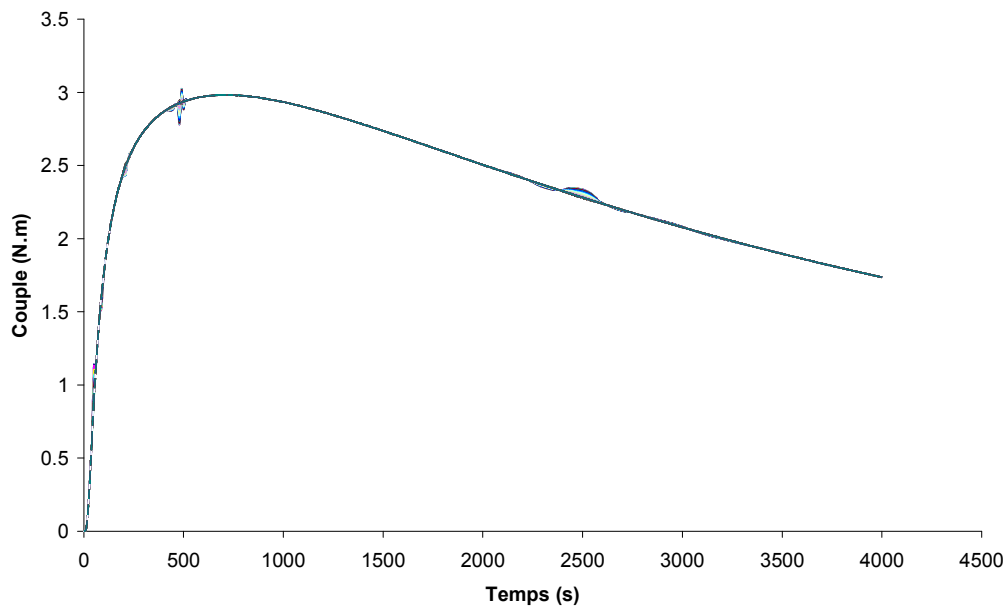


Figure III-10 : Evolution du couple après les modifications numériques

La figure III-10 montre que les résultats sur le couple sont très satisfaisants après ces modifications. Des artefacts subsistent sur certains points de collocation ; cependant, l'ensemble des 100 courbes se superposent de façon beaucoup plus nette.

3. Détermination des paramètres du modèle

Le modèle présente un certain nombre de paramètres que nous allons évaluer par différents moyens :

- ✓ En les mesurant directement sur le mélangeur interne : c'est le cas des principaux paramètres géométriques ;
- ✓ En utilisant des données issues de la littérature pour les paramètres physiques ;

- ✓ En déterminant certains paramètres ajustables ou certaines variables d'entrée du système.

3.1 Grandeurs géométriques

3.1.1 Rayon r_e

Ce rayon correspond au rayon extérieur de la chambre de mélange. C'est la distance entre le centre du rotor et la paroi du mélangeur. Il est fixe et mesurable directement :

$$r_e = 20.10^{-3} \text{ m}$$

3.1.2 Longueur L

Cette longueur correspond à la profondeur de la chambre de mélange que l'on peut également mesurer :

$$L = 46.10^{-3} \text{ m}$$

3.1.3 Rayon r_i

Ce rayon apparent représente le rayon du cylindre intérieur du système Couette. La valeur numérique retenue pour la modélisation est celle issue de l'étude de Bousmina *et al.* (1999), qui ont travaillé sur le même mélangeur interne. Rappelons ici l'expression de ce rayon donné par l'équation III-32 :

$$r_i = \frac{r_e}{\left[1 + \frac{4\pi N}{n} \left(2\pi M L R_e^2 \frac{1 + g^{n+1}}{\Gamma} \right) \right]} \quad \text{Eq. III-32}$$

Ce rayon est déterminé à partir de polymères dont la dépendance viscosité-taux de cisaillement a été préalablement établie indépendamment par rhéométrie. Les résultats obtenus sur trois polymères différents (PS, polyéthylène basse densité (PEHD) et PP) à différentes températures et à différentes vitesses de rotations des rotors montrent que ce rayon apparent est sensiblement constant.

Nous avons donc la valeur suivante :

$$r_i = 17.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Ce paramètre aurait pu être considéré comme un paramètre ajustable. La littérature l'ayant cependant déterminé avec précision sur le même modèle de mélangeur interne que le nôtre, nous avons validé cette valeur. Ce choix nous a permis de travailler sur la détermination de nombreux autres paramètres du modèle.

3.1.4 Rayon r_c

C'est le rayon délimitant les deux couches initiales de plastifiant et de polymère pur. Il varie donc avec :

- ✓ Le pourcentage de plastifiant total ;
- ✓ Le choix de la répartition de ce pourcentage total en conditions initiales dans les différents volumes caractérisant le modèle.

Il n'excède pas $18 \cdot 10^{-3}$ m dans les intervalles de concentration que l'on étudie, restant par conséquent beaucoup plus proche de r_i que de r_e .

3.1.5 Surface A_s

C'est la surface de « raclage » correspondant à la surface du cylindre de Couette équivalent de rayon r_i :

$$A_s = 5.08 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

Cette surface est supposée être égale à la surface de la chambre de mélange située entre les rotors qui est en contact avec le mélange. Cette approximation peut être faite car les ordres de grandeurs sont les mêmes et la surface située entre les deux rotors qui est en contact avec le mélange est difficilement évaluable.

3.1.6 Volume V

C'est le volume de la chambre de mélange entière retranché du volume de l'entrefer. Le volume total du Haake étant de 50 cm^3 et le modèle se basant sur un seul rotor, nous avons donc un volume total de 25 cm^3 .

Le volume de l'entrefer est quant à lui calculé en retranchant au volume du cylindre de rayon r_e celui de rayon r_i , on obtient pour valeur de V :

$$V = 11.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

3.1.7 Volume V_c

Ce volume est à la fois le volume du RPAC2 représentant le phénomène de raclage et le volume de la couche initiale de plastifiant dans l'entrefer. Nous avons considéré que le volume du RPAC2 devait être très petit étant donné la configuration du modèle. C'est en effet un réacteur permettant de représenter le « raclage » de la surface de l'entrefer et de ramener le mélange de l'entrefer vers le centre de la chambre.

Ce volume est donc variable car il dépend du pourcentage de plastifiant que l'on a dans le système et de sa répartition entre les trois volumes (RPAC1, RPAC2 et entrefer) en conditions initiales. Nous n'aurons pas de valeur fixée pour V_c , cependant ce volume est très petit comparé au volume V (jusqu'à 20 fois inférieur).

3.2 Propriétés physiques

3.2.1 Modèle de viscosité

3.2.1.1 Loi isotherme

La viscosité est un paramètre important car elle dépend à la fois de la concentration en plastifiant (plus cette concentration est importante, plus la viscosité est faible) et de la température (plus la température est élevée, moins le mélange est visqueux). Elle intervient dans le calcul du bilan de quantité de mouvement, et va donc faire varier les profils de vitesse et le couple. Par l'intermédiaire de la dissipation visqueuse, elle va aussi intervenir dans le bilan d'énergie. Les équations bilans sont donc toutes couplées par la loi de viscosité.

L'équation III-8 montre que le bilan de quantité de mouvement est résolu en régime stationnaire. Cependant, la viscosité, elle, varie avec le temps puisqu'elle dépend de la concentration et de la température qui dépendent elles-mêmes du temps et de l'espace. Le régime permanent imposé sur la vitesse signifie que celle-ci atteint sa valeur finale instantanément pour une valeur de viscosité donnée. Cependant, cette vitesse va varier au cours du temps du fait que la viscosité est une variable temporelle.

Les expériences présentées lors du chapitre II montrent que dans les domaines de taux de cisaillement de l'étude, on peut considérer que la viscosité est newtonienne. La loi que l'on choisira sera donc une loi newtonienne.

Cependant, dans notre cas de figure, il faut pouvoir représenter à la fois la viscosité du plastifiant pur et celle du polymère pur. Ces valeurs extrêmes présentent un ratio de viscosité très important (jusqu'à 10^6). Les écarts les plus importants sont observés en conditions initiales, lorsque le mélange n'a pas encore été effectué et que l'on est en présence d'une couche de polymère pur et d'une couche de plastifiant et de polymère très peu visqueuse.

Joubert (2001) utilisa une loi proposée par Marin *et al.* (1980) prédisant le comportement de la viscosité newtonienne d'une solution en fonction de la masse molaire en masse (M_w), de la masse molaire critique M_c et de la concentration en plastifiant Φ_p :

$$\eta = F.(1 - \Phi_p).M_w \left[1 + \left((1 - \Phi_p)^{1.25} \frac{M_w}{M_c} \right)^{2.4} \right] \quad \text{Eq. III-33}$$

où F est une fonction de la viscosité newtonienne du polymère.

Cette loi a été modifiée en ajoutant une contribution de la viscosité du plastifiant, de telle sorte que la viscosité du mélange tende vers celle du plastifiant lorsque la concentration du polymère devient nulle :

$$\eta = \Phi_p \eta_{\text{plastifiant}} + F.(1 - \Phi_p).M_w \left[1 + \left((1 - \Phi_p)^{1.25} \frac{M_w}{M_c} \right)^{2.4} \right] \quad \text{Eq. III-34}$$

De manière simplifiée, il est possible de considérer cette loi comme étant la somme de deux contributions de viscosité : celle du plastifiant et celle du polymère, ce qui amène à l'équation III-35.

$$\eta = \Phi_p \eta_{\text{plastifiant}} + \eta_{\text{polymère}}.(1 - \Phi_p)^4 \quad \text{Eq. III-35}$$

Cette loi de viscosité permet de retrouver la viscosité du polymère quand la concentration en plastifiant est nulle et vice versa.

Afin de tester cette équation sur les deux systèmes étudiés, différents mélanges ont été préparés et caractérisés rhéologiquement. Les résultats sont donnés par les figures III-11 et III-12 donnant la courbe de viscosité en fonction du pourcentage de plastifiant. Les deux constantes $\eta_{\text{plastifiant}}$ ont été déterminées suivant des données techniques de BASF (<http://www.basf.com/businesses/chemicals/pdfs/capro.pdf>) concernant l' ϵ -CL (6.67 cP) et d'Unitex (<http://www.unitexchemical.com/MSD/Uniplex214.htm>) pour le BBSA (165 cP). Quant aux valeurs des deux coefficients $\eta_{\text{polymère}}$, ceux-ci ont été déterminés grâce aux études rhéologiques développées au chapitre II et prennent pour valeur environ 2800 Pa.s pour le PC et 180 Pa.s pour le PA6.6. Tous les points expérimentaux ont été pris en considérant le mélange comme newtonien. Le domaine d'étude expérimental restant entre 5 et 15 % de plastifiant dans le mélange, les pourcentages de plastifiant restent relativement faibles et les points sont très concentrés dans cette partie du graphique.

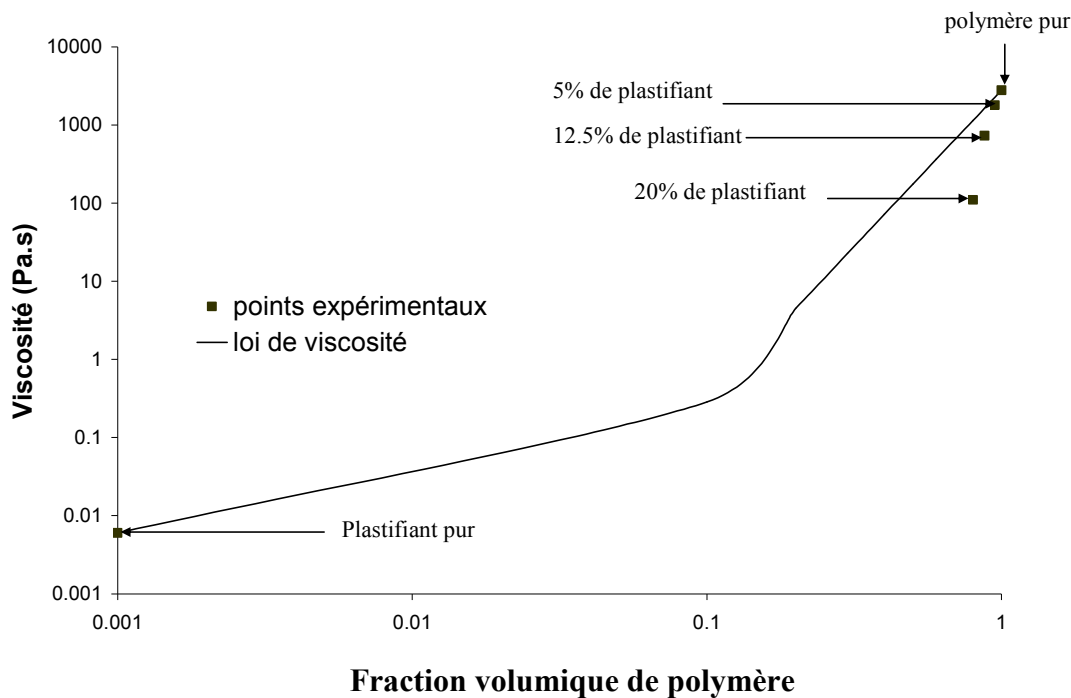


Figure III-11 : Loi de viscosité pour le mélange ϵ -Cl/PC

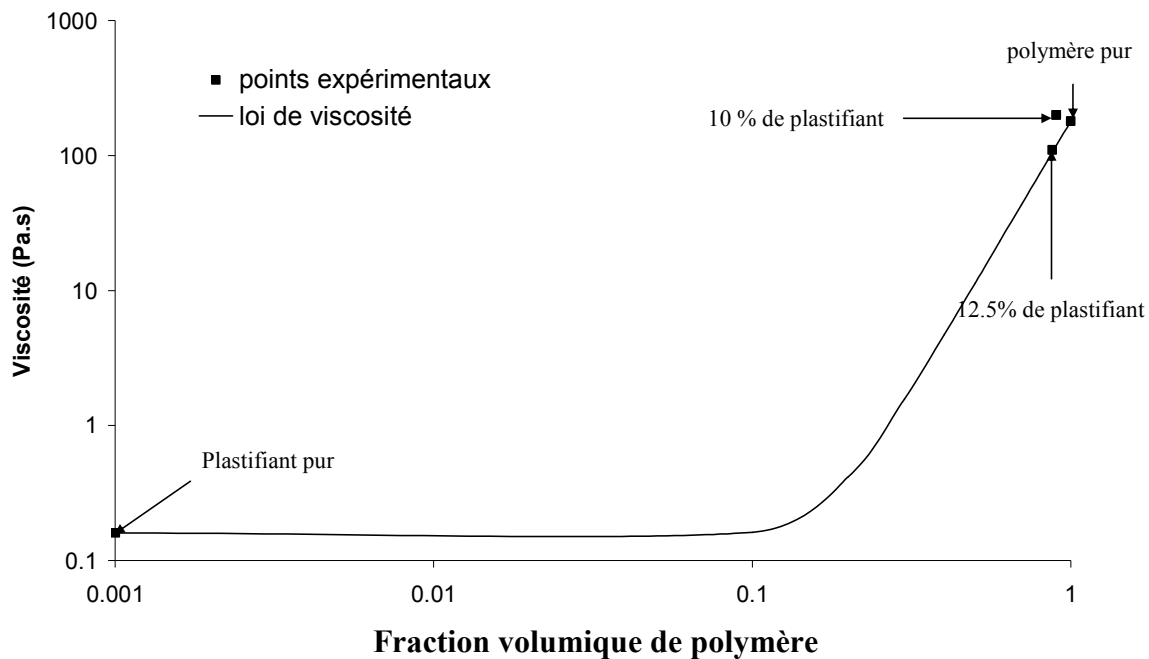


Figure III-12 : Loi de viscosité pour le système BBSA/PA 6.6

Sur les deux figures III-11 et III-12, les deux points extrêmes correspondant à la viscosité du polymère pur et du plastifiant pur sont en accord avec la loi puisque les coefficients de celle-ci ont été choisis en accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle de viscosité prédit d'une meilleure façon l'évolution de la viscosité en fonction du pourcentage de plastifiant pour le second système, PA6.6/BBSA. Ceci peut venir du fait que l'écart entre les deux viscosités pour ce système est bien inférieur à celui du système PC/ε-Cl : l'influence du pourcentage de plastifiant est donc moins importante.

3.2.1.2 Dépendance de la viscosité avec la température

La viscosité dépend fortement de la température : plus celle-ci augmente, moins le polymère est visqueux. Le modèle est non isotherme : la température T du mélange va évoluer au cours du temps. La viscosité à une température T peut être reliée à la viscosité à une température de référence T_{ref} par un facteur de glissement a_T (cité par Agassant *et al.* (1996)), qui, en considérant que la variation de masse volumique sur une courte plage de température est négligeable, est défini par :

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_{ref})} \quad \text{Eq. III-36}$$

Suivant la gamme de température considérée, on peut proposer plusieurs expressions pour a_T .

La première approche est d'utiliser une loi de type loi d'Arrhenius :

$$a_T = \exp \frac{E_p}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad \text{Eq. III-37}$$

L'expression de la viscosité prend donc la forme de l'équation III-38:

$$\eta = A \exp \frac{E_p}{RT} \quad \text{Eq. III-38}$$

R étant la constante des gaz parfaits et E_p l'énergie d'activation à l'écoulement, grandeur dépendant de la composition du mélange.

On peut également citer la relation semi-empirique WLF (William, Landel, Ferry, (1955)) qui rend compte de la variation très rapide de la viscosité entre la température de transition vitreuse T_g et $T_g+100^\circ\text{C}$. Le facteur de glissement a_T s'écrit ici :

$$\log(a_T) = - \frac{C_1^g (T - T_g)}{T - T_g + C_2^g} \quad \text{Eq. III-39}$$

où C_1^g et C_2^g sont les deux coefficients de la loi WLF. En cas de méconnaissance de ces paramètres pour un polymère donné, Bird *et al.* (1977) suggèrent d'utiliser les valeurs universelles suivantes : $C_1^g = 17.44$ et $C_2^g = 51.6$ K.

Enfin, une troisième théorie permet de relier la viscosité à la température : c'est la théorie du volume libre (voir annexe B). On peut définir la fraction de volume libre d'une espèce i comme étant le rapport entre le volume libre de l'espèce i et le volume spécifique de l'espèce i :

$$f_i = \frac{V_{FHi}}{V_i^t} \quad \text{Eq. III-40}$$

Habituellement, le volume spécifique des liquides peut être facilement mesuré et de nombreux résultats sont reportés dans la littérature concernant la variation du volume spécifique des polymères avec la pression et la température (Rodgers, (1993)).

L'additivité des volumes libres du plastifiant et du polymère est en général admise :

$$V_{FH} = \omega_{\text{plas}} V_{FH\text{PLAS}} + (1 - \omega_{\text{plas}}) V_{FH\text{POL}} \quad \text{Eq. III-41}$$

ω_p étant les fractions massiques du plastifiant.

Ces relations amènent à une loi de viscosité dont la forme a été introduite par Cohen et Turnbull (1959) :

$$\eta_i = A \exp\left(\frac{\gamma}{f_i}\right) \quad \text{Eq. III-42}$$

γ étant le coefficient dû au chevauchement des volumes dans le mélange.

En réalité, les paramètres du volume libre sont reliés à l'équation de Williams-Landel Ferry (WLF). Toutefois, la fraction de volume libre ne peut pas être calculée rigoureusement à partir des variations thermiques de la viscosité car le coefficient a_T est mesuré dans une gamme restreinte de température. Par conséquent, s'appuyant sur des travaux effectués par Joubert *et al.* (2002), la fraction de volume libre f sera calculée à partir des énergies d'activation en supposant l'analogie suivante :

$$\frac{\gamma}{f_i} = \frac{E_{pi}}{R.T} \quad \text{Eq. III-43}$$

Les trois approches (loi d'Arrhenius, loi WLF et théorie du volume libre) sont donc toutes exprimables les unes par rapport aux autres. Les énergies d'activation étant plus aisément calculables, on choisira une approche faisant intervenir une loi de type Arrhenius. On obtient donc l'équation III-44 pour la loi de viscosité, en choisissant la température de consigne comme température de référence :

$$\eta = \left[\Phi_p \eta_{\text{plastifiant}} + \eta_{\text{polymère}} \cdot (1 - \Phi_p)^4 \right] \exp \left(\frac{E_p}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_w} \right) \right) \quad \text{Eq. III-44}$$

L'énergie d'activation E_p est un paramètre qui dépend de la composition du mélange.

3.2.2 L'énergie d'activation E_p

Travaillant sur deux systèmes plastifiant/polymère différents, quatre énergies d'activation différentes sont à déterminer pour le modèle. Elles ont été évaluées lors de la détermination du coefficient de diffusion par la théorie du volume libre (voir annexe B). Nous en rappelons ici les valeurs :

- ✓ 29 000 J/mol pour l' ϵ -CL (Gimenez (1999)); valeur supposée identique pour le BBSA
- ✓ 98 000 J/mol pour le PC (Legrand *et al.* (2000))
- ✓ 17 200 J/mol pour le PA6.6 (issue de la loi WLF)

Il est cependant nécessaire de calculer l'énergie d'activation des mélanges étudiés. En admettant l'additivité des volumes libres, la loi suivante pour les énergies d'activation peut être proposée :

$$\frac{1}{E_p} = \frac{\Phi_{\text{plas}}}{E_{p1}} + \frac{1 - \Phi_{\text{plas}}}{E_{p2}} \quad \text{Eq. III-45}$$

L'application de l'équation III-45 permet d'obtenir l'évolution des énergies d'activation en fonction de la fraction de plastifiant dans le mélange (figure III-13). Dans l'intervalle étudié, nous pouvons constater que globalement, l'énergie d'activation du mélange pour le système PC/ ϵ -CL est constante. La valeur de 33000 J/mole sera prise dans les simulations. Pour ce qui est du mélange BBSA/PA6.6 l'énergie d'activation augmente légèrement dans le domaine d'étude (de 33000 à 48000 J/mole) mais nous prendrons une valeur moyenne de 40000 J/mole.

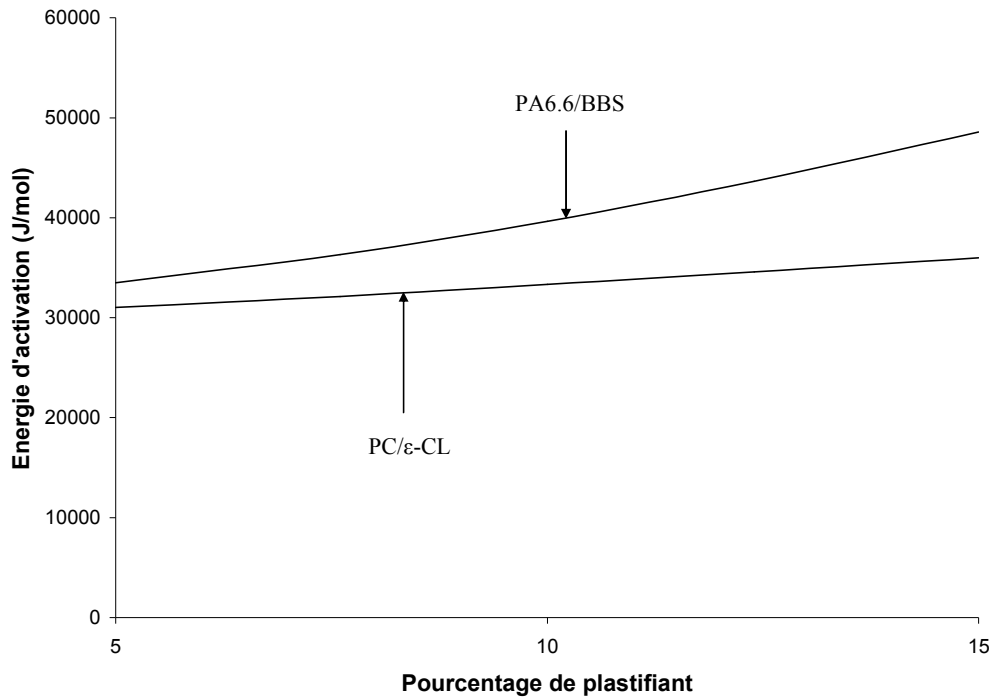


Figure III-13 : Evolution des énergies d'activation des deux systèmes étudiés

3.2.3 Coefficient de diffusion

Nous avons vu que la diffusion est supposée suivre une loi fickienne. Il nous faut donc déterminer le coefficient de diffusion D . Pour cela, nous avons choisi la théorie du volume libre permettant de connaître le coefficient d'autodiffusion relié au modèle d'excès thermodynamique de Flory-Huggins.

3.2.3.1 Le coefficient d'autodiffusion

Les calculs se basant sur la théorie du volume libre vont nous permettre d'avoir un ordre de grandeur du coefficient d'autodiffusion D_1 . Le coefficient d'autodiffusion est le coefficient de diffusion d'une trace d'une espèce marquée analogue à l'une des espèces d'un milieu donnée à l'équilibre thermodynamique. Le détail des calculs est présenté en annexe B. Nous n'examinons ici que les résultats de cette approche avec la figure III-14. Ces deux courbes donnent une indication sur les valeurs des coefficients d'autodiffusion du plastifiant dans le polymère dans les domaines de pourcentages expérimentaux. Il est à noter que, à la vue des nombreuses estimations faites et des nombreuses méthodes de contribution de groupe employées, ces deux courbes donnent simplement un ordre de grandeur de ce coefficient qui se situe aux alentours de $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Les très faibles variations de D_1 en fonction du

pourcentage de plastifiant (environ $1.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) nous amènent à considérer que le coefficient d'autodiffusion est constant sur l'intervalle expérimental utilisé.

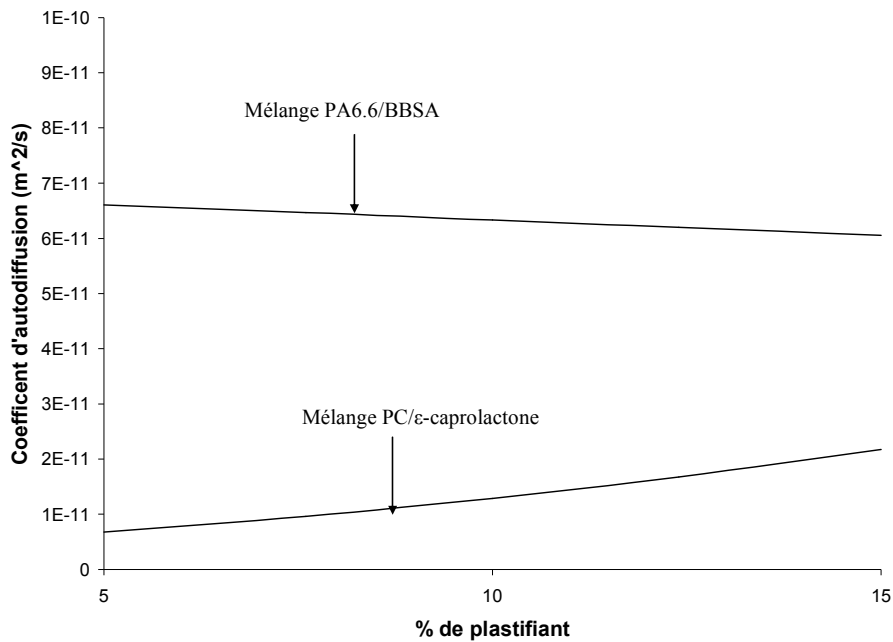


Figure III-14 : Evolution des coefficients d'autodiffusion

3.2.3.2 Le coefficient de diffusion mutuel D

A partir du coefficient d'autodiffusion, il est possible d'évaluer le coefficient de diffusion mutuel D pour les deux systèmes suivant l'équation III-46 :

$$D = D_1 \Phi_{\text{pol}}^2 (1 - 2\chi(1 - \Phi_{\text{pol}})) \quad \text{Eq. III-46}$$

Φ_{pol} étant la fraction volumique de polymère et χ le paramètre d'interaction de Flory, pris égal à 0.35 dans le cas de mélanges miscibles.

Les valeurs du coefficient de diffusion mutuel sont données par la figure III-15. Comme précédemment pour le coefficient d'autodiffusion, le coefficient de diffusion mutuel varie très peu en fonction du pourcentage de plastifiant, dans notre intervalle d'étude. Les ordres de grandeurs donnés par la théorie du volume libre nous amènent à considérer les coefficients de diffusion constants et prenant les valeurs suivantes :

- ✓ $1.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le système $\epsilon\text{-CL}/\text{PC}$;
- ✓ $5.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le système BBSA/PA6.6.

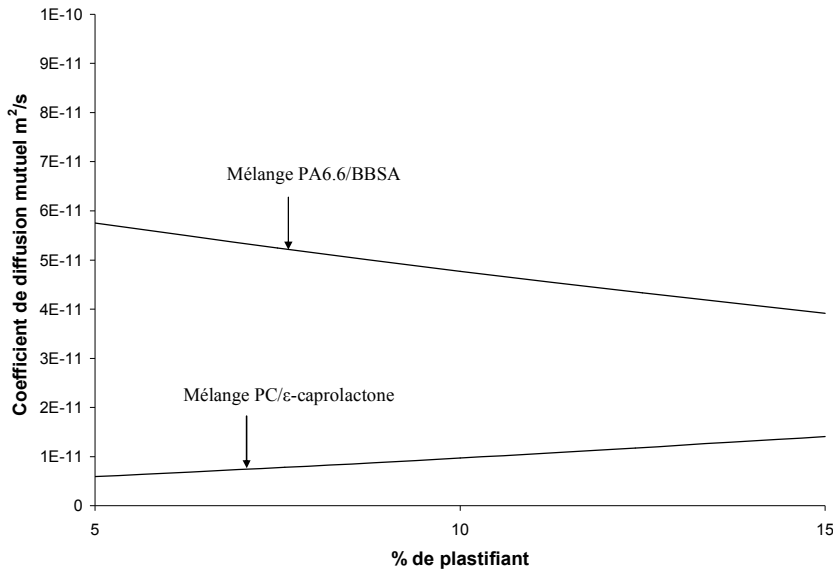


Figure III-15 : Valeurs du coefficient de diffusion mutuel pour les deux systèmes

3.2.4 La masse volumique ρ

Nous considérons que la masse volumique du mélange est celle du polymère car il se trouve en plus grande quantité dans le système.

Concernant le PC, Legrand *et al* (2000) citent la corrélation suivante pour estimer la valeur de la masse volumique :

$$\rho = \frac{10^3}{\exp(-0.307 + 1.86 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1.5})} \quad \text{Eq. III-47}$$

Ce qui, aux environs de 200 °C, amène à une valeur de 1100 kg/m³.

Pour ce qui est du PA6.6, les valeurs avancées par Olabisi (1997) sont du même ordre de grandeur (1100 kg/m³).

Dans un souci de simplification des calculs, nous arrondirons pour les deux polymères les valeurs de masse volumique à 1000 kg/m³.

3.2.5 La capacité calorifique C_p

Nous faisons la même hypothèse que précédemment : le C_p du mélange est équivalent au C_p du polymère.

Dans un intervalle de température allant de 418 à 560K, Legrand *et al*. (2000) citent l'équation III-48 pour estimer la capacité calorifique molaire du PC. A 200°C, l'application

numérique donne une valeur de 510 J/(mol.K) par unité de chaîne polymère ou de 2.10^6 J/(m³.K).

$$C_p = 0.579.T + 237.08$$

Eq. III-48

Les valeurs des capacités calorifiques du PA6.6 sont données par la figure III-16, issue de la banque de données ATHAS :

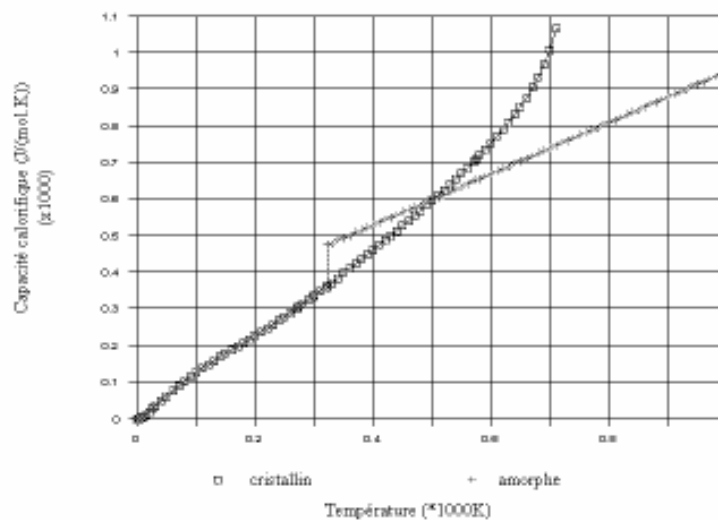


Figure III-16 : Valeur du C_p du polyamide 6.6 (Banque de données ATHAS <http://web.utk.edu/~athas/databank/amide/nylon66/nylon66.html>)

A 250°C, la capacité calorifique est d'environ 600 J/(mol.K), ce qui correspond à une capacité calorifique en volume de $2.6.10^6$ J/(m³.K).

Les deux valeurs pour les deux polymères étudiés sont donc du même ordre de grandeur.

3.2.6 La conductivité thermique k

Tout comme pour la masse volumique et la capacité calorifique, la conductivité thermique est approximée à celle du polymère.

La valeur de la conductivité thermique du PC a été évaluée par Zhang *et al.* (2002) sur un intervalle de température allant de 0 à 250°C (figure III-17). Sur ce graphique, il y a concordance entre les valeurs trouvées par Zhang *et al.* (2002) et celles de Choy *et al.* (1987). Nous prendrons donc, à 200°C, une valeur numérique aux alentours de 0.25 W/(m.K).

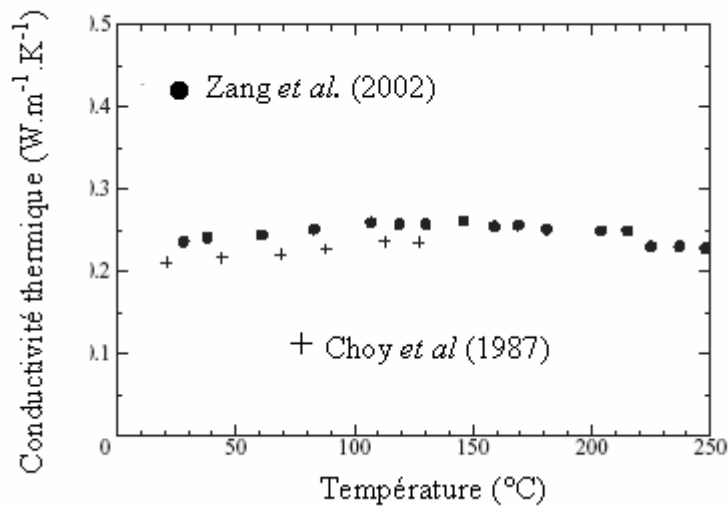


Figure III-17 : Valeur de la conductivité thermique du PC selon Zhang *et al.* (2002)

Pour ce qui est du PA6.6, Olabisi (1997) cite une valeur de 0.21 W/(m.K) sans cependant donner une plage de température. Cette valeur reste proche de la valeur du PC. En conséquence, la valeur de ce coefficient de conductivité thermique sera prise constante pour les deux polymères, à 0.24 W/(m.K).

3.3 Les paramètres ajustables

3.3.1 Le débit volumique q caractérisant l'efficacité du mélange distributif

Le paramètre q représente le débit volumique liant les deux RPACs. Etant un paramètre ajustable, son évaluation reste délicate. Il traduit l'efficacité du mélange distributif provoqué par l'action du rotor (représenté par le RPAC2) sur la surface de l'entrefer. En sachant que la quantité de plastifiant introduite est de quelques grammes maximum, une première approximation est de considérer une valeur proche de $1.10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ qui correspond à un débit de 0.1 g/s en considérant une masse volumique de 1000 kg/m^3 .

3.3.2 Le coefficient global d'échange de chaleur U

Le coefficient d'échange de chaleur entre la matière et le bloc métallique du mélangeur interne est un paramètre important lors du développement du modèle thermique. Ce coefficient n'a pas de valeur fixe, il peut varier d'un procédé à l'autre selon la nature de la matière utilisée, son état physique, la qualité de la surface de contact...

Banim *et al.* (2000, 2003) ont travaillé entre autre sur l'optimisation des sondes de températures dans les mélangeurs. Le coefficient global d'échange qu'ils ont privilégié est de l'ordre de $500 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$ maximum. Nakijima (1996) l'a évalué dans un mélangeur interne entre 200 et $350 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$. Ce coefficient inclue les transferts :

- ✓ Entre le composé et la chambre de mélange métallique ;
- ✓ A l'intérieur du métal ;
- ✓ Entre le métal et l'eau chargée de refroidir le dispositif.

Dans un Haake Rheocord, Kim et White (1991) l'ont fait varier entre $0.8 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$ à $800 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$ dans leurs simulations numériques. Cheng et Manas-Zloczower (1989c) ont pris quant à eux pour leurs travaux une valeur de $250 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$ entre le mélange et l'eau de refroidissement et de $3500 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$ entre le mélange et le rotor, sans justification précise.

Agassant *et al.* (1996), dans le domaine de l'extrusion, ont évalué le coefficient global d'échange entre la matière et le fourreau de l'extrudeuse entre 300 et $900 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$ avec une augmentation pour les vis de plus gros diamètres, ce qui laisse penser que dans un mélangeur, la valeur est légèrement inférieure.

En conséquence et vue la disparité des valeurs numériques, la valeur qui sera retenue préférentiellement pour ce paramètre se situera aux alentours de $250 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$.

3.4 Les entrées du modèle

3.4.1 La vitesse des rotors

L'influence de la vitesse des rotors a été vue dans le chapitre précédent au cours des différentes expériences. Le modèle permet de fixer cette vitesse par le biais d'une condition limite. La vitesse la plus couramment utilisée est de 50 tours/min, néanmoins des expériences ont également été menées non seulement avec des vitesses plus importantes, à 75 tours/min, 90 tours/min et 110 tours/min, mais également à 40 tours/min.

3.4.2 Le pourcentage de plastifiant et les conditions initiales

La quantité de plastifiant introduite dans le mélangeur interne varie entre 5 et 15 %. En conséquence, cette même plage de pourcentage servira d'entrée pour le modèle, en jouant sur la répartition initiale dans les trois volumes (RPAC1, RPAC2, entrefer).

3.5 Les sorties du modèle

3.5.1 Le couple

Rappelons que le modèle représente l'action d'un seul rotor. Le couple total peut être calculé en utilisant la puissance mécanique totale (Bousmina *et al.* (1999)) :

$$\Omega\Gamma = \Omega_1\Gamma_1 + \Omega_2\Gamma_2 \quad \text{Eq. III-49}$$

Ω_i et Γ_i étant respectivement la vitesse angulaire et le couple pour chaque rotor. La vitesse de consigne Ω étant égale à la vitesse Ω_1 , en divisant l'équation III-49 par Ω_1 , on obtient :

$$\Gamma = \Gamma_1 + g\Gamma_2 \quad \text{Eq. III-50}$$

g étant le rapport des vitesses et valant 2/3 dans notre mélangeur interne.

Le couple sur chaque rotor est simulé suivant la vitesse à laquelle celui-ci tourne et on applique l'équation III-50 pour calculer le couple total.

3.5.2 Les autres sorties du modèle

Les différents bilans exposés dans ce chapitre vont permettre la représentation de différentes grandeurs physiques :

- ✓ Le bilan de matière permettant de visualiser l'évolution des fractions volumiques en plastifiant dans les différents volumes du mélangeur interne (entrefer et centre de la chambre de mélange) ;
- ✓ Le bilan de quantité de mouvement permettant d'accéder aux profils de vitesse et donc aux valeurs du couple simulé qui sera confronté aux résultats expérimentaux ;
- ✓ Le bilan d'énergie permettant de rendre compte des évolutions de température dans le mélangeur interne.

Parallèlement, la viscosité peut être représentée : son évolution dépend directement de la concentration en plastifiant et de la température du mélange donc du bilan de matière et du bilan d'énergie.

3.6 Schématisation du modèle

Le modèle peut être vu selon le schéma suivant (figure III-18) :

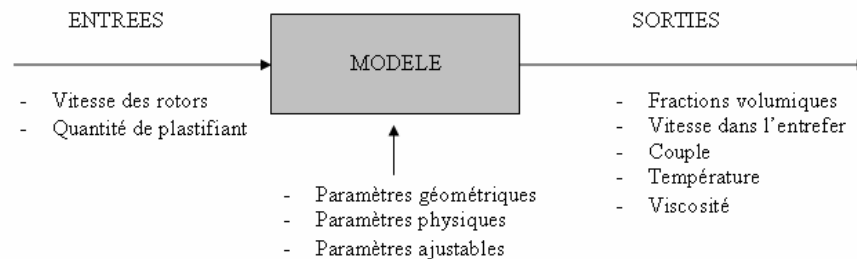


Figure III-18 : Schématisation du modèle

Avec les conditions expérimentales qui sont des variables d'entrée du modèle et à l'aide des différents paramètres que nous venons d'estimer, le modèle peut prédire un certain nombre de grandeurs physiques qui sont considérées comme des sorties dont deux sont expérimentales : le couple et la température.

Conclusion

Après avoir explicité la construction du modèle représentant le mélange de deux fluides ayant des viscosités très différentes en mélangeur interne, nous avons exposé l'ensemble des bilans (matière, énergie et quantité de mouvement) le caractérisant.

Le développement des conditions initiales et des conditions limites a également été abordé. Cette partie sera reprise au chapitre suivant, « analyse et validation du modèle », car elles ont été particulièrement travaillées pour améliorer les résultats des modélisations. Par ailleurs, l'hétérogénéité des conditions initiales rendait la résolution numérique assez délicate ; deux méthodes (la segmentation de l'entrefer en deux éléments et un changement de variable) ont apporté les solutions nécessaires à ce problème.

Ensuite, qu'ils soient d'ordre géométrique ou physique, les paramètres du modèle ont été évalués avec plus ou moins de précision ; en effet, certains paramètres, par manque de données dans la littérature, ont dû être évalués avec une précision relative, ce qui est le cas notamment du coefficient de diffusion.

Après avoir présenté le modèle dans sa globalité, nous allons maintenant développer les résultats des simulations et les confronter avec les résultats expérimentaux.

IV. Analyse et validation du modèle

Introduction

Le chapitre précédent a permis d'expliciter de façon complète la construction du modèle : de la genèse de l'idée à la suite des résultats expérimentaux et de la bibliographie à la mise en équation des trois bilans que sont le bilan de matière, le bilan d'énergie et le bilan de quantité de mouvement. L'évaluation des paramètres géométriques et physiques entrant en jeu dans chacun d'eux a également été faite.

Après avoir analysé les courbes types issues de la simulation (évolutions des fractions volumiques, de la température, de la viscosité et les profils de vitesse), nous étudierons de façon plus approfondie le comportement du modèle via une étude de sensibilité paramétrique. Ce travail, complété par une confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux sur le couple, permettra de valider l'approche que nous avons faite pour représenter ce phénomène de mélange.

1. Résultats de la modélisation : courbes types

Le nombre de points de collocations nécessaires à la résolution du système dans l'entrefer est d'une centaine environ. Pour des raisons de clarté, la totalité des courbes ne sera pas représentée dans les simulations. Nous en choisirons seulement une partie qui représentera clairement les processus physiques se déroulant dans la chambre de mélange.

1.1 Evolution de la fraction volumique de plastifiant

Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre précédent, le plastifiant est initialement réparti dans 3 volumes différents, rappelés par la figure IV-1 :

- ✓ Le RPAC1 représentant le volume de la chambre sans l'entrefer ;
- ✓ Le RPAC2 qui traduit l'action de raclage à la surface de l'entrefer ;
- ✓ Une couche initiale dans l'entrefer, la couche1.

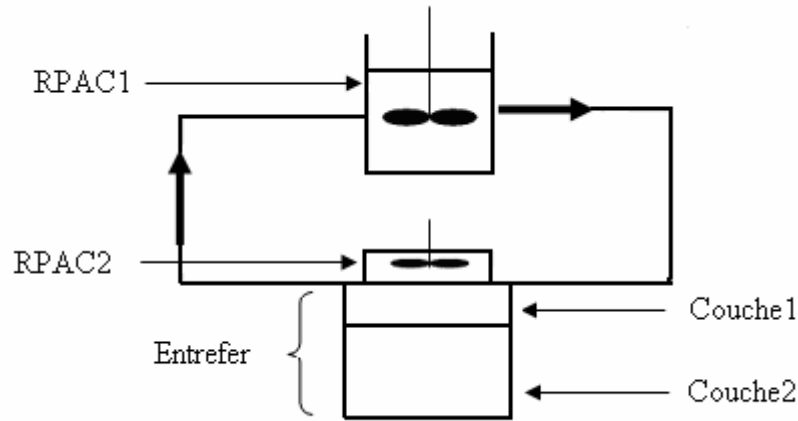


Figure IV-1: Les différents volumes du modèle

L'évolution de la quantité de plastifiant dépend du pourcentage initial dans ces 3 volumes. La figure IV-2 représente l'évolution des fractions volumiques en plastifiant dans l'ensemble de ces 3 volumes initialement remplis d' ϵ -CL ou de BBSA.

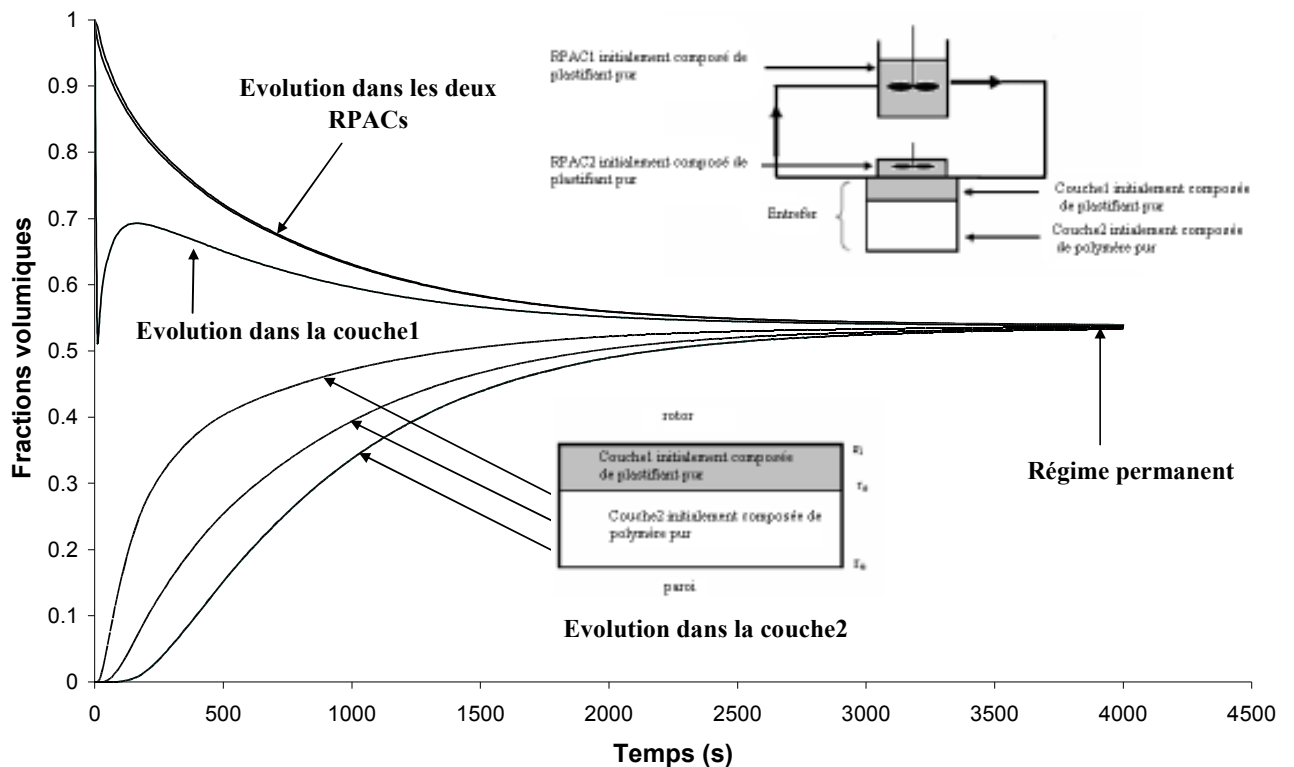


Figure IV-2 Evolution des fractions volumiques de plastifiant

Ces courbes peuvent être interprétées de la manière suivante :

- ✓ Les deux réacteurs initialement remplis de plastifiant voient leurs concentrations diminuer au cours du temps, le liquide se mélangeant avec le polymère par diffusion et par l'action mécanique des rotors représentée par le débit de recyclage q ;
- ✓ La couche initiale de plastifiant pur voit également sa concentration diminuer initialement pour les mêmes raisons. Une remontée des fractions volumiques est ensuite observée due au fait que le plastifiant initialement dans les RPACs arrive dans l'entrefer. Ce mécanisme est analogue à un processus en série ;
- ✓ Dans la couche de polymère initialement pur, la concentration en plastifiant augmente de façon régulière. Plus on est proche de la couche initiale de plastifiant, plus cette augmentation est rapide. La courbe représentant l'évolution au niveau de r_e voit sa concentration en plastifiant augmenter beaucoup plus lentement ;
- ✓ Quel que soit le volume dans lequel on se trouve, le régime permanent montre une concentration en plastifiant identique en tout point de l'espace. *In fine*, le mélange est homogène dans l'ensemble de la chambre du mélangeur interne.

1.2 Evolution des profils de vitesse

La figure IV-3 représente l'évolution des profils de vitesse en fonction de la position dans l'entrefer. Chaque courbe représente un profil à un instant donné :

- ✓ Le profil initial marque un fort gradient de vitesse dans la couche initiale de plastifiant. Pour des raisons d'échelle, la très faible vitesse initiale dans la couche de polymère pur n'est pas visible ;
- ✓ Le profil final est celui d'un mélange newtonien homogène dans une géométrie de Couette ;
- ✓ Entre ces deux profils extrêmes, le phénomène de lubrification s'estompe régulièrement.

Les conditions limites sont bien celles exposées dans le précédent chapitre : la vitesse, en $r = r_i$ valant la vitesse du rotor, et une vitesse nulle au niveau du rayon extérieur de la chambre.

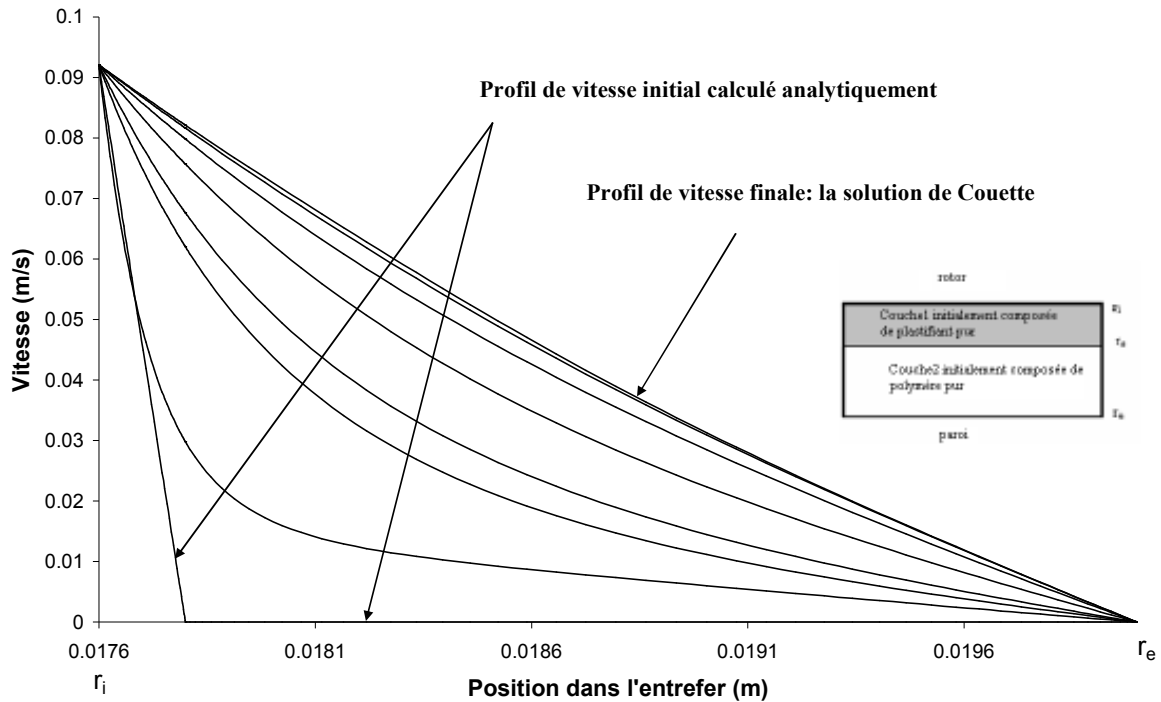


Figure IV-3 : Profil de vitesse dans l'entrefer

1.3 Evolution de la température

Un bilan d'énergie était nécessaire car le plastifiant est injecté à température ambiante dans la chambre de mélange chauffée. Le polymère allait donc voir sa température chuter du fait de cette introduction. La figure IV-4, permet de visualiser cette évolution. Les conditions initiales pour cet exemple fixaient une quantité de plastifiant maximale dans les deux réacteurs ainsi que dans la couche1. Les températures initiales régnant dans ces différents volumes étaient de 298 K. Celles-ci augmentent assez rapidement pour atteindre la température finale de 478 K en régime permanent : c'est la température de consigne. Le polymère, qui est initialement à 478 K, subit un refroidissement dû à l'introduction de plastifiant froid. Les trois courbes représentant l'évolution des températures dans cette partie de la chambre montrent que plus on se place près de la couche initiale de plastifiant, plus ce refroidissement est marqué. Le polymère qui est proche du rayon extérieur de la chambre ne voit aucune modification de sa température avec l'introduction du plastifiant ; ce n'est pas le cas du polymère se situant à la limite des deux couches initiales.

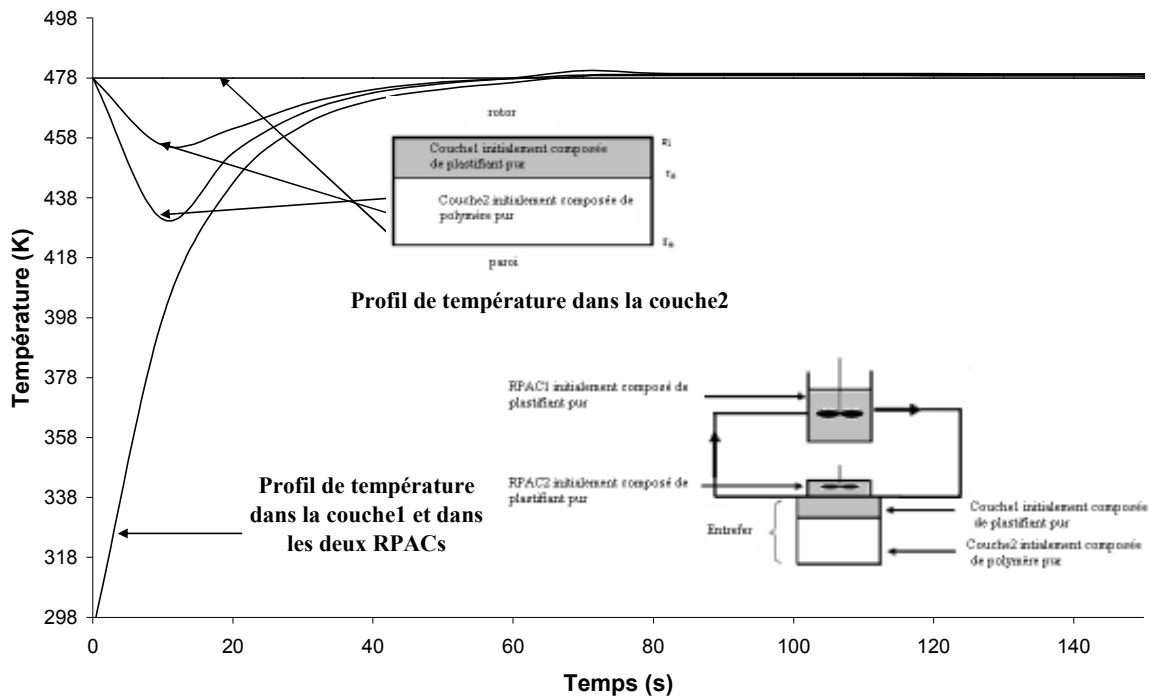


Figure IV-4 : Evolution des températures dans les différents volumes de la chambre de mélange

1.4 Evolution des profils de viscosité

La loi de viscosité choisie est une loi newtonienne dépendante de la température et de la concentration en plastifiant.

Dans la couche initialement composée de polymère pur, l'évolution est représentée par la figure IV-5. La valeur initiale des viscosités est de 3000 Pa.s pour cet exemple. Il est intéressant de remarquer que cette évolution est différente suivant où l'on se place dans la couche initiale de polymère :

- ✓ L'arrivée brutale du plastifiant fait chuter brusquement la viscosité du polymère se trouvant à proximité de la couche initiale de plastifiant ;
- ✓ La chute est beaucoup moins brutale pour le polymère situé à proximité du rayon extérieur de la chambre. Ceci caractérise le temps de diffusion du plastifiant à l'intérieur de la couche de polymère ;
- ✓ L'évolution de la viscosité au centre de la couche initiale est différente. Un pic est observé à l'introduction du plastifiant. Cette augmentation non négligeable (environ 600-700 Pa.s) est due à la chute de température observée précédemment. Lorsque la température augmente, la viscosité chute à nouveau.

Ces évolutions montrent l'existence d'une compétition entre le phénomène diffusif et la conduction thermique. La diffusion du plastifiant va faire chuter la viscosité alors que la propagation du refroidissement par conduction va la faire augmenter.

Le régime permanent montre une viscosité homogène dans l'ensemble de la couche : c'est la viscosité du mélange final. Ceci est bien sûr lié au fait que les concentrations *in fine* sont identiques quel que soit le volume considéré.

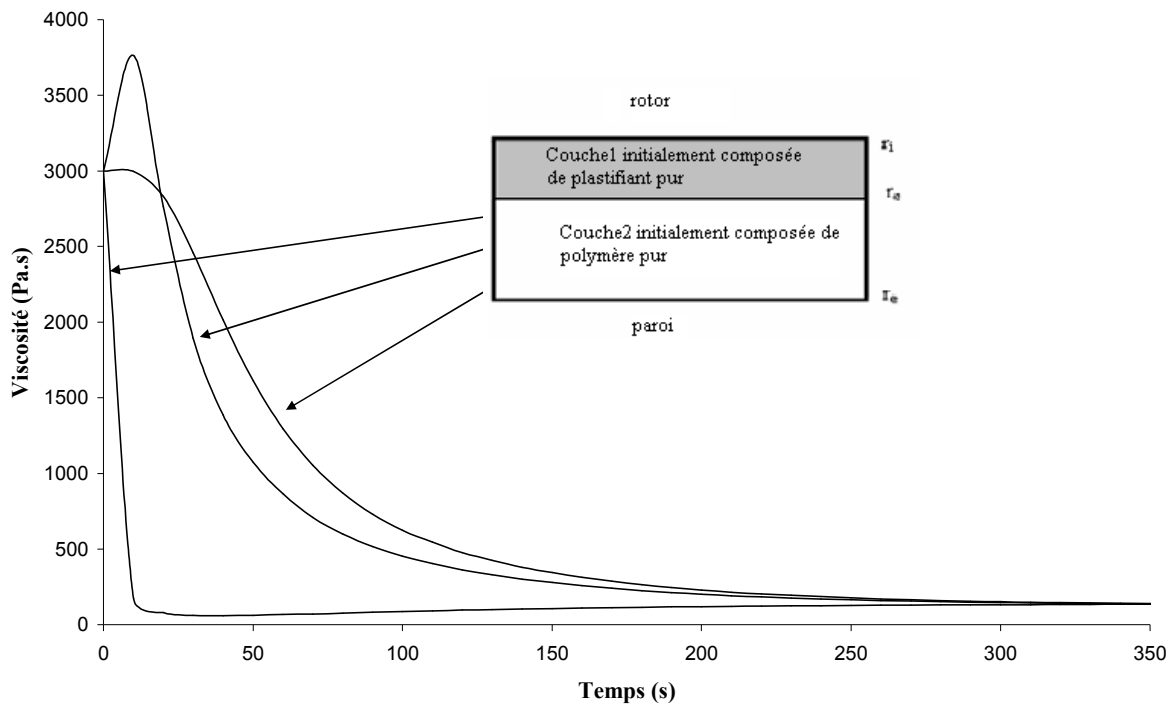


Figure IV-5 : Evolution des viscosités dans la couche initialement composée de polymère pur

Concernant l'évolution des viscosités dans la couche initiale de plastifiant, elle est représentée par la figure IV-6. La viscosité dans les volumes initialement remplis de plastifiant varie de la façon suivante :

- ✓ Dans les deux réacteurs, elle augmente progressivement, au fur et à mesure que le mélange s'opère, pour atteindre le régime stationnaire ;
- ✓ L'influence de la viscosité du polymère est visible à la limite entre les deux couches initiales. On observe une augmentation assez conséquente de la viscosité dès le départ dans la couche de plastifiant, due à la très proche présence du polymère. Cependant, le pic de viscosité atteint une valeur (environ 250 Pa.s) qui reste loin de la valeur de viscosité du polymère (environ 3000 Pa.s). Ce pic diminue au fur et à mesure que le mélange s'opère et la viscosité tend vers sa valeur du régime permanent ;

- ✓ Au centre de la couche, le pic est beaucoup moins visible mais il existe ; l'influence de la viscosité du polymère se fait donc moins ressentir à cet endroit.

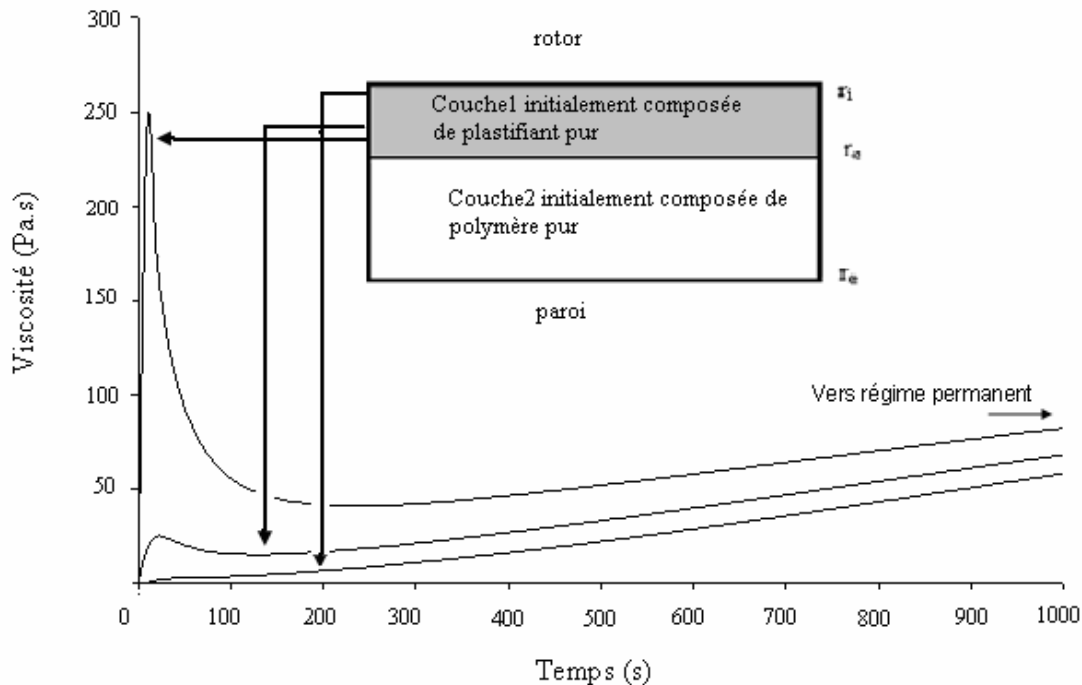


Figure IV-6 : Evolution des viscosités dans la couche initiale de plastifiant

Après avoir vu les principales courbes caractéristiques du modèle (évolution des concentrations, des profils de vitesse, de la température et de la viscosité), nous allons maintenant procéder à une étude de sensibilité paramétrique afin de déterminer l'influence des paramètres sur les grandeurs modélisées.

2. Etude de sensibilité paramétrique

2.1 Rappel des paramètres du modèle

L'étude paramétrique est importante car elle doit permettre d'analyser l'évolution des grandeurs physiques que le modèle représente. Cette étude doit également permettre de juger du degré d'influence de chaque paramètre sur chaque grandeur.

Le modèle regroupe un total de 14 paramètres et 2 entrées :

- ✓ 6 sont considérés comme étant fixes ;

- ✓ 10 peuvent voir leurs valeurs varier.
- Les grandeurs modélisées sont au nombre de 5 :
- ✓ Le couple ;
- ✓ Les profils de vitesse dans l'entrefer ;
- ✓ L'évolution de la concentration au cours du temps ;
- ✓ L'évolution temporelle de la température ;
- ✓ L'évolution temporelle de la viscosité.

2.1.1 Paramètres fixes

Les 6 paramètres considérés comme étant fixes dans la modélisation sont essentiellement les paramètres géométriques qui caractérisent le mélangeur interne utilisé :

- ✓ Les rayons interne et externe r_i et r_e ;
- ✓ La profondeur du mélangeur interne L ;
- ✓ La surface des rotors A_s ;
- ✓ Le volume de la chambre du mélangeur sans l'entrefer V ;
- ✓ La masse volumique ρ .

2.1.2 Paramètres variables

Les 8 paramètres du modèle qui ont fait l'objet d'une étude de sensibilité sont les suivants :

- ✓ Le coefficient de diffusion D ;
- ✓ Le coefficient global d'échange de chaleur U ;
- ✓ La capacité calorifique C_p ;
- ✓ La conductivité thermique k ;
- ✓ L'énergie d'activation E_p ;
- ✓ Le débit volumique de raclage q ;
- ✓ Les viscosités du plastifiant et du polymère $\eta_{\text{plastifiant}}$ et $\eta_{\text{polymère}}$.

Nous avons également étudié l'influence des deux entrées du modèle :

- ✓ Le rayon r_c délimitant les deux couches initiales et fixant les conditions initiales de concentration ;
- ✓ La vitesse des rotors Ω .

L'étude de leurs influences va nous permettre de valider le modèle et de pouvoir l'étendre à d'autres systèmes que ceux qui ont été étudiés ici.

Le tableau IV-1 rappelle l'ensemble des valeurs de ces paramètres qui ont été évaluées au chapitre précédent pour les deux types de mélange.

Paramètres	ϵ -CL/PC	BBSAA/PA 6.6
Coefficient de diffusion D (m ² /s)	1.10 ⁻¹¹	5.10 ⁻¹¹
Coefficient global d'échange U (W/(m ² .K))	250	
Capacité calorifique C _p (J/(m ³ .K))	2.10 ⁶	2.6*10 ⁶
Conductivité thermique k (W/(m.K))	0.24	
Energie d'activation E _p (J/mol)	33 000	33 000 à 48 000
Débit volumique de raclage q (m ³ /s)	1.10 ⁻⁷	
Viscosité du plastifiant $\eta_{\text{plastifiant}}$ (Pa.s)	6.67*10 ⁻³	165.10 ⁻³
Viscosité du polymère $\eta_{\text{polymère}}$ (Pa.s)	2800	180

Tableau IV-1 : Résumé des valeurs des paramètres du modèle

2.2 Résultat de la modélisation pour le système PC/ ϵ -CL

Les paramètres ont été introduits dans le modèle et donnent les évolutions suivantes au niveau des fractions volumiques et des viscosités au centre des deux couches de l'entrefer (figures IV-7 et IV-8).

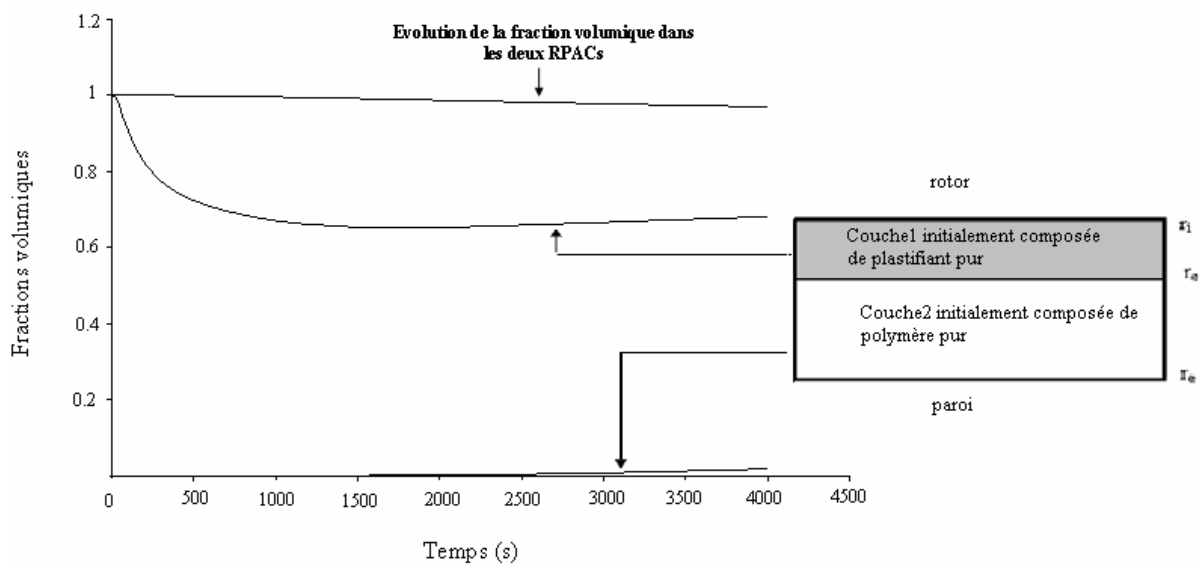


Figure IV-7 : Evolutions des fractions volumiques pour le système ϵ -CL/PC

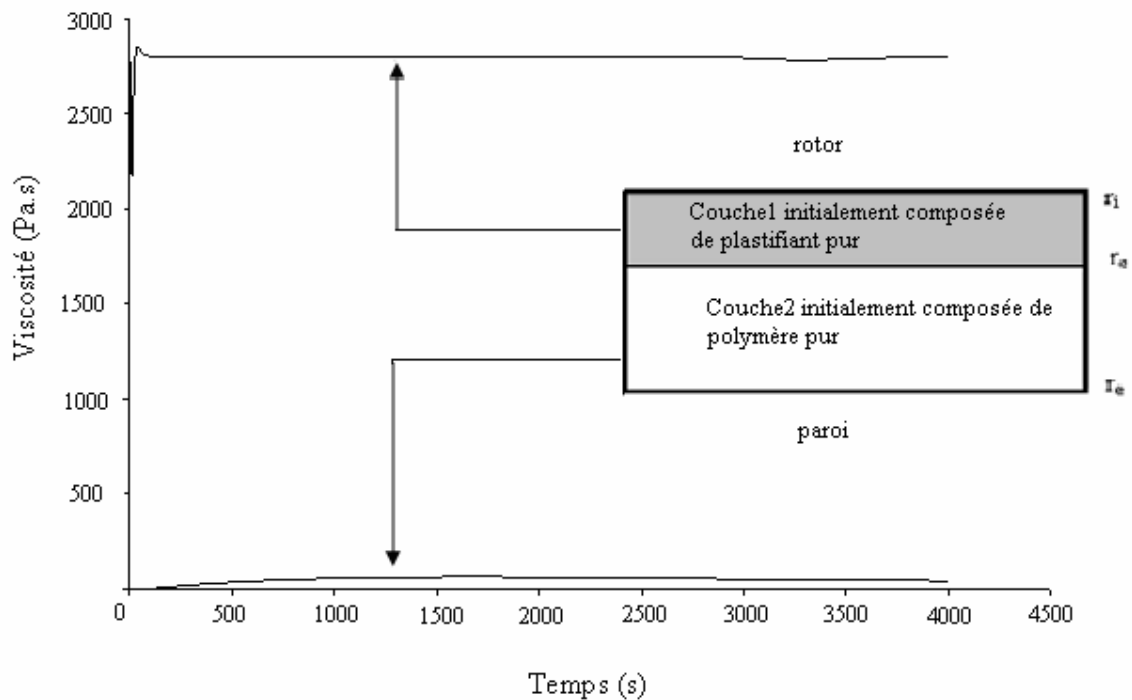


Figure IV-8 : Evolutions des profils de viscosité pour le système ϵ -CL/PC

Il apparaît à la vue de ces deux courbes que la dynamique du processus n'est pas respectée. En effet, au bout d'un peu plus d'une heure, le mélange à l'intérieur de la chambre n'est pas homogène, les profils de fraction volumique étant loin de leur régime permanent. Ceci est confirmé par les courbes de viscosités montrant deux valeurs de viscosités bien distinctes suivant que l'on se trouve dans la couche initialement composée de polymère ou de plastifiant. Le paramètre déterminant la dynamique du processus étant le coefficient de diffusion, l'évaluation qui a été faite avec la théorie du volume libre amène apparemment à une valeur numérique trop faible, d'où l'importance de l'étude de sensibilité.

2.3 Comportement du modèle et étude de sensibilité

Cette étude a pour but d'évaluer l'influence des paramètres sur l'évolution des différentes grandeurs physiques modélisées. C'est un moyen de valider le modèle en analysant les résultats des simulations.

Certaines valeurs de paramètres sont assez proches entre les deux systèmes (le coefficient de diffusion, la capacité calorifique, le coefficient global d'échange de chaleur, la conductivité thermique), d'autres le sont moins (l'énergie d'activation et surtout les viscosités

du plastifiant et du polymère). Le débit volumique de raclage est quant à lui un paramètre totalement ajustable. Le tableau IV-2 regroupe les valeurs choisies. Les valeurs de référence sont les valeurs du système PC/ε-CL, excepté pour le coefficient de diffusion dont l'évaluation apparaît trop faible (voir paragraphe 2.2 de ce chapitre). Les valeurs du système PA6.6/BBSA sont ensuite considérées quand elles sont significativement différentes des premières. Cette approche n'aboutit pas forcément à un encadrement des valeurs de référence, mais à la prise en compte des valeurs des deux systèmes et des ordres de grandeurs pour ces paramètres trouvés dans la littérature (voir chapitre III).

L'étude portant à chaque fois sur une seule variation de paramètre, les autres paramètres seront donc fixés à leurs valeurs de référence.

Paramètres	Variation 1	Valeur de référence	Variation 2
q (m ³ /s)	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁷	1.10 ⁻⁹
D (m ² /s)	1.10 ⁻¹⁰	1.10 ⁻⁹	1.10 ⁻¹¹ (*,**)
k (J/(m.s.K))	10.10 ⁻²	24.10 ⁻² (*,**)	70.10 ⁻²
C _p (J/(m ³ .K))	2.6*10 ⁶ (**)	2.10 ⁶ (*)	3.10 ⁶
U (J/(m ² .s.K))	500	250 (*,**)	1000
E _p (J/mole)	40000 (**)	33000 (*)	60 000
η _{plastifiant} (Pa.s)	100.10 ⁻⁴	667.10 ⁻⁵ (*)	165.10 ⁻³ (**)
η _{polymère} (Pa.s)	180 (**)	2800 (*)	6000

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres choisis pour l'étude de sensibilité

(*) Valeurs correspondant au système ε-CL/PC

(**) Valeurs correspondant au système BBSAA/PA6.6

L'épaisseur de la couche de plastifiant ainsi que la vitesse des rotors dépendent des conditions expérimentales, ce sont des entrées du modèle. Leurs variations sont résumées dans le tableau IV-3. La valeur de référence pour la vitesse est de 50 tours/min, l'essentiel des manipulations ayant été réalisées à cette vitesse. L'étude expérimentale ayant très majoritairement portée sur des vitesses plus importantes, nous l'avons retranscrite dans cette étude de sensibilité. Le comportement du modèle suivant la concentration en plastifiant a été étudié à travers l'épaisseur de la couche₁, en considérant que les deux RPACs étaient remplis de plastifiant pur tout comme cette couche.

Entrées	Variation 1	Valeurs de référence	Variation 2
Ω (tours/min)	75	50	110
Epaisseur couche1 (m)	1.10^{-4}	2.10^{-4}	3.10^{-4}

Tableau IV-3 : Variations des entrées du modèle

Les variations de ces 8 paramètres et de ces 2 entrées du système ont donc été appliquées aux 5 grandeurs calculées par le modèle :

- ✓ La fraction volumique ;
- ✓ Les profils de vitesse ;
- ✓ L'évolution des températures ;
- ✓ La viscosité ;
- ✓ Le couple.

Sur les 150 évolutions étudiées (3 changements de valeurs pour 10 paramètres sur 5 grandeurs physiques), seul un certain nombre présente des changements significatifs, les résultats sont résumés dans le tableau IV-4 :

Grandeurs Paramètres	Couple	Fraction Volumique	Viscosité	Vitesse	Température
q	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
D	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
k	Non	Non	Non	Non	Non
C_p	Non	Non	Non	Non	Oui
U	Non	Non	Oui	Non	Oui
E_p	Non	Non	Oui	Non	Non
$\eta_{\text{plastifiant}}$	Non	Non	Non	Non	Non
$\eta_{\text{polymère}}$	Oui	Non	Oui	Non	Oui
Entrées du modèle					
v	Oui	Non	Oui	Oui	Oui
Ep. couche1	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

Tableau IV-4 : Résultats de l'étude de sensibilité

Sur les 50 cas de figure qui se sont présentés, 24 changements n'ont pas d'influence sur les résultats des grandeurs physiques calculées par le modèle, les simulations sont dans ce cas superposables entre elles.

Nous allons donc présenter les principales variations observées. Pour toutes les simulations présentées, les conditions initiales imposaient que les RPACs et la couche1 aient été totalement remplis de plastifiant et que la température de consigne soit de 205°C (figure IV-9) :

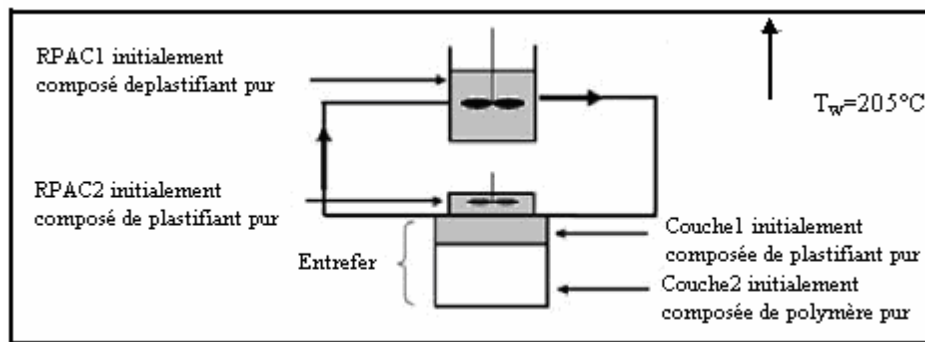


Figure IV-9 : Conditions initiales pour l'étude de sensibilité

2.3.1 Sur le couple

2.3.1.1 Influence du débit q

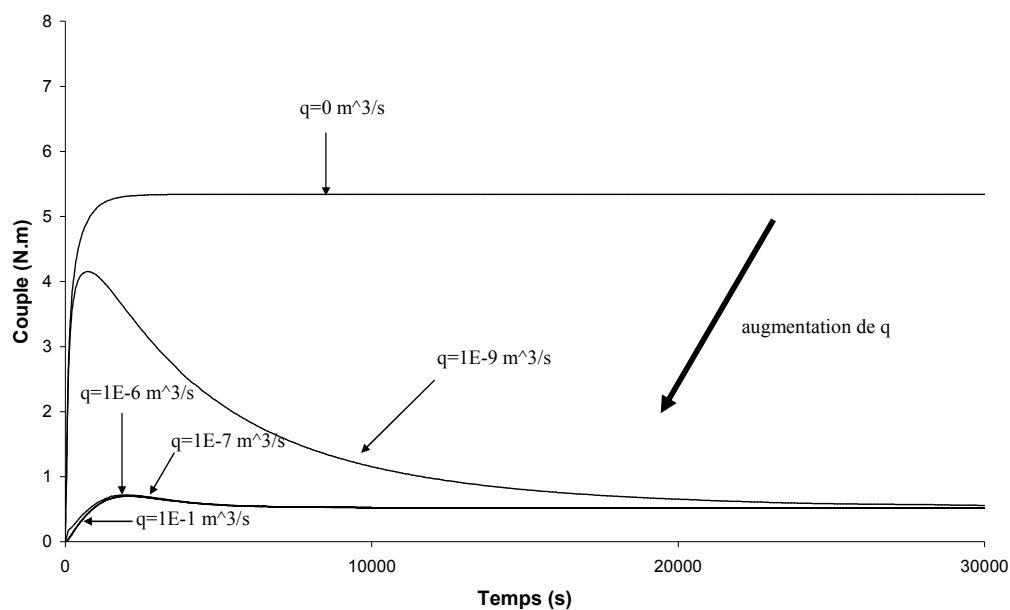


Figure IV-10 : Evolution du couple en fonction du temps pour différents débits q

Nous voyons clairement que le débit volumique q a une influence importante sur la dynamique de remontée du couple. Si le débit volumique de plastifiant n'est pas assez important (mais non nul), la matière arrive dans l'entrefer de façon beaucoup plus lente. Le pic observé sur le plus petit débit non nul s'explique donc par un manque de plastifiant au départ dans l'entrefer entraînant une valeur de couple essentiellement gouvernée par la viscosité du polymère. Le débit volumique joue donc un rôle sur la dynamique du processus mais pas sur la valeur finale du régime permanent comme on le constate sur la figure IV-10 (hors débit nul).

Ce débit est un paramètre ajustable. Pour pouvoir évaluer son influence de façon la plus complète possible, nous lui avons attribué deux valeurs extrêmes caractérisant :

- ✓ Un débit extrêmement grand ;
- ✓ Un débit nul.

Le débit de $0.1 \text{ m}^3/\text{s}$ n'a plus de sens physique car il est beaucoup trop grand pour le système étudié. Cependant, on peut remarquer qu'à partir d'une certaine valeur, le couple n'évolue plus significativement avec le débit. Au-delà de cette limite, la sensibilité du modèle à q devient négligeable.

A l'autre extrémité de l'échelle de variation de q , on peut simuler ce qui se passe à débit volumique nul. Notons que le couple modélisé avec un débit nul ne diminue pas et reste à une valeur très élevée. Le régime permanent n'est pas le même dans ce cas de figure car la quantité de plastifiant est bien inférieure, il n'y a pas de plastifiant arrivant des RPACs. La très faible quantité de plastifiant présent dans l'entrefer est mélangée avec le polymère uniquement par diffusion.

Lorsque q est faible, le système se comporte initialement comme à débit nul : une simple bicouche. Puis le processus d'alimentation à partir des RPACs se met en marche. Le RPAC1 joue clairement à travers cet exemple de réservoir en plastifiant pour l'entrefer.

2.3.1.2 Influence du coefficient de diffusion D

Sur la figure IV-11, on constate que le coefficient de diffusion, tout comme le débit volumique, influence la dynamique de remontée du couple mais pas la valeur finale. Plus D est faible, plus le régime permanent est long à s'établir, le plastifiant mettant un temps plus important à se mélanger avec le polymère.

Un cas limite de simulation a été ajouté pour une valeur de coefficient de diffusion très grande ($1.10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$). On constate que le mélange s'opère quasi-instantanément et que la

valeur du couple en régime permanent est très rapidement atteinte. Un pic est observé avec l'augmentation du coefficient de diffusion. Ceci peut provenir de l'effet combiné des deux viscosités : la viscosité du plastifiant dans la couche1 détermine la valeur du couple initial mais son influence est très rapidement dépassée par la viscosité du polymère qui est en quantité nettement plus importante dans l'entrefer. Dans les premiers instants de la simulation, c'est la viscosité du polymère qui gouverne la valeur du couple. Puis, le plastifiant venant des RPACs diffuse dans l'entrefer. Si ce coefficient de diffusion est très important, le couple chute très rapidement et on a l'apparition d'un pic.

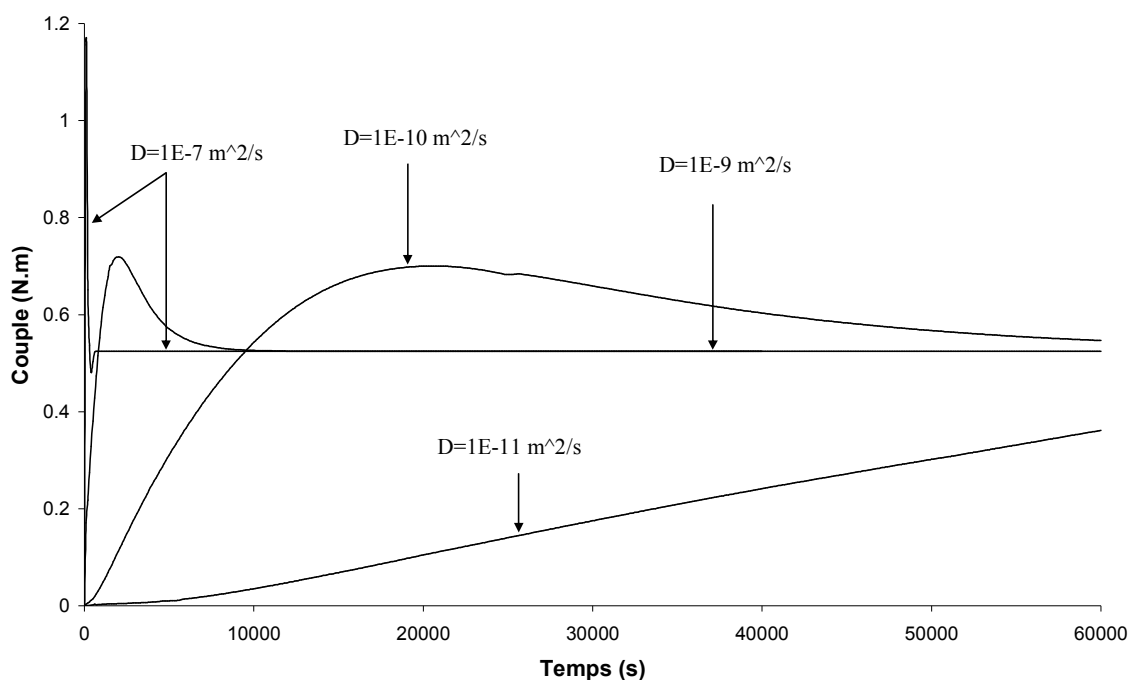


Figure IV-11 : Influence du coefficient de diffusion sur l'évolution du couple

2.3.1.3 Influence de la viscosité du polymère

Les résultats observés sont conformes aux attentes et facilement interprétables : plus la viscosité du polymère est importante, plus la valeur finale du couple sera élevée car plus le mélange final sera visqueux (figure IV-12).

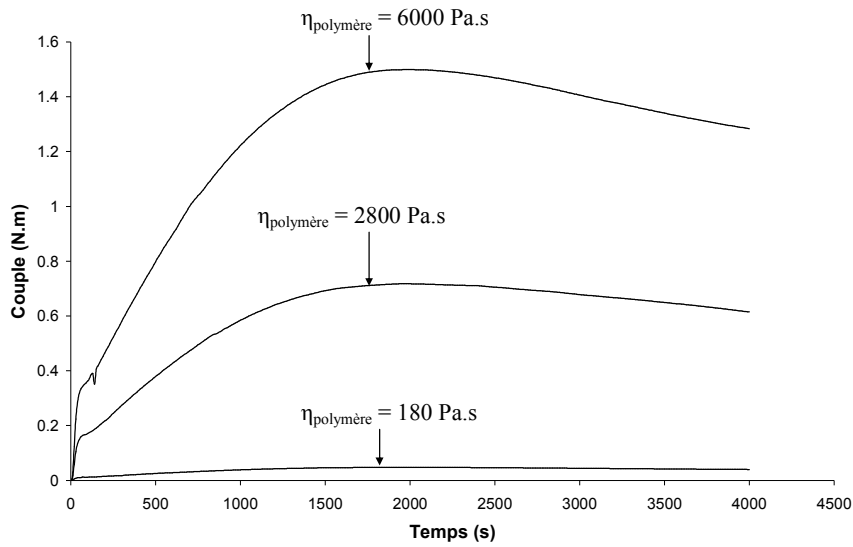


Figure IV-12 : Influence de la viscosité du polymère sur l'évolution du couple

2.3.1.4 Influence des entrées du système : la vitesse des rotors et la concentration initiale en plastifiant

L'influence de la vitesse de rotation des rotors est conforme aux études expérimentales qui ont été menées jusqu'à présent (voir chapitre II). Plus les rotors tournent rapidement, plus le couple résistant mesuré est important (figure IV-13). En augmentant la vitesse de rotation, le taux de cisaillement augmente. L'expression du couple étant directement proportionnel à $\dot{\gamma}$, celui-ci augmente également.

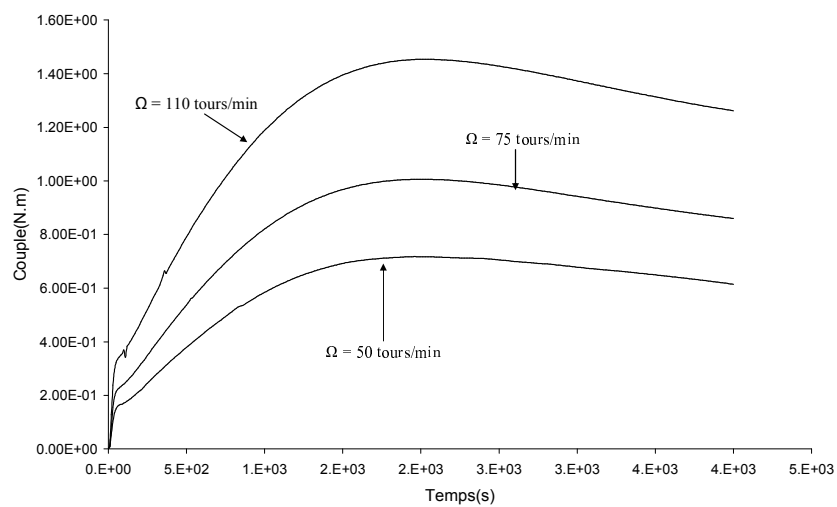


Figure IV-13 : Influence de la vitesse de rotation des rotors sur l'évolution du couple

Nous remarquons par ailleurs que la dynamique de remontée n'est pas affectée par ce changement de valeurs. Seul le régime permanent est modifié.

Quant à la concentration initiale en plastifiant, évaluée par l'intermédiaire de l'épaisseur de la couche¹, elle influence comme prévu le régime permanent : plus cette couche initiale est importante- donc plus il y a de plastifiant- plus le couple final sera faible.

2.3.1.5 Conclusion sur les évolutions du couple

Il faut distinguer à travers ces courbes deux évolutions différentes :

- ✓ L'évolution de la dynamique de remontée du couple ;
- ✓ Le changement de valeur en régime permanent.

Seul le coefficient de diffusion et le débit volumique jouent un rôle sur la dynamique du processus. Les valeurs finales en régime stationnaire ne sont pas modifiées. On peut dire qu'il existe une compétition entre le phénomène diffusif et le phénomène de recyclage par le débit volumique q sur la dynamique du couple.

Les autres paramètres n'ont d'influence que sur la partie stationnaire : la valeur finale du couple est modifiée suivant la valeur de chaque paramètre mais la dynamique du phénomène est inchangée.

2.3.2 Sur les profils de vitesse

Chaque graphique représente le profil de vitesse à différents instants dans l'entrefer. Le profil initial est calculé analytiquement comme nous l'avons indiqué dans le chapitre III. L'effet de lubrification est bien visible avec un fort gradient de vitesse dans la couche initiale de plastifiant. Le profil final en régime permanent est le profil de Couette, synonyme de mélange homogène.

2.3.2.1 Influence du débit volumique

Les figures IV-14 et IV-15 montrent les changements dans les profils de vitesse consécutifs à une variation de débit volumique q . Le temps de simulation a été fixé au temps nécessaire pour atteindre le régime permanent avec ces valeurs de paramètres, c'est-à-dire 30 000 s. La tendance générale montre que les deux couches initiales de plastifiant et de polymère tendent à disparaître avec le temps pour finalement donner un profil de Couette. On remarque que pour un débit volumique plus important, le profil de Couette, synonyme de

régime permanent, est atteint plus rapidement. C'est ce qui a pu être observé sur les courbes modélisant le couple.

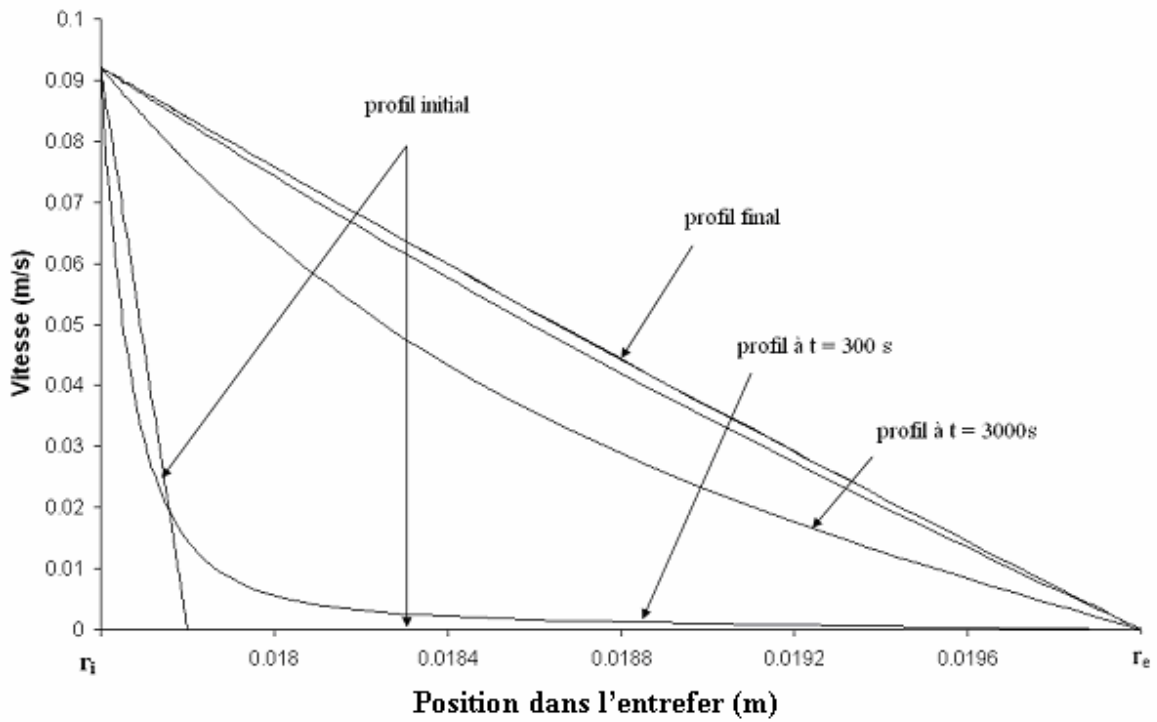


Figure IV-14 : Evolution des profils de vitesse pour un débit volumique de $1.10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$

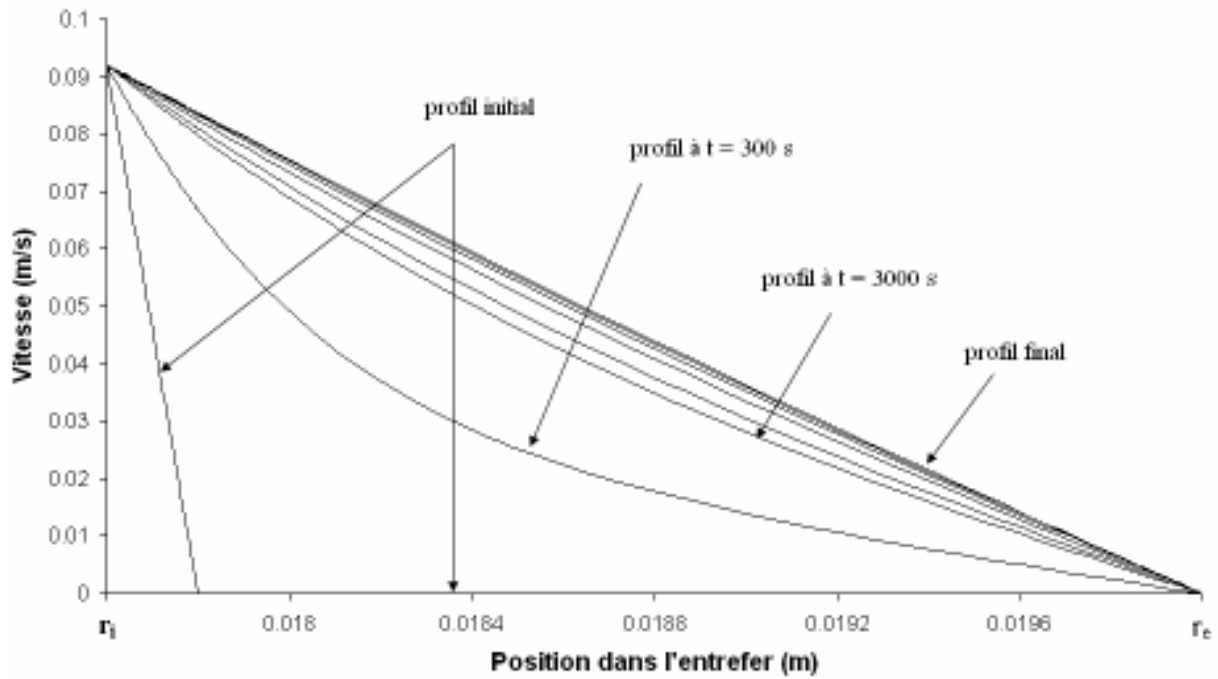


Figure IV-15 : Evolution des profils de vitesse pour un débit volumique de $1.10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$

Nous avons également simulé les profils de vitesse à débit nul (figure IV-16). On remarque de la même manière que ces profils sont en accord avec les simulations du couple à ce débit : le profil de Couette est très rapidement atteint, aucun plastifiant n'arrivant des RPACs dans l'entrefer. Seul le plastifiant initialement présent dans la couche 1 se mélange avec le polymère et l'effet de lubrification observée à $t = 0$ s disparaît assez rapidement pour donner le profil de Couette en régime permanent.

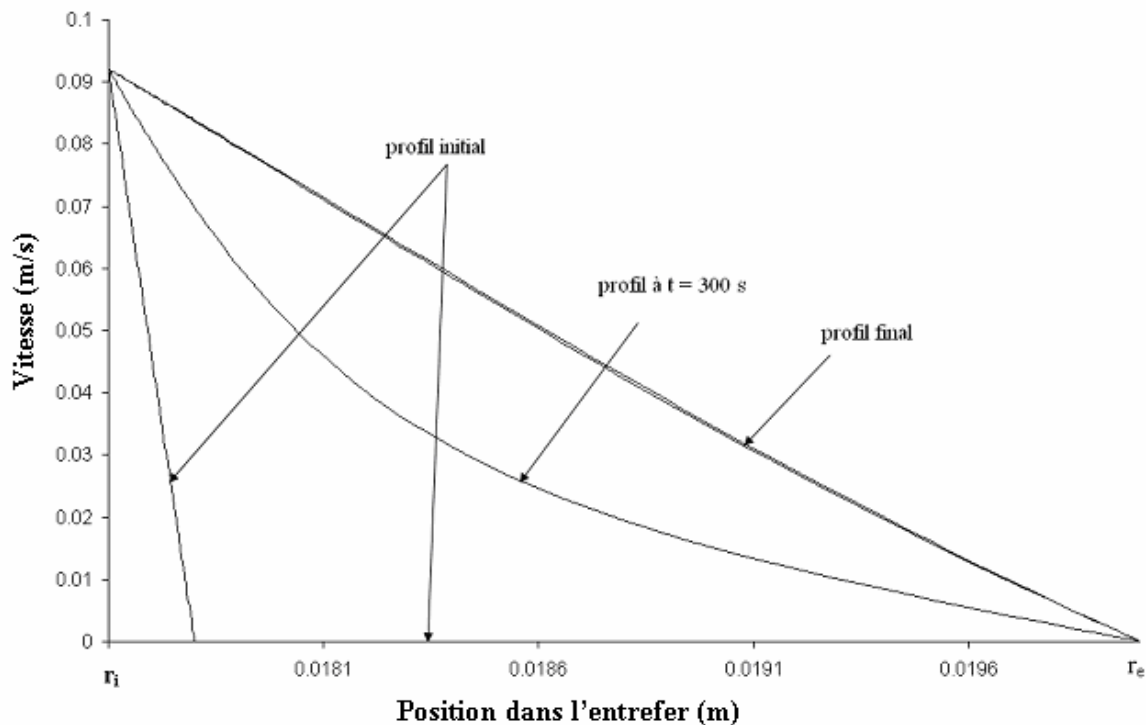


Figure IV-16 : Evolution des profils de vitesse pour un débit volumique nul

2.3.2.2 Influence du coefficient de diffusion

Les figures IV-17 et IV-18 représentent cette influence. Le temps nécessaire à l'établissement du régime permanent pour ces valeurs de paramètres est de 60 000 s.

Nous observons la même tendance que précédemment : plus le coefficient de diffusion est faible, plus le régime permanent matérialisé par un profil de Couette est long à s'instaurer. Comme pour l'étude sur l'influence du débit volumique, nous remarquons que le gradient de vitesse s'estompe peu à peu pour laisser place à un profil de Couette en régime permanent.

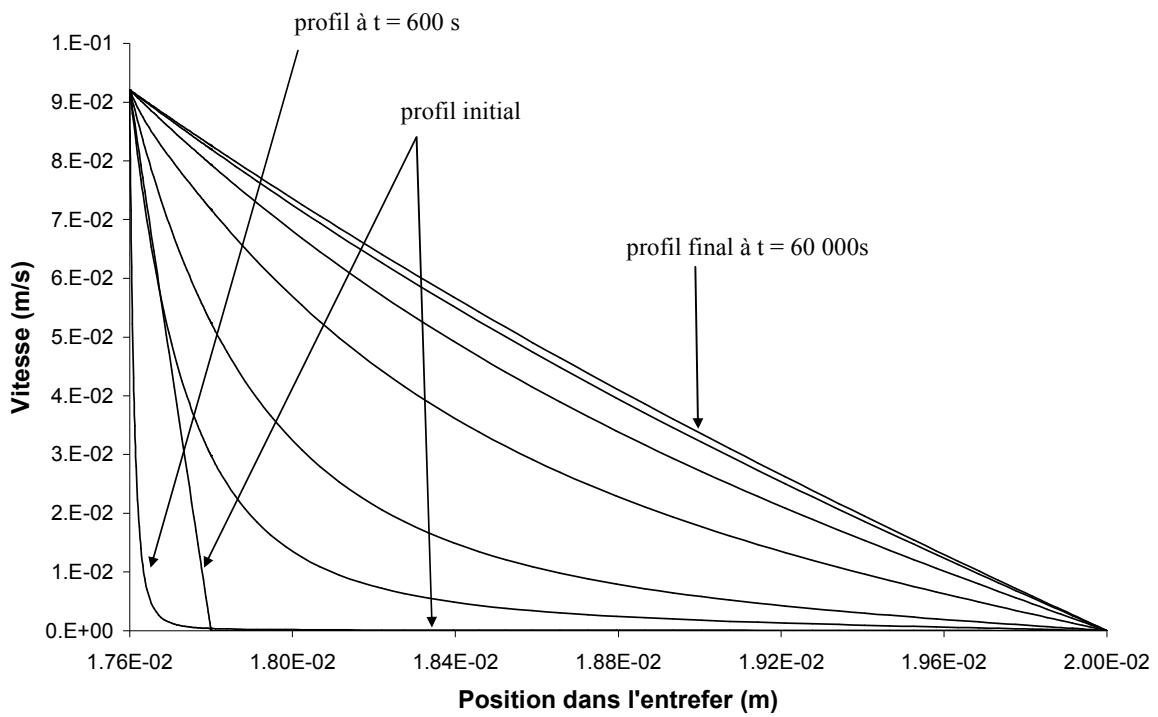


Figure IV-17 : Evolution des profils de vitesse pour un coefficient de diffusion de $1.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

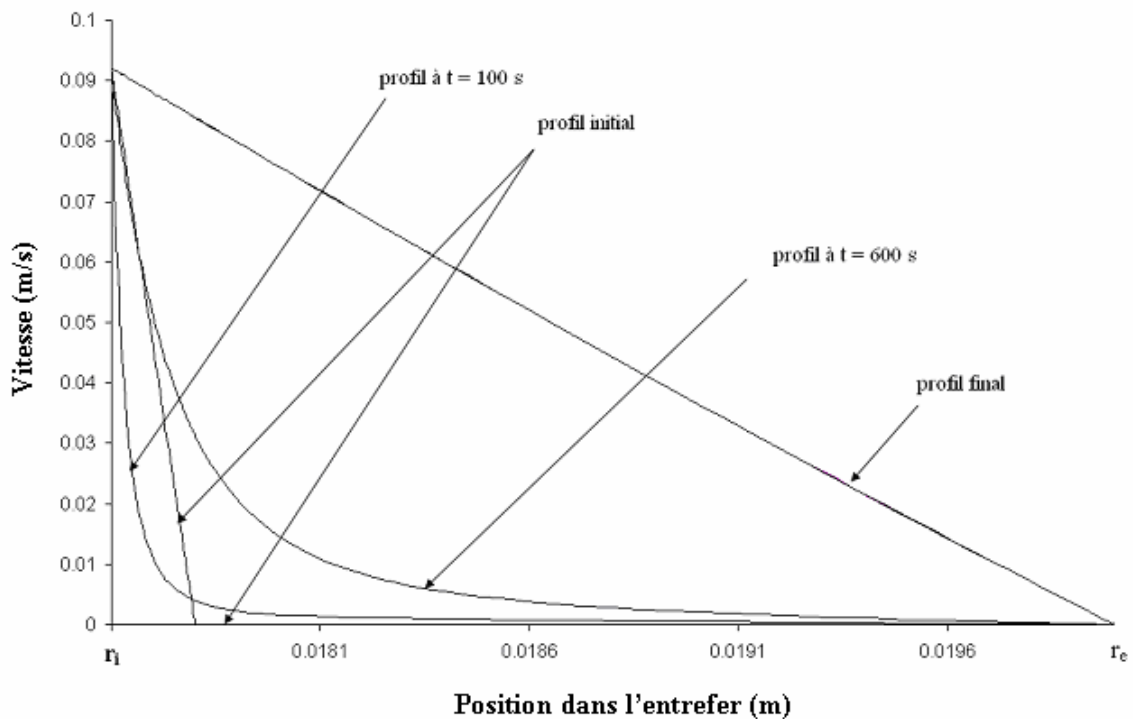


Figure IV-18 : Evolution des profils de vitesse pour un coefficient de diffusion de $1.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

On observe également un rétrécissement de la couche de plastifiant pur au départ des simulations (schématisé par la figure IV-19).

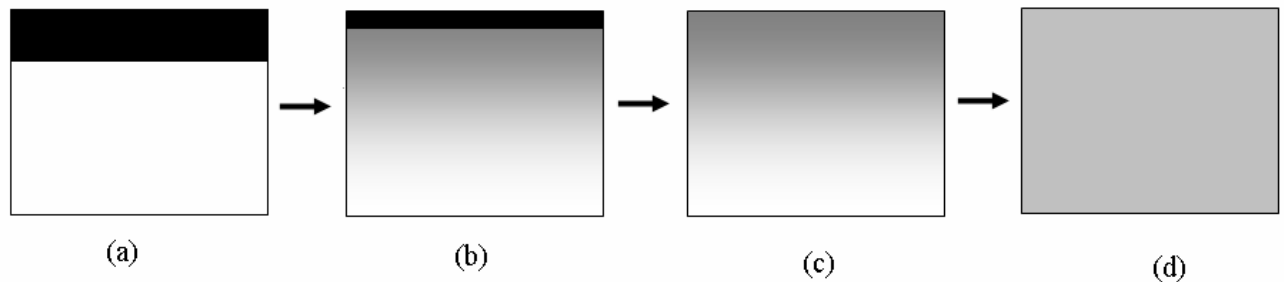


Figure IV-19 : Schématisation du rétrécissement de la couche1 et du mélange des deux couches

- ✓ A $t = 0$ s, on est en présence de deux couches composées de plastifiant et de polymère purs (a) ;
- ✓ Dans les premiers instants suivant cet état initial, la couche de plastifiant pur diminue alors que le mélange entre les deux composés commencent à s'effectuer (b) ;
- ✓ La couche initialement composée de plastifiant pur disparaît et le mélange s'effectue dans l'entrefer (c) ;
- ✓ En régime permanent, le mélange entre le plastifiant et le polymère est homogène (d).

Ce mécanisme dépend de la valeur du coefficient de diffusion : le rétrécissement de la couche 1 est visible à $t = 600$ s pour $D = 1.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et à $t = 100$ s pour $D = 1.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Plus le coefficient de diffusion est important, plus ce rétrécissement est précoce car plus le mélange s'homogénéise rapidement.

2.3.2.3 Influence des autres paramètres ou entrées

Un autre paramètre et une autre entrée modifient sensiblement les profils de vitesse présentés précédemment :

- ✓ La vitesse de rotation des rotors n'influe pas sur l'allure générale des courbes excepté pour la valeur numérique en $r = r_i$ imposée par la condition limite ;
- ✓ L'épaisseur de la couche initiale de plastifiant va également changer le profil de vitesse initiale : plus elle est importante, moins le gradient de vitesse sera important.

2.3.3 Sur les fractions volumiques

Les graphiques qui suivent sont organisés de la façon suivante :

- ✓ La fraction volumique de plastifiant dans le RPAC1 et/ou dans le RPAC2 sera représentée par une ou deux figures, suivant les cas ;
- ✓ Un autre graphique représentera la fraction volumique de plastifiant au centre des deux couches.

2.3.3.1 Influence du débit volumique

La figure IV-20 représentant l'évolution de la fraction Φ montre que plus le débit volumique est faible, plus le plastifiant a tendance à rester dans ce réacteur et à ne pas se mélanger dans l'entrefer.

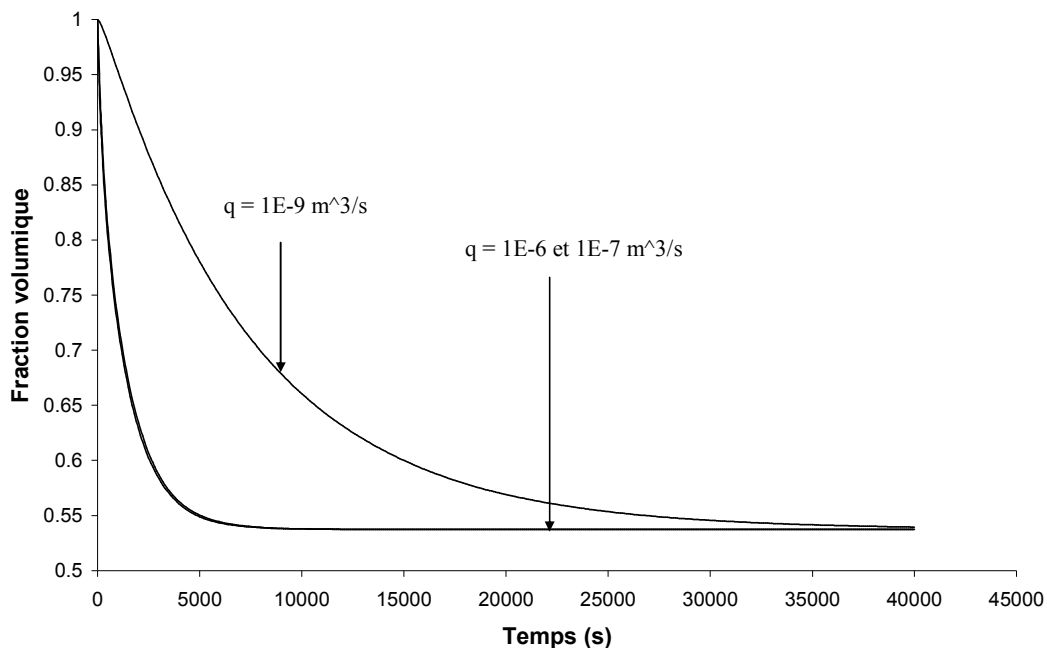


Figure IV-20 : Influence du débit sur l'évolution de la fraction volumique dans le RPAC1

Ceci est confirmé avec l'évolution de Φ_s (figure IV-21) qui correspond au réacteur de surface. Dans les premiers instants, avec un faible débit, on observe une diminution de la fraction volumique dans le réacteur car celui-ci n'est plus alimenté assez rapidement en plastifiant par le RPAC1 et voit la quantité de plastifiant présente au départ migrer vers l'intérieur de l'entrefer par diffusion.

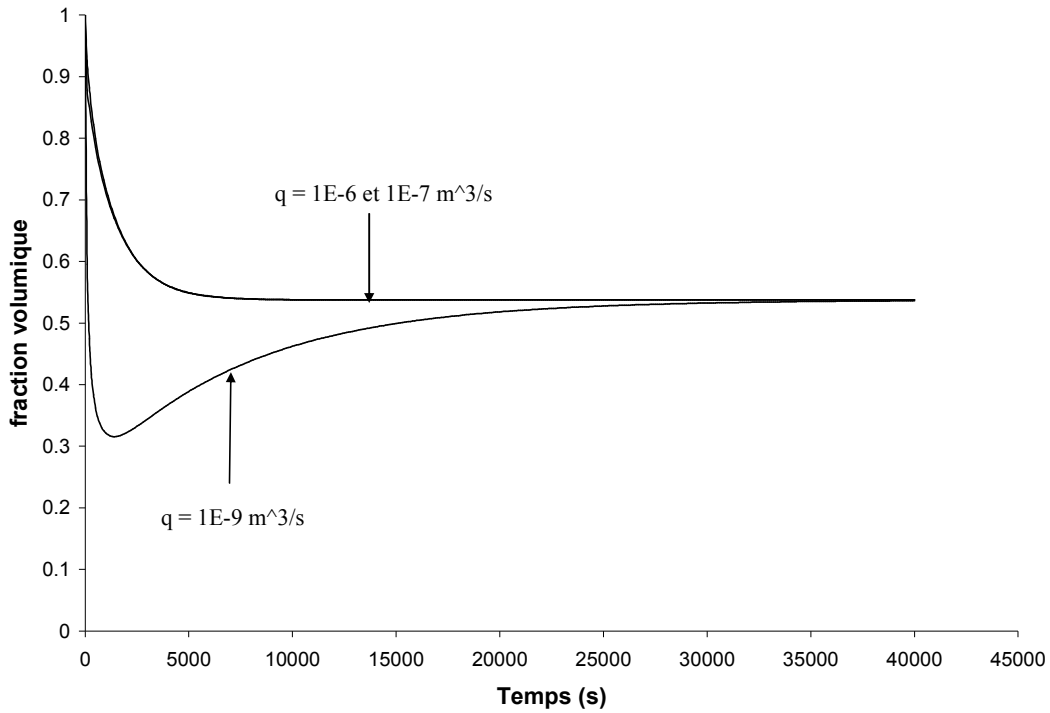


Figure IV-21 : Influence du débit sur l'évolution de fractions volumiques dans le RPAC2

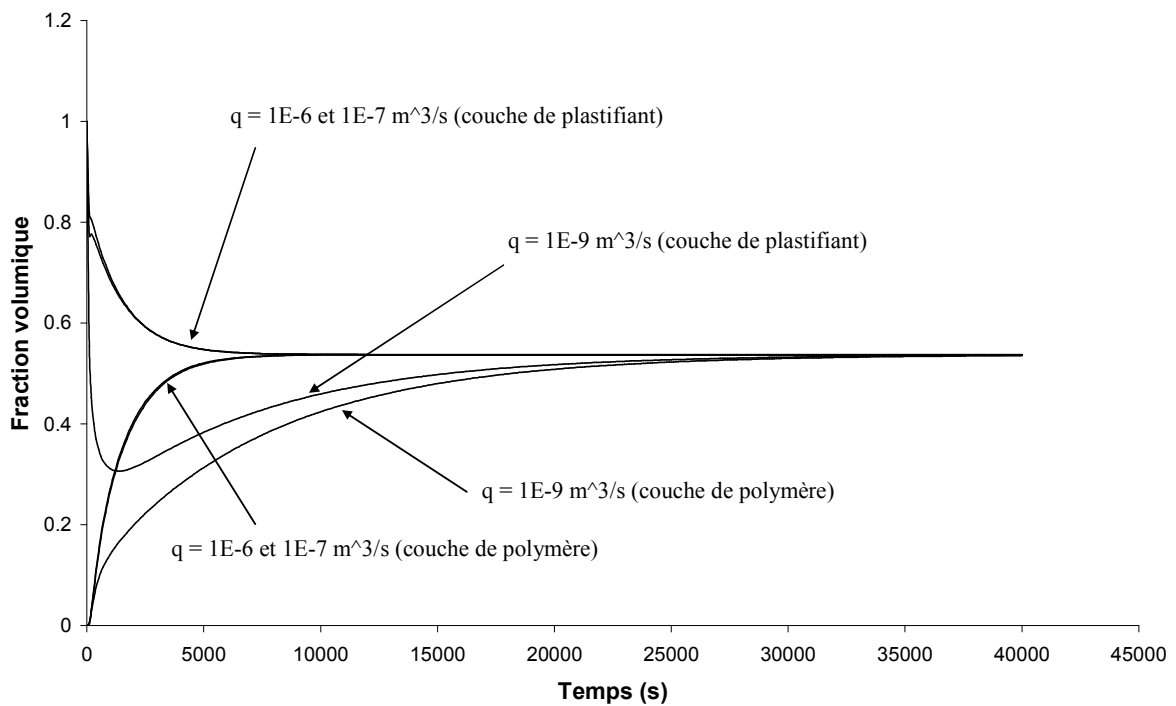


Figure IV-22 : Influence du débit sur les fractions volumiques dans l'entrefer

La figure IV-22 est également en accord avec les deux précédentes puisqu'elle montre la même tendance du côté de la couche initiale de plastifiant (une chute plus brutale de

concentration à faible débit, l'entrefer étant « approvisionné » moins rapidement), quant à la couche initiale de polymère, la fraction volumique en plastifiant augmente d'autant moins rapidement que le débit est faible. Les valeurs en régime stationnaire sont cependant identiques comme pour les autres grandeurs étudiées : la dynamique est plus lente avec un faible débit.

2.3.3.2 Influence du coefficient de diffusion

L'observation de ces courbes montre la même tendance que précédemment. Notons cependant au regard de la figure IV-23 que les évolutions dans les deux réacteurs sont quasi identiques : une seule courbe est donc représentée. Les deux bilans de matière sur les deux réacteurs sont semblables avec un terme supplémentaire, le terme diffusif, pour le RPAC2. Ce terme diffusif a donc peu d'influence sur l'évolution à l'intérieur du RPAC2. Il est néanmoins indispensable pour faire le lien entre les RPACs et l'entrefer. Le débit volumique, lui, générerait des différences plus importantes sur les deux réacteurs.

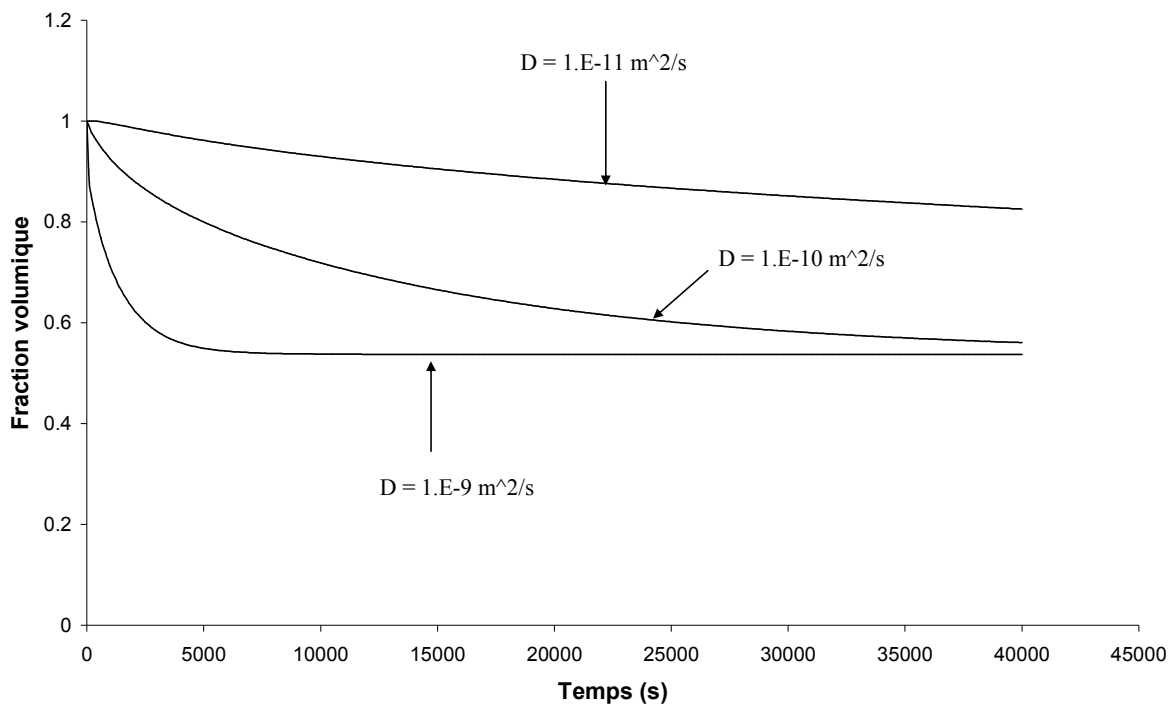


Figure IV-23 : Influence du coefficient de diffusion sur l'évolution des fractions volumiques dans les deux RPACs

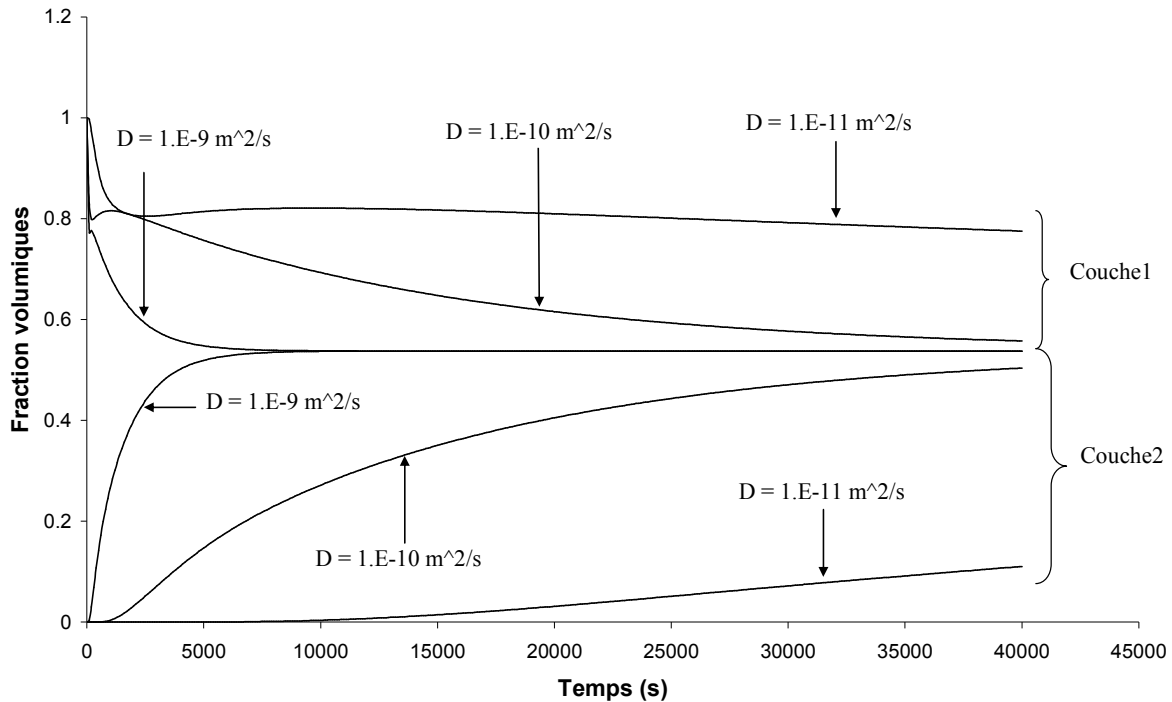


Figure IV-24 : Influence du coefficient de diffusion sur l'évolution des fractions volumiques dans les deux couches initiales

Plus le coefficient de diffusion est important, plus la chute de concentration dans les deux réacteurs (figure IV-23) et dans la couche initiale de plastifiant (figure IV-24) sera importante et inversement, plus la concentration de plastifiant dans la couche initiale de polymère augmentera rapidement (figure IV-24).

2.3.3.3 Influence de l'épaisseur de la couche1

Logiquement, on remarque un léger effet de l'épaisseur de la couche initiale de plastifiant sur la concentration finale. Plus on introduit de plastifiant, plus sa concentration finale sera importante.

2.3.4 Sur les profils de température

Les graphiques représenteront soit l'évolution de température dans les deux réacteurs (T et T_s) soit la température dans l'entrefer $T_{p.}$ au centre de la couche2, ceci pour pouvoir observer le refroidissement dû à l'injection de plastifiant. La température dans la couche initialement constituée de plastifiant pur suit la même évolution que celle des réacteurs.

2.3.4.1 Influence du débit volumique

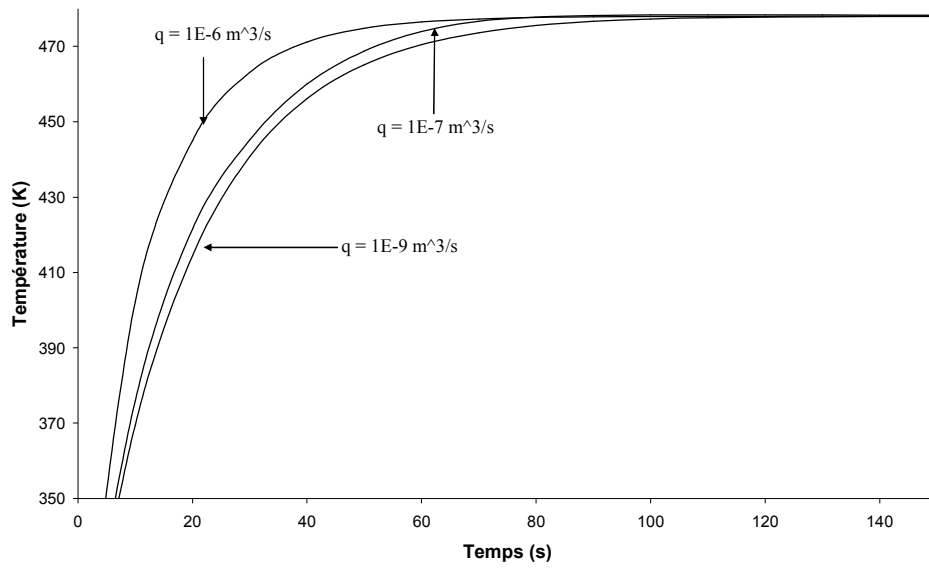


Figure IV-25 : Influence du débit volumique q sur les températures dans les deux RPACs

La température initiale est la température ambiante. On constate sur la figure IV-25 qu'elle augmente pour atteindre la température régnant à l'intérieur de l'entrefer. Plus le débit est important, plus on atteint la température finale rapidement car plus le mélange dans l'entrefer s'effectue rapidement.

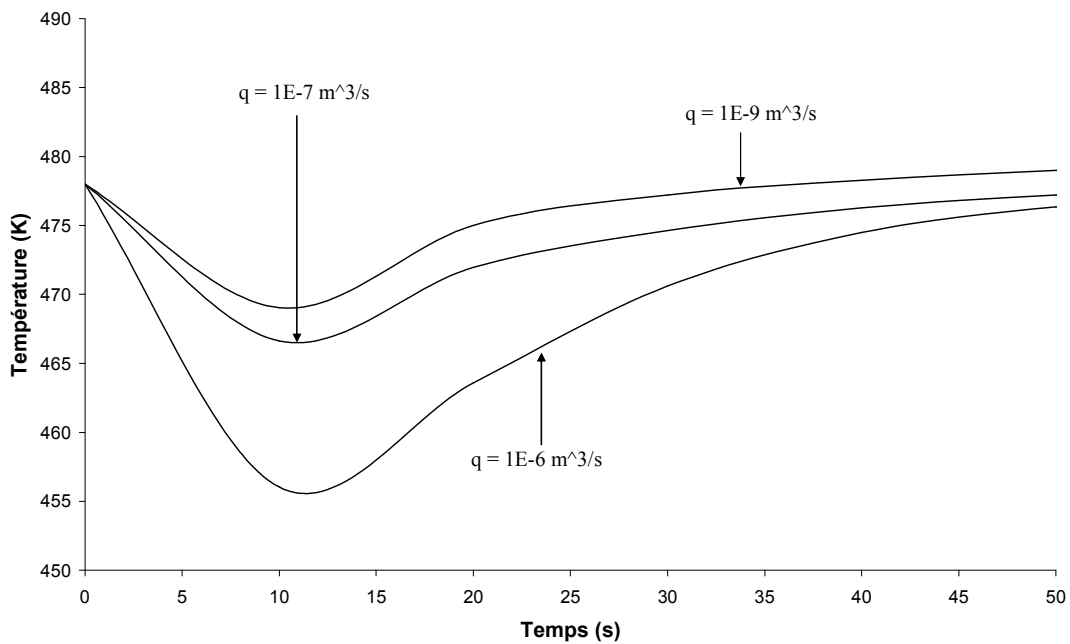


Figure IV-26 : Influence du débit volumique q sur la température dans la couche2

Sur la figure IV-26, on constate que la chute de température observée au départ dans l'entrefer est due à l'injection du plastifiant froid dans le mélangeur interne chauffé à 200°C. On remarque que cette chute augmente avec le débit puisque le plastifiant arrive plus rapidement en quantité plus importante.

2.3.4.2 Influence du coefficient de diffusion

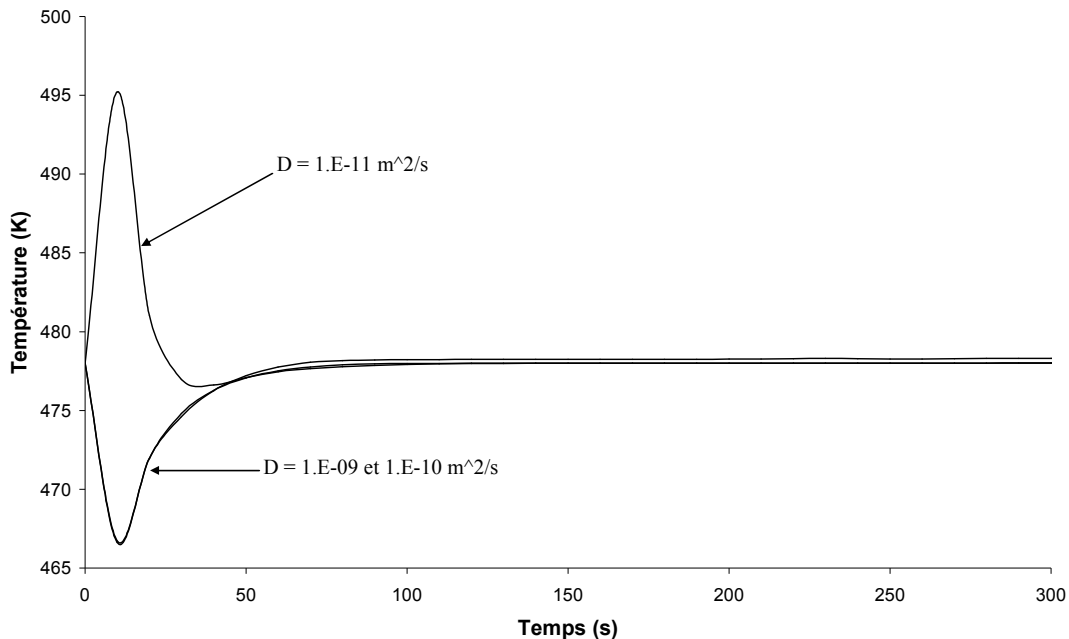


Figure IV-27 : Influence du coefficient de diffusion sur la température dans la couche2

On voit sur la figure IV-27 l'influence du coefficient de diffusion sur la température dans l'entrefer. Pour un coefficient de diffusion faible, le refroidissement dû à l'injection de plastifiant n'est plus visible. On observe au contraire une augmentation de la température au début de l'expérience due à la dissipation visqueuse. Le temps de diffusion étant plus long, le refroidissement est masqué par le frottement du polymère très visqueux sur les rotors en mouvement. Puis la température diminue à nouveau avec l'arrivée du plastifiant. Au contraire, une augmentation de D fait apparaître une chute immédiate de température puis une remontée due au processus de transfert thermique par conduction.

2.3.4.3 Influence du coefficient global d'échange de chaleur

Plus la valeur de ce coefficient est grande, plus le transfert thermique entre les parois du mélangeur chauffé et le mélange lui-même se fera facilement. Il est donc normal

d'observer sur la figure IV-28 une température dans les réacteurs qui augmente plus rapidement et un refroidissement dû à l'injection de plastifiant moins important, comme on le constate sur la figure IV-29.

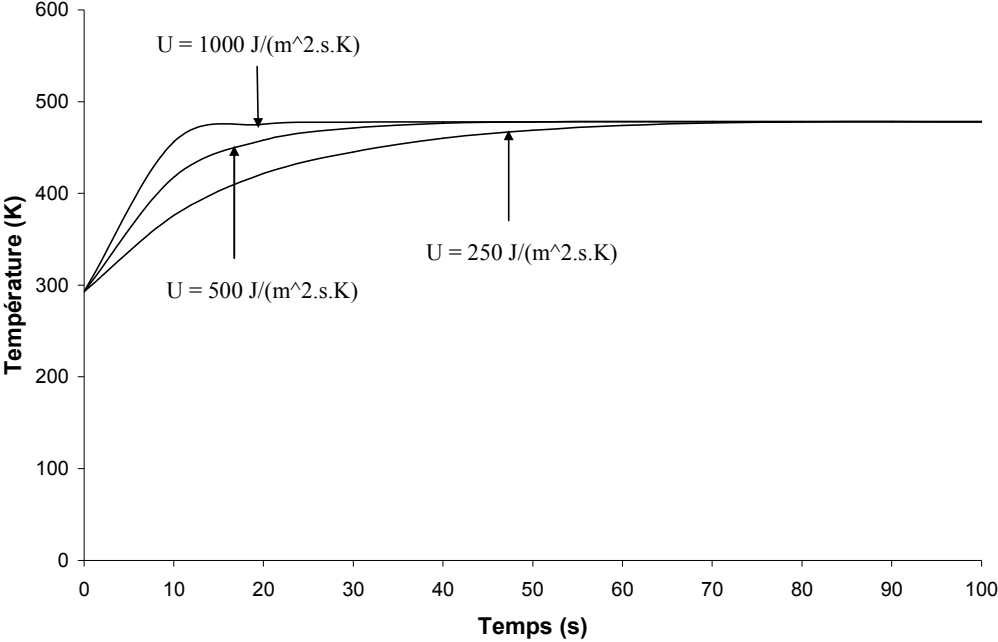


Figure IV-28 : Influence du coefficient global d'échange de chaleur sur les températures des deux RPACs

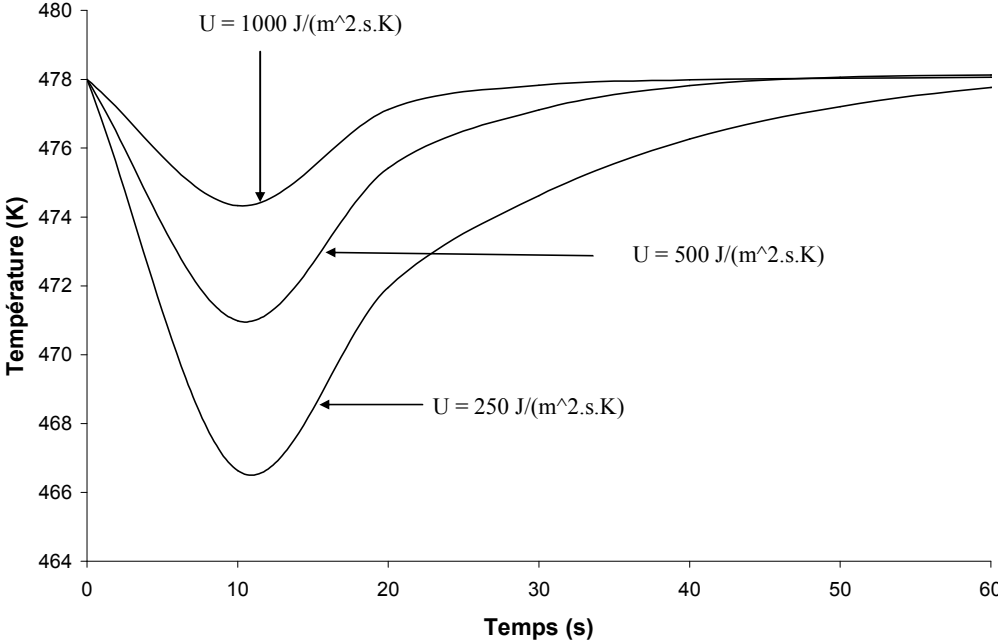


Figure IV-29: Influence du coefficient global d'échange de chaleur sur les températures dans la couche2

2.3.4.4 Influence de la capacité calorifique

Le même type de courbes est observé pour un changement de valeur de la capacité calorifique. En effet, on remarque que plus ce paramètre est important, plus la montée en température dans les deux RPACs est lente. En effet, la capacité calorifique traduit l'énergie nécessaire à apporter pour faire varier la température d'un corps, plus celle-ci est grande, plus le composé en question voit sa température augmenter lentement.

2.3.4.5 Influence de la viscosité du polymère

Cette évolution est celle que l'on pouvait attendre : plus le polymère est visqueux, plus il y aura de frottement entre les rotors et le mélange, et donc plus la dissipation visqueuse sera importante avec pour conséquence une augmentation de la température.

2.3.4.6 Influence des entrées du modèle : la vitesse de rotation et la concentration

L'influence de la vitesse est représentée par la figure IV-30 :

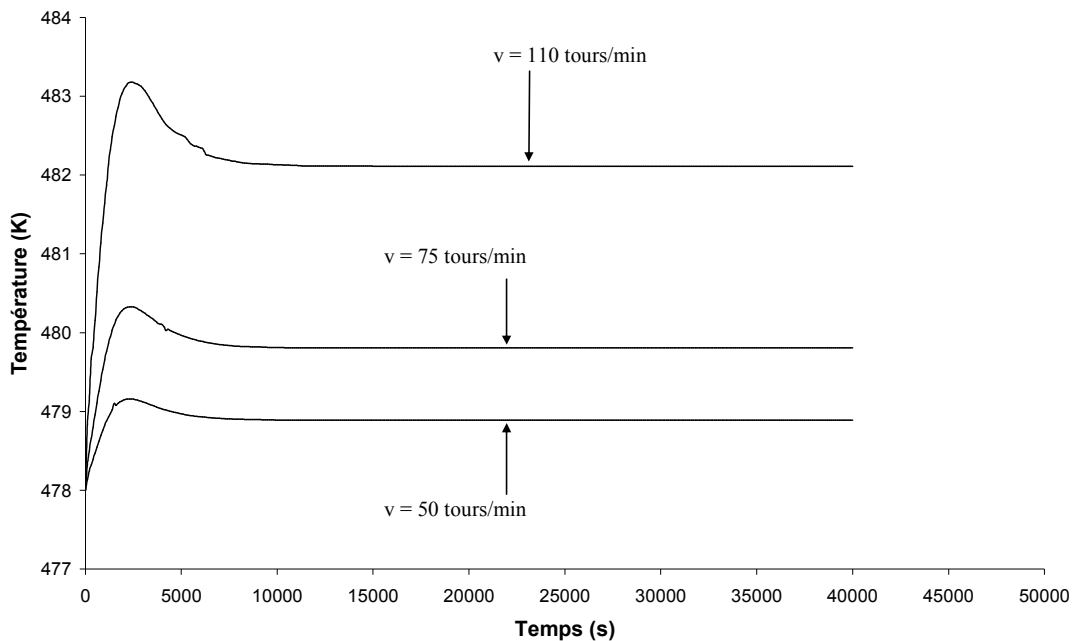


Figure IV-30 : Influence de la vitesse de rotation des rotors dans la couche2

La vitesse des rotors intervient directement sur la dissipation visqueuse. Plus elle sera importante, plus il y aura de frottement et donc de transformation de l'énergie mécanique en

énergie thermique. On a donc une augmentation de la température avec la vitesse comme on peut le voir sur la figure IV-30. Pour ce qui est de la chute de température due à l'introduction du plastifiant, aucune différence n'est observée avec l'augmentation de la vitesse des rotors. Elle n'est ici pas visible pour des questions d'échelle.

L'évolution concernant l'épaisseur de la couche initiale de plastifiant est celle qui était attendue : plus la quantité de plastifiant présente dans l'entrefer en condition initiale est importante, plus le refroidissement est important.

2.3.5 Sur les profils de viscosité

Pour les courbes qui suivent, la viscosité est représentée au centre des deux couches initialement composées de plastifiant pur et de polymère pur.

2.3.5.1 Influence du débit volumique

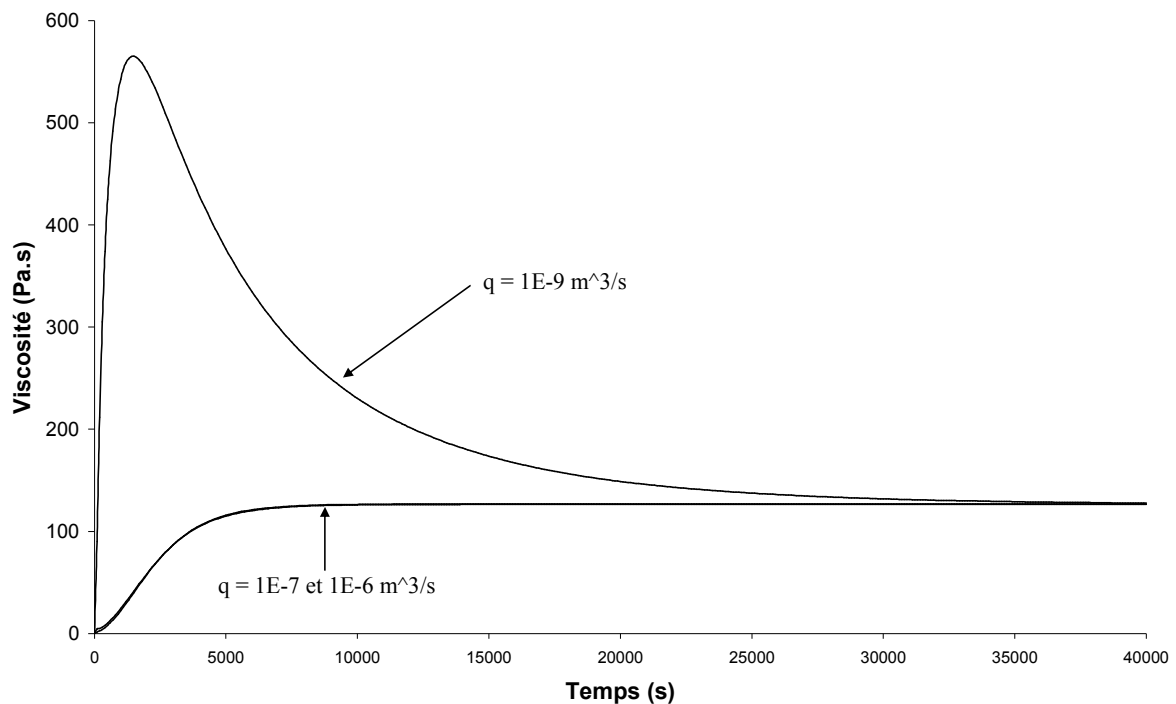


Figure IV-31 : Influence du débit volumique q sur la viscosité au centre de la couche1

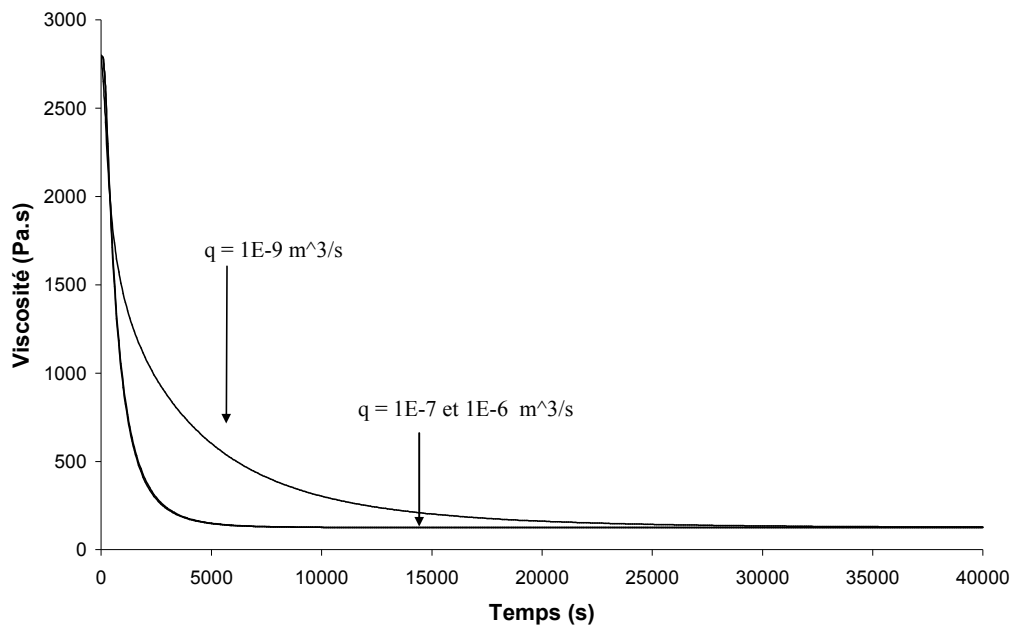


Figure IV-32 : Influence du débit volumique sur la viscosité au centre de la couche2

On constate sur les figures IV-31 et IV-32 que le débit volumique q a une forte influence. En effet, plus ce débit est faible, moins l'alimentation à partir du « réservoir » de plastifiant schématisé par le RPAC1 se fera rapidement. Si l'on amène moins de plastifiant dans la couche, la viscosité sera plus importante. C'est typiquement ce que nous observons sur la figure IV-31. On observe la même tendance dans la couche2 (figure IV-32) : partant de la viscosité du polymère pur, celle-ci va diminuer de façon moins importante avec un faible débit. Cependant, quel que soit le débit imposé, la valeur finale, elle, reste inchangée : le débit joue bien un rôle sur la dynamique du système mais pas sur l'état stationnaire.

2.3.5.2 Influence du coefficient de diffusion

On constate sur les figures IV-33 et IV-34 que plus le coefficient de diffusion est faible, plus le régime permanent est atteint lentement. Un coefficient de diffusion important permet au transfert de matière de se faire plus rapidement et donc d'atteindre la viscosité finale plus vite.

Les influences de la diffusion et du débit q sont similaires. Les exemples montrant, à débit fixe, une variation du coefficient de diffusion vont dans le même sens qu'une variation –à coefficient de diffusion fixe– du débit volumique. Le coefficient de diffusion est en revanche un paramètre beaucoup plus sensible.

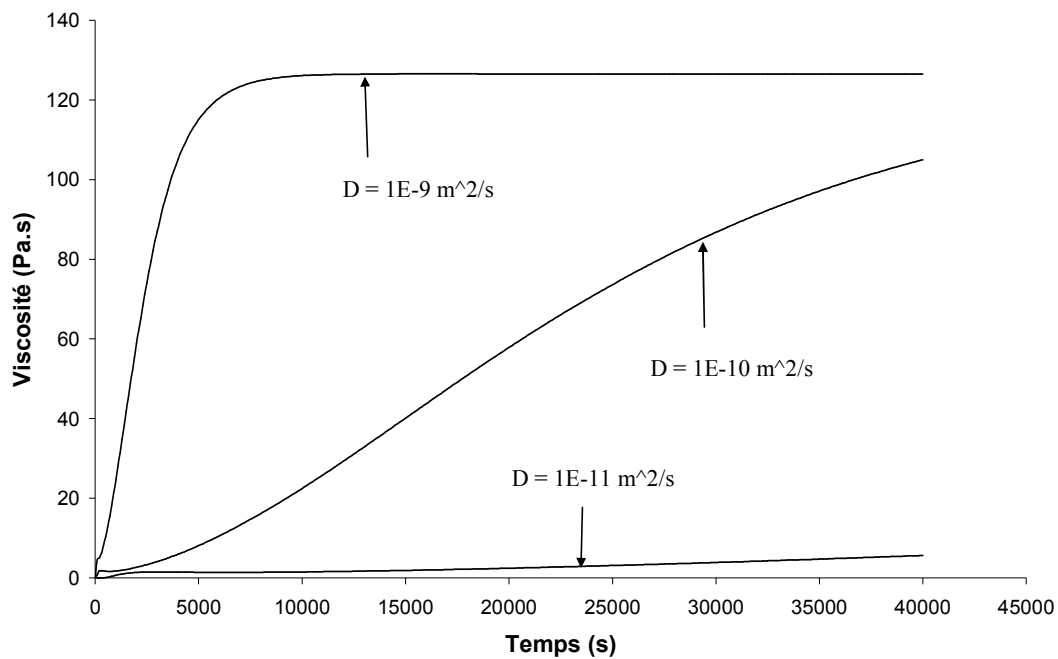


Figure IV-33 : Influence du coefficient de diffusion sur la viscosité au centre de la couche1

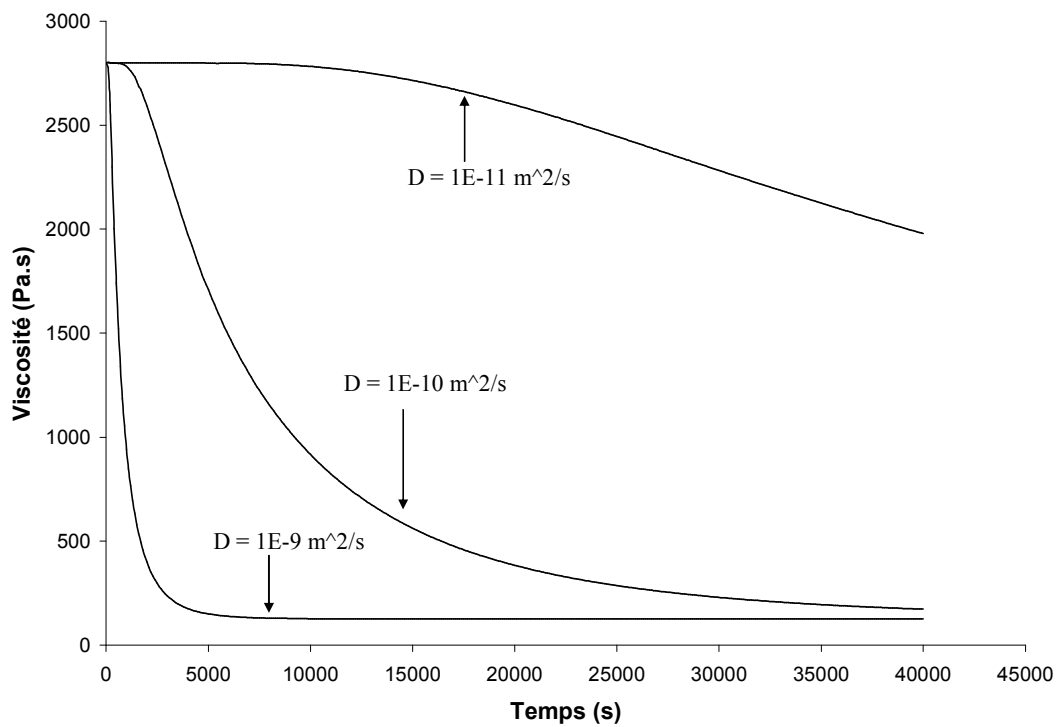


Figure IV-34 : Influence du coefficient de diffusion sur la viscosité au centre de la couche2

2.3.5.3 Influence de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation intervient dans la dépendance de la loi de viscosité par rapport à la température. On constate sur la figure IV-35 que plus cette énergie est importante, plus la température va avoir un rôle prépondérant. A 60 000 J/mole, l'effet de refroidissement se fait donc beaucoup plus sentir qu'à 33 000 J/mole. Par conséquent, l'augmentation de viscosité due à la chute de température par l'injection de plastifiant froid s'en trouve augmentée.

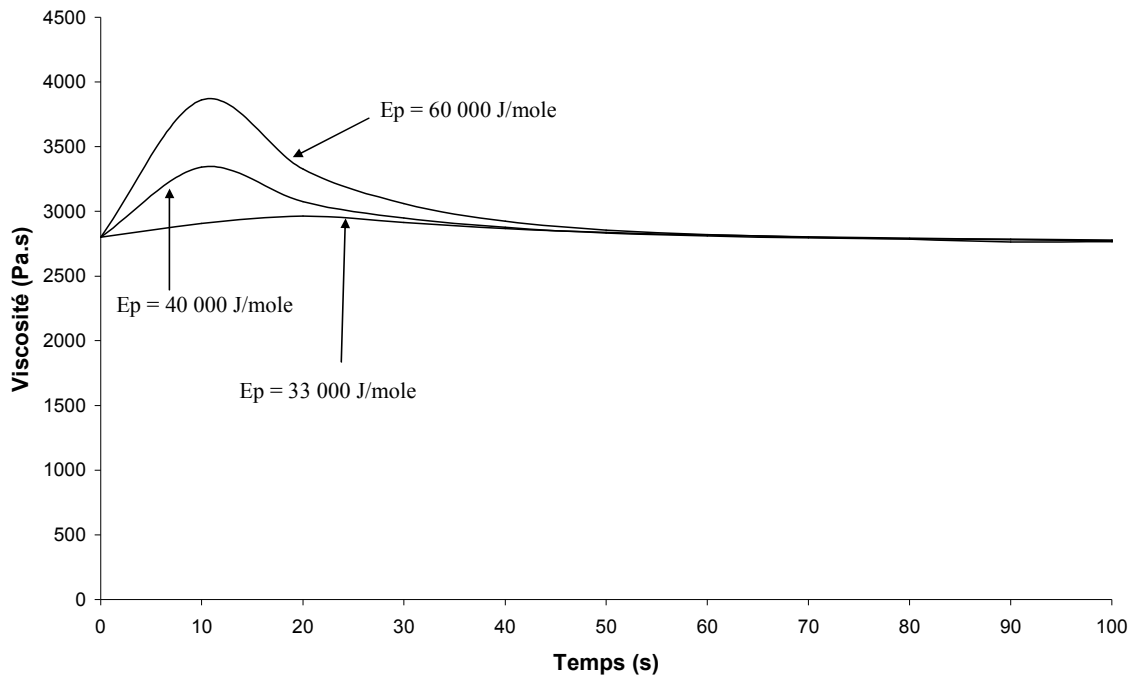


Figure IV-35 : Influence de l'énergie d'activation sur la viscosité dans la couche initiale de polymère

2.3.5.4 Influence du coefficient global d'échange de chaleur

Le coefficient global d'échange représente la capacité de transfert thermique entre les parois du Haake et le mélange. Plus ce coefficient est grand, plus le transfert est facilité. Il est donc normal que l'effet de refroidissement soit d'autant plus faible que le transfert de chaleur entre les parois chaudes du mélangeur interne et le mélange se fait facilement. C'est ce que l'on constate sur la figure IV-36.

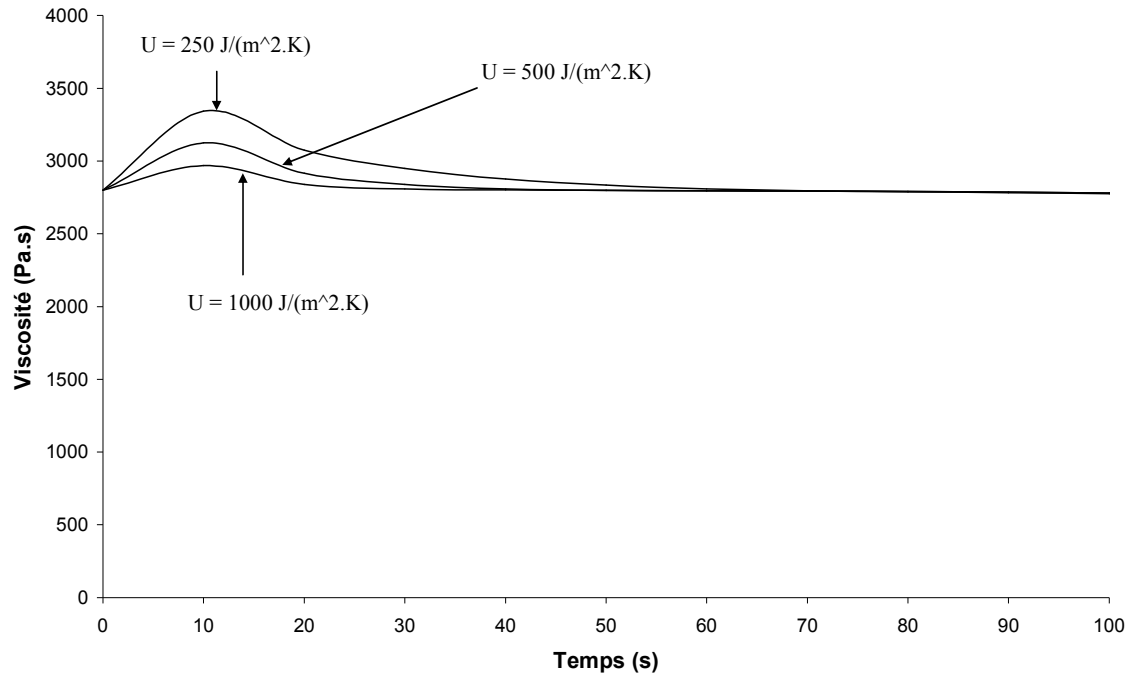


Figure IV-36 : Influence du coefficient global d'échange de chaleur sur la viscosité dans la couche2

2.3.5.5 Influence des autres paramètres ou entrées

L'épaisseur de la couche initiale de plastifiant pur ainsi que la viscosité du polymère influencent les résultats de la modélisation comme on pouvait le prédire :

- ✓ Plus la couche initiale de plastifiant pur est importante, plus la viscosité finale est faible ;
- ✓ Logiquement, plus la viscosité du polymère est importante, plus la viscosité finale du mélange le sera.

2.3.6 Sensibilité aux conditions initiales

2.3.6.1 Envahissement de la chambre de mélange par le plastifiant

Nous avons vu dans le chapitre III que nous ne cherchions pas à représenter l'envahissement du plastifiant dans la chambre de mélange mais que la répartition initiale du plastifiant se faisait dans les 3 volumes, de façon à aboutir à la valeur minimale du couple observée expérimentalement et conformément à la quantité totale introduite dans le mélangeur interne. Rappelons que le volume V_c du RPAC2 a été choisi égal au volume de la couche1 dans l'entrefer où se trouve le plastifiant, ces deux volumes étant très petits par rapport au volume du RPAC1 et de la couche2 de polymère (figure IV-37).

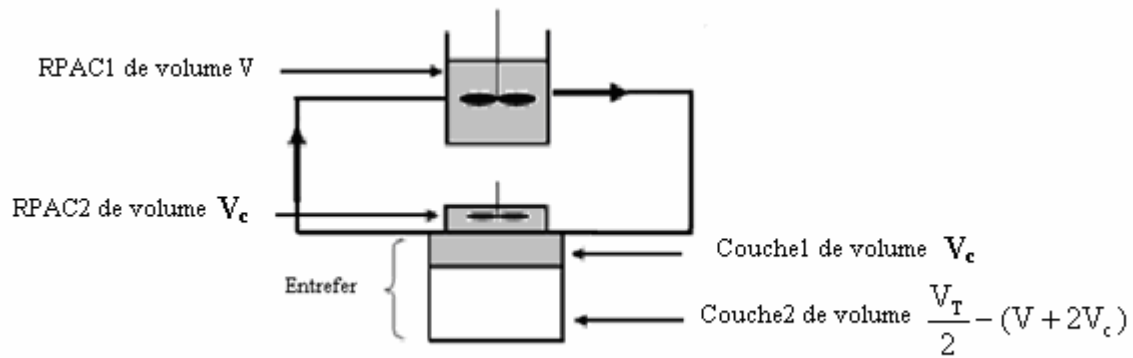


Figure IV-37 : Les différents volumes du modèle

V_T est le volume total de la chambre, il est divisé par 2 car le modèle ne représente l'action d'un seul rotor.

Le volume total de plastifiant introduit expérimentalement dans la chambre est alors divisé en deux parties :

- ✓ La première représente le volume de plastifiant présent dans le volume V du RPAC1 ;
- ✓ Le plastifiant restant est alors réparti entre les deux volumes V_c du RPAC2 et dans la couche1, dont la valeur numérique n'est à ce stade pas connue. A partir d'une certaine composition qui correspond à un pourcentage de plastifiant dans la couche1 (qui déterminera la valeur initiale du couple) et de la quantité totale de plastifiant devant être présent dans V_c , il est alors possible de déterminer la valeur de ce volume et la position du rayon r_c délimitant les deux couches dans l'entrefer.

La valeur initiale du couple dépend de la fraction initiale de plastifiant introduit dans la couche1. Plus ce pourcentage est faible, plus la valeur initiale du couple sera élevée. Illustrons cette approche par un exemple :

Soit un volume total de plastifiant introduit dans la chambre de mélange aboutissant à une moyenne de 15% qui correspond à une quantité de plastifiant de 3.75 g. Nous décidons de répartir ces 3.75 grammes pour moitié dans le volume V (soit 1.88 grammes) et pour moitié dans l'ensemble « RPAC2 / couche1 ». Il y a donc pour cet exemple 0.94 gramme dans chacun des deux volumes V_c du RPAC2 et de la couche1. Nous choisissons ensuite de fixer la composition dans la couche1, par exemple 70%. Les 0.94 grammes doivent donc correspondre à 70% du volume total de cette couche initiale de plastifiant. Le volume V_c

correspondant est de $1.34 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, qui sera donc à la fois le volume de la couche1 et du RPAC2. A ce volume correspond à une position du rayon r_c dans la couche de $17.86 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

A partir de cette approche, il est possible de jouer sur la valeur initiale du couple et sur sa dynamique de remontée :

- ✓ En jouant sur la répartition entre les trois volumes ;
- ✓ En jouant sur la composition initiale de la couche1.

Considérons une répartition entre les volumes de 50% pour le RPAC1 et 50% pour l'ensemble « RPAC2 / couche1 ». La figure IV-38 montre les différentes valeurs du couple en fonction de la composition initiale dans l'entrefer. Nous remarquons que plus le pourcentage de plastifiant dans la couche1 est faible, plus le couple initial est élevé.

On peut également faire varier la répartition initiale dans les différents volumes V et V_c en fixant la composition dans la couche1 à une valeur donnée. Elle est de 25% dans la figure IV-39. Si l'on décide par exemple d'introduire initialement 80% de la quantité totale de plastifiant dans le RPAC1, les 20% restants doivent être situés dans les deux volumes V_c de la couche1 et du RPAC2. Ces 20% représentent alors dans cet exemple le quart du volume V_c .

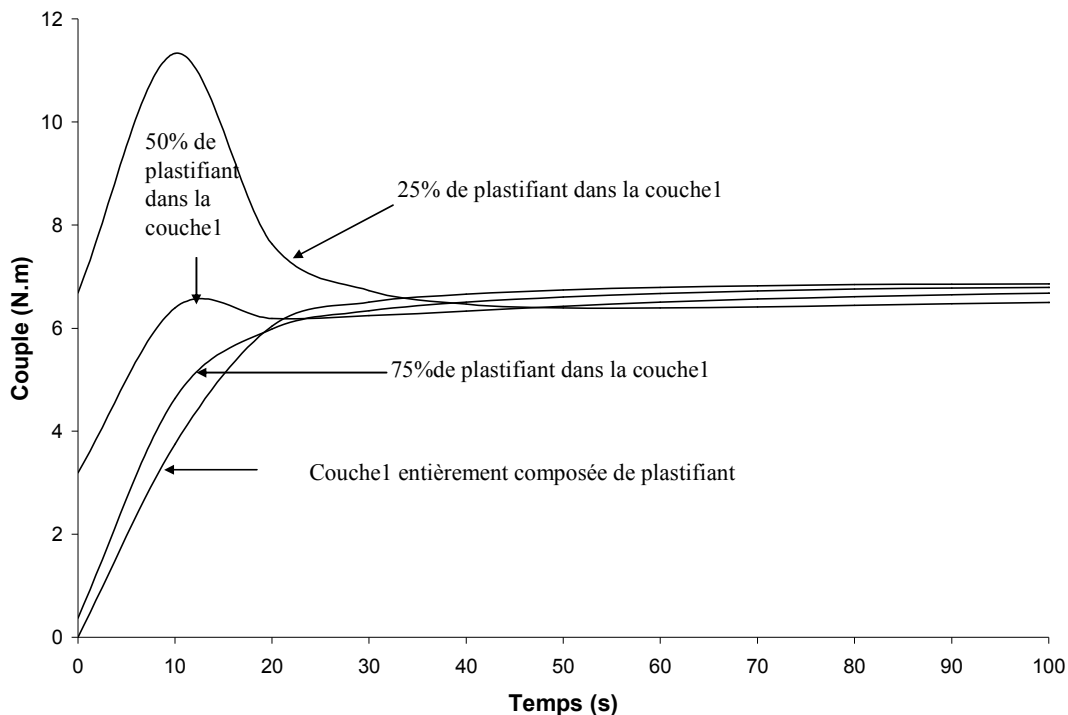


Figure IV-38: Valeurs du couple initial en fonction de la composition initiale dans la couche1

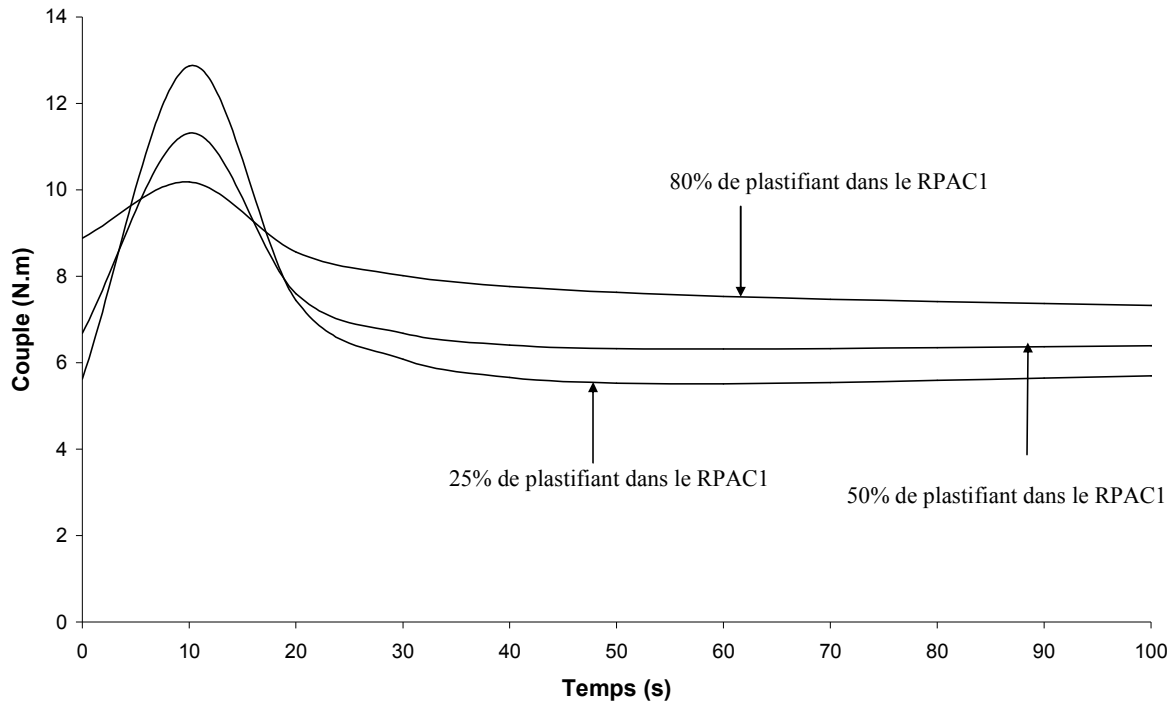


Figure IV-39 : Evolution du couple pour différentes répartitions initiales entre les 3 volumes

On remarque que la valeur initiale du couple est également modifiée par un changement de répartition dans les différents volumes.

Pour l'ensemble des deux simulations, non seulement la valeur initiale du couple est modifiée, mais également la dynamique de remontée. Sur la figure IV-38 on remarque que moins la couche1 est remplie de plastifiant, plus on observe un pic dans les premiers instants. Ceci peut s'interpréter par le fait que plus le pourcentage de plastifiant dans cette couche est faible, plus le couple va avoir tendance à remonter rapidement du fait de la présence plus importante de polymère. Le couple redescend par la suite avec l'arrivée du plastifiant se situant dans le RPAC1 sous l'impulsion du débit volumique q . Ceci est confirmé par la figure IV-39: avec une composition initiale dans la couche1 fixe (25%), plus le volume V du RPAC1 est rempli, moins ce maximum est visible.

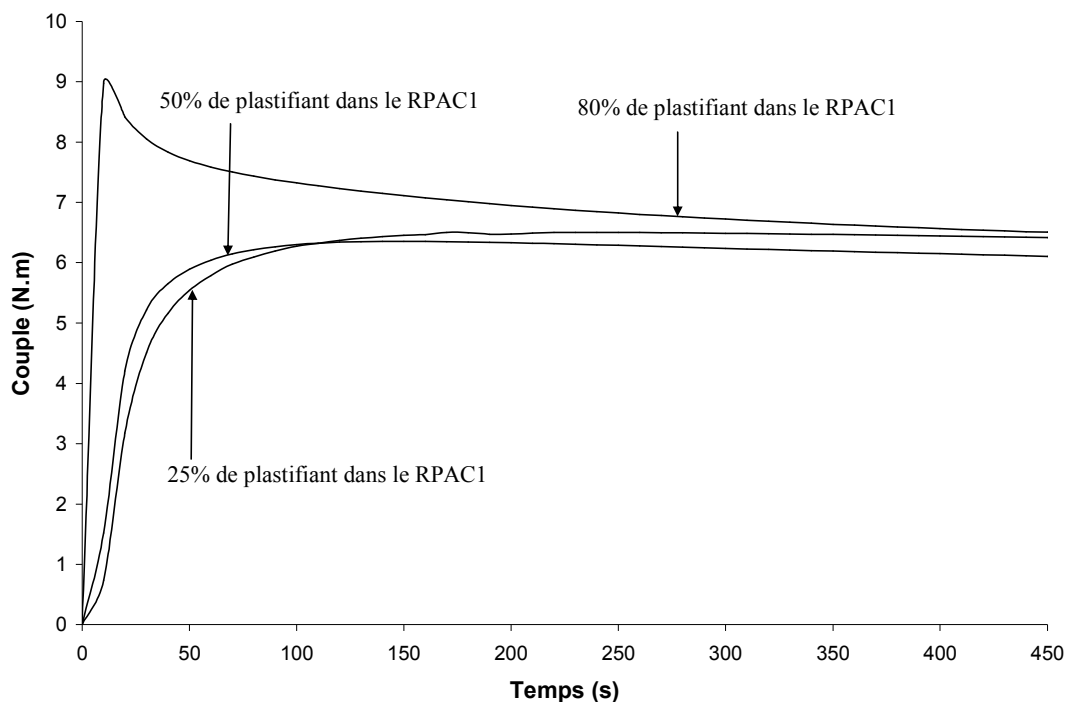


Figure IV-40 : Evolution du couple suivant la composition initiale entre les différents volumes avec la couche1 uniquement composée de plastifiant pur

La figure IV-40 montre l'évolution du couple quand la couche1 ne contient que du plastifiant pur ; le pic est observé pour des fractions élevées en plastifiant dans le RPAC1 : plus le pourcentage dans V est important, plus le pic est important. Ceci peut s'expliquer par le même phénomène que pour la figure IV-39 : plus de plastifiant dans le RPAC1 signifie moins de plastifiant dans l'entrefer (donc une couche1 plus « mince ») et donc un couple qui remonte plus rapidement du fait de la présence de polymère en plus grande quantité dans l'entrefer. Dans la figure IV-39, la composition en plastifiant dans la couche1 était beaucoup plus faible (25% contre 100% dans la figure IV-40), ce qui avait une conséquence immédiate sur la remontée du couple.

A travers ces exemples, nous avons vu que suivant les conditions initiales choisies, la dynamique du couple était modifiée et ce avec les mêmes valeurs de paramètres tout au long des simulations. Lors de la confrontation entre les simulations et les courbes expérimentales, nous choisirons comme conditions initiales les répartitions et les compositions initiales qui déterminent la bonne valeur du couple initial observé expérimentalement.

2.3.6.2 Influence de la température

Les simulations qui ont été présentées ont toujours imposées en conditions initiales une température du polymère égale à la température de consigne T_w . Il est cependant possible de modifier cette condition initiale en imposant par exemple une température pour le polymère supérieure à T_w comme le montre la figure IV-41 :

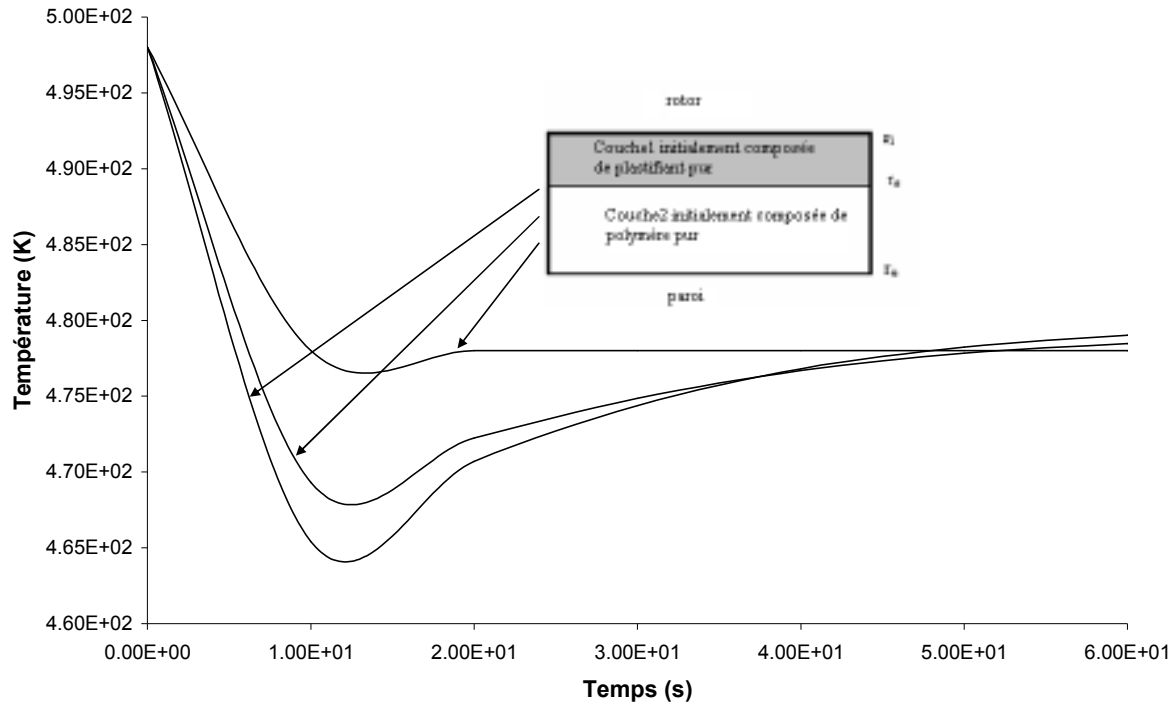


Figure IV-41 : Evolution de la température avec une température initiale pour le polymère supérieur à T_w

Nous remarquons le même type de refroidissement dû à l'injection de plastifiant froid. Plus on est proche de la couche de plastifiant, plus le refroidissement est marqué. Le polymère se trouvant en contact avec les parois du mélangeur voit sa température diminué et prendre très rapidement la valeur de la température de consigne.

2.3.7 Conclusion sur l'étude de sensibilité

Cette étude avait pour but de visualiser les différentes variations des grandeurs physiques modélisées résultant d'un changement de valeurs au niveau des paramètres autant dans la dynamique que dans le régime stationnaire.

Les deux principaux paramètres intervenant sur le régime dynamique du couple sont le débit volumique q ainsi que le coefficient de diffusion. Les autres paramètres influent plutôt le régime stationnaire. Les évolutions observées sont conformes aux attentes. Pour valider

entièrement le modèle présenté, nous allons maintenant mettre en parallèle les données expérimentales avec les courbes issues de la modélisation.

L'importante non linéarité du modèle ainsi que les couplages ont pour conséquence que les trois phénomènes de transport suivants :

- ✓ Le transfert de matière convectif à travers q ;
- ✓ Le transfert de matière diffusif avec D ;
- ✓ Le transfert d'énergie avec k et U .

produisent parfois des effets antagonistes ou assez délicats à analyser sur les grandeurs physiques simulées.

3. Confrontation modèle-expérience pour les deux systèmes étudiés

3.1 Système ε -CL/PC

Confrontons les simulations avec les résultats expérimentaux pour différentes fractions d' ε -CL dans le milieu. Les paramètres des simulations sont les paramètres présentés précédemment pour ce système à l'exception du coefficient de diffusion qui, comme nous l'avons vu, a dû être ramené à une valeur en $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour que le régime permanent soit atteint plus rapidement. La valeur du débit volumique a été choisie à $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$. La répartition initiale en plastifiant dans les trois volumes de :

- ✓ 50 % dans le volume V du RPAC1 ;
- ✓ 50 % dans l'ensemble « RPAC2/couche1 ».

Seule la composition initiale à l'intérieur de la couche1 va être modifiée afin que, comme nous l'avons expliqué, le couple initial prenne la valeur observée expérimentalement.

Sur la figure IV-42, nous remarquons qu'une simulation s'accorde beaucoup mieux avec la courbe expérimentale que l'autre. La différence observée entre les deux courbes est due à la viscosité. Rappelons l'expression de la loi de viscosité choisie et que nous avons présentée dans le chapitre III :

$$\eta = \left[\Phi_p \eta_{\text{plastifiant}} + \eta_{\text{polymère}} \cdot (1 - \Phi_p)^4 \right] \exp \left(\frac{E_p}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_w} \right) \right) \quad \text{Eq. IV-1}$$

En utilisant cette loi, la viscosité en régime permanent est d'environ 1800 Pa.s. Or l'analyse d'échantillon menée sur cette expérience a montré que la viscosité du mélange était plus de l'ordre de 700-800 Pa.s. Dans le but de ramener cette viscosité en régime permanent à cet ordre de grandeur, nous avons modifié la constante $\eta_{\text{polymère}}$ de sorte que la viscosité coïncide avec les résultats expérimentaux. Nous observons alors une meilleure adéquation entre le modèle et l'expérience. L'étude de sensibilité, menée avec des conditions initiales différentes, avait déjà montrée la sensibilité de ce paramètre.

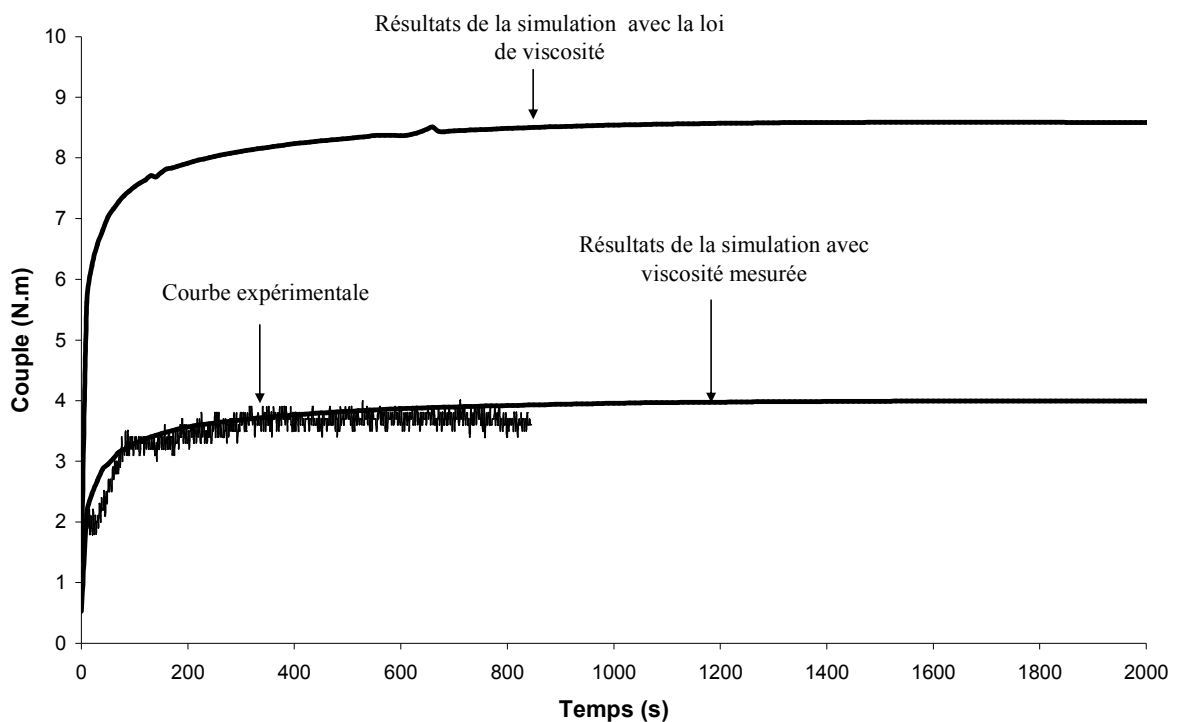


Figure IV-42 : Confrontation modèle-expérience pour 10% d'ε-Cl

Les figures IV-43 et IV-44 montrent la même tendance. Avec la loi de viscosité non modifiée, nous obtenons une valeur de couple final trop élevée par rapport à ce qui est observé expérimentalement. Pour 15% d'ε-CL, la loi donne une viscosité qui oscille autour de 1500 Pa.s. Or les mesures rhéologiques effectuées révèlent une valeur beaucoup plus faible, de l'ordre de 150 Pa.s. La rectification apportée sur la constante $\eta_{\text{polymère}}$ donne satisfaction quant à l'adéquation simulation-expérience. Pour la dernière modélisation à 7.5% d'ε-CL, la viscosité a été modifiée de manière à passer de 1900 Pa.s à 1300 Pa.s.

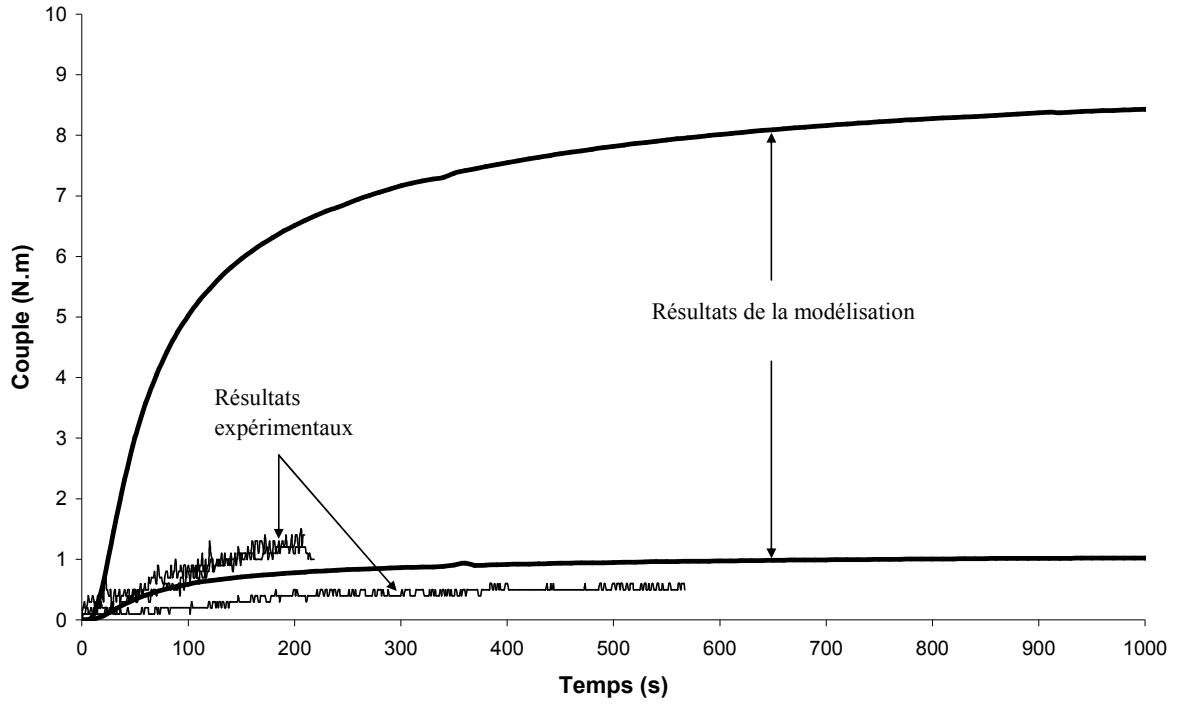


Figure IV-43 : Confrontation modèle-expérience pour 15% d'ε-CL

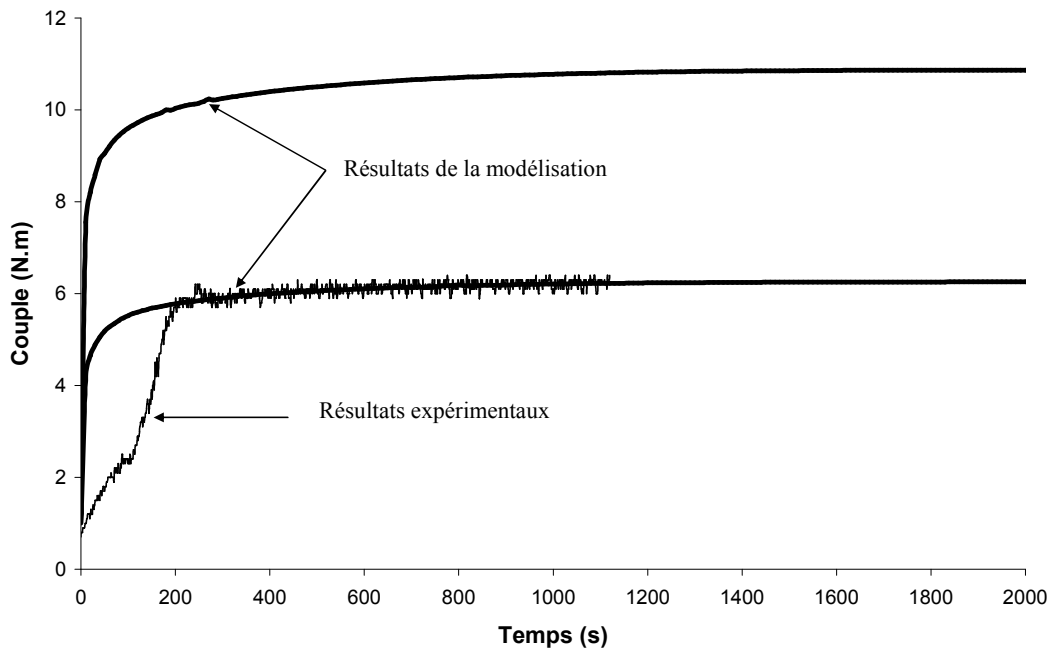


Figure IV-44 : Confrontation modèle-expérience pour 7.5% d'ε-CL

Regardons maintenant l'influence de la vitesse des rotors sur le couple. Nous avons vu dans le chapitre II que le couple augmentait avec la vitesse de rotation. Etant directement

proportionnel au taux de cisaillement, l'expression du couple dans la modélisation évolue de la même manière.

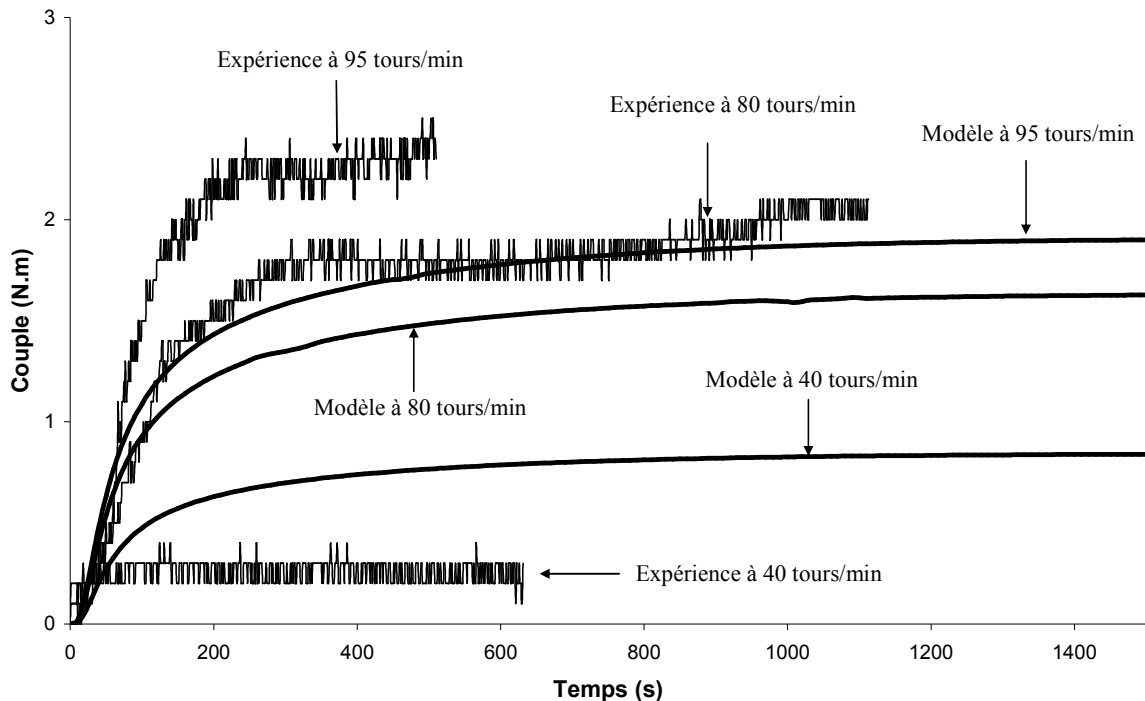


Figure IV-45 : Evolution du couple en fonction de la vitesse des rotors, 15% d' ϵ -CL

Les résultats de cette étude sur la vitesse sont présentés dans la figure IV-45. Après avoir « calé » la viscosité comme nous l'avons expliqué précédemment, les résultats sont globalement satisfaisants entre le modèle et les expériences, la précision sur la mesure expérimentale du couple étant très faible comparée à celle des simulations (voir annexe C). On observe bien une remontée du couple plus importante et plus rapide quand les rotors tournent plus rapidement, aussi bien au niveau de l'expérience que du modèle.

Le paramètre clé de cette modélisation est la loi de viscosité. Nous avons observé que le modèle était très sensible à la valeur que prenait la viscosité sur la valeur finale du couple en régime permanent. La loi de viscosité choisie doit être améliorée pour donner des résultats plus précis et augmenter la prédictivité du modèle. En effet, le fait d'être obligé de se baser sur des mesures expérimentales implique que l'on perd une partie du caractère prédictif de la modélisation. De plus, les expériences de rhéométrie ont été réalisées à température fixe et comportent une incertitude qui peut ne pas paraître très importante en rhéologie, mais qui influe énormément sur le modèle.

La partie dynamique est quant à elle représentée de façon correcte avec cependant un coefficient de diffusion plus important que celui calculé par la méthode du volume libre. Cette méthode avait pour but de donner un ordre de grandeur ; elle comporte de nombreux paramètres ajustables et par conséquent ne peut pas être considérée comme extrêmement précise (voir annexe B). Le débit volumique est lui aussi un paramètre ajustable, le seul du modèle. Sa valeur a été déterminée de sorte que la dynamique de remontée du couple soit respectée. L'influence qu'il a sur cette dynamique est la même que le coefficient de diffusion, mais à un degré moindre.

3.2 Système PA6.6/BBSA

Les mêmes types d'expériences et de simulations ont été réalisés avec le second système.

Les deux figures IV-46 et IV-47 représentent l'évolution du couple après injection de plastifiant à deux concentrations différentes à 50 tours/min. Ici, la loi de viscosité n'a pas eu à être modifiée. Ceci vient en partie du fait que la viscosité du PA6.6 est très inférieure à celle du PC et la viscosité du BBSA jouant le rôle de plastifiant est très supérieure à celle de l' ϵ -CL. Il en résulte que les variations de viscosité observées pour de faibles ajouts de plastifiant sont beaucoup plus faibles dans ce système que pour le système ϵ -CL/PC. La loi de viscosité choisie représente mieux ces évolutions, il n'est donc pas nécessaire de « caler » la viscosité expérimentale dans le modèle. On observe une adéquation correcte entre les simulations et les résultats expérimentaux.

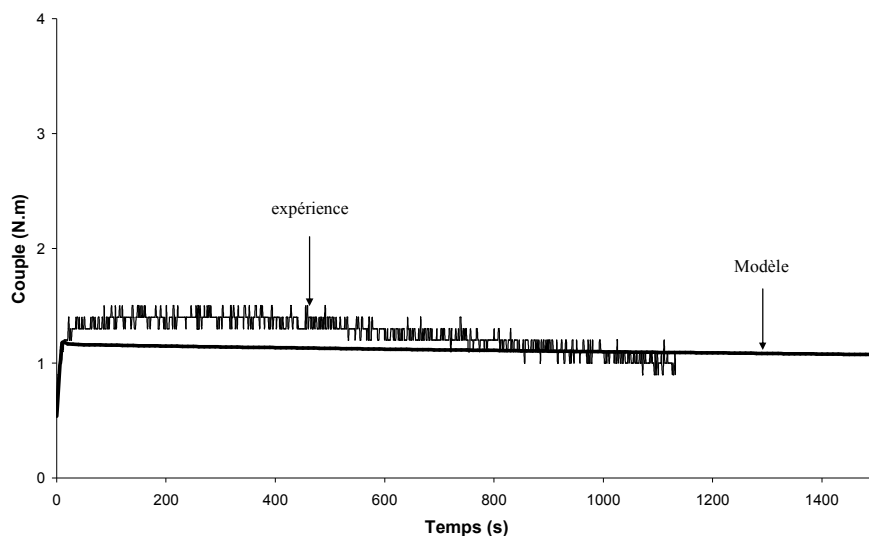


Figure IV-46 : Comparaison modèle-expérience pour 10% de BBSA à 50 tours/min

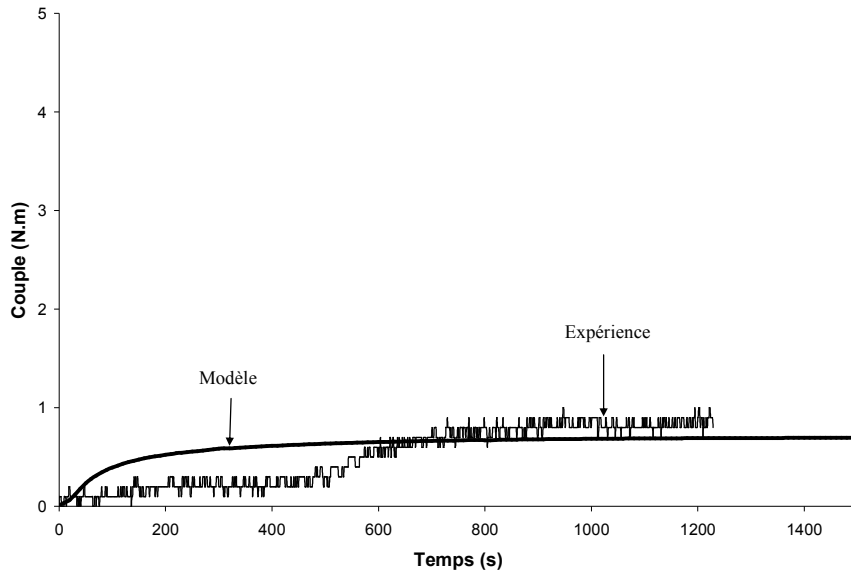


Figure IV-47 : Comparaison modèle-expérience pour 15% de BBSA à 50 tours/min

Sur la figure IV-48 on constate que, comme précédemment, la vitesse entraîne une variation du couple à l'état stationnaire observée à travers les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation. L'adéquation entre les courbes pour 3 vitesses différentes à 10 % de plastifiant est correcte.

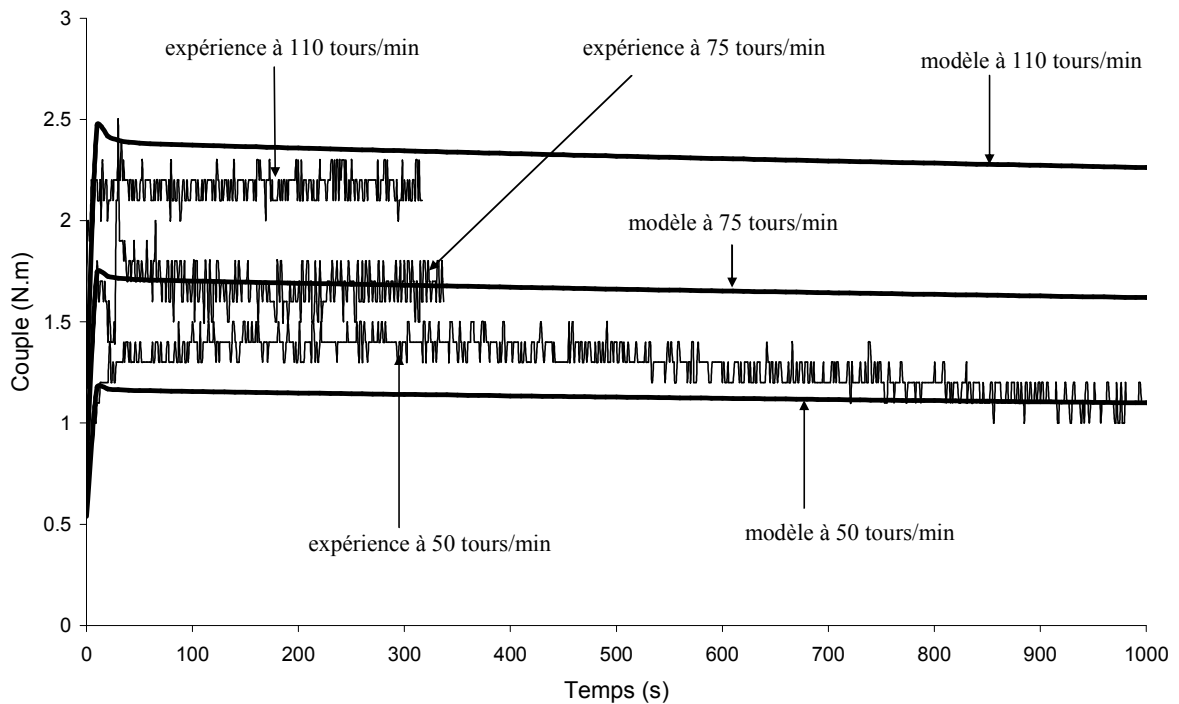


Figure IV-48 : Etude de l'influence de la vitesse des rotors pour 10 % de BBSA

3.3 Représentation de la température

Le modèle ne permet pas de représenter précisément l'évolution de la température telle que nous pouvons l'observer expérimentalement. Le thermocouple mesure une température au centre de la chambre de mélange, mais le positionnement de cette mesure dans le cadre du modèle est difficile. Cela pourrait être *a priori* le RPAC1 mais les conditions initiales dans ce réacteur imposaient une température égale à la température du plastifiant. Or la véritable température qui doit régner dans ce réacteur dépend de la quantité respective de plastifiant et de polymère introduit initialement. Cependant, il est possible de faire un parallèle entre la température mesurée et la température simulée dans différents points du modèle.

En effet, l'échauffement créé par la dissipation visqueuse est visible dans le modèle comme dans les mesures. La figure IV-49 montre que la température n'est pas uniforme dans l'entrefer et que la dissipation visqueuse est d'autant plus importante que l'on se trouve près de la couche initiale de plastifiant.

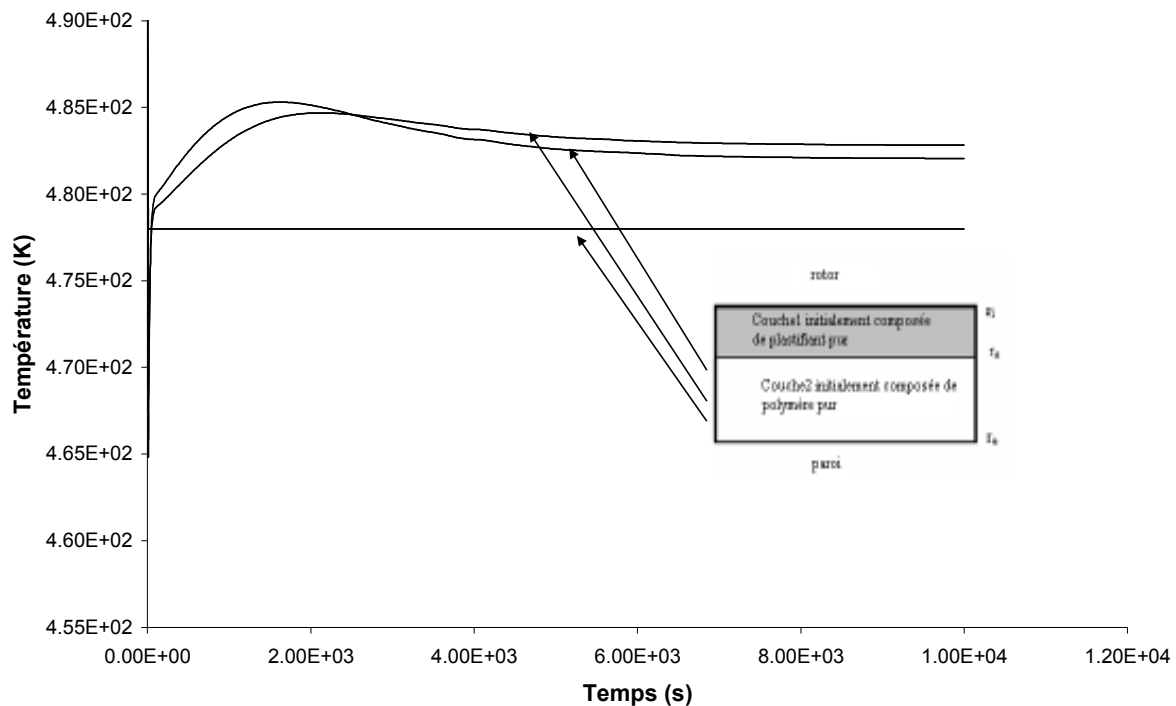


Figure IV-49 : Evolution des températures dans l'entrefer

Cette augmentation de température est de l'ordre de quelques degrés, comme c'est le cas pour les températures expérimentales (chapitre II et annexe C). Nous avons également vu dans ce chapitre l'influence de la vitesse des rotors sur la dissipation visqueuse (figure IV-30).

De plus, la chute de température que nous avons détaillée due à l'introduction de plastifiant dans le polymère peut être comparée à la chute effectivement remarquée expérimentalement. Si l'on modifie les conditions initiales dans l'entrefer en imposant une température pour le polymère égale à la température donnée par le thermocouple au moment de l'introduction du plastifiant (et donc supérieur à la température de consigne), on observe une similarité entre les deux courbes

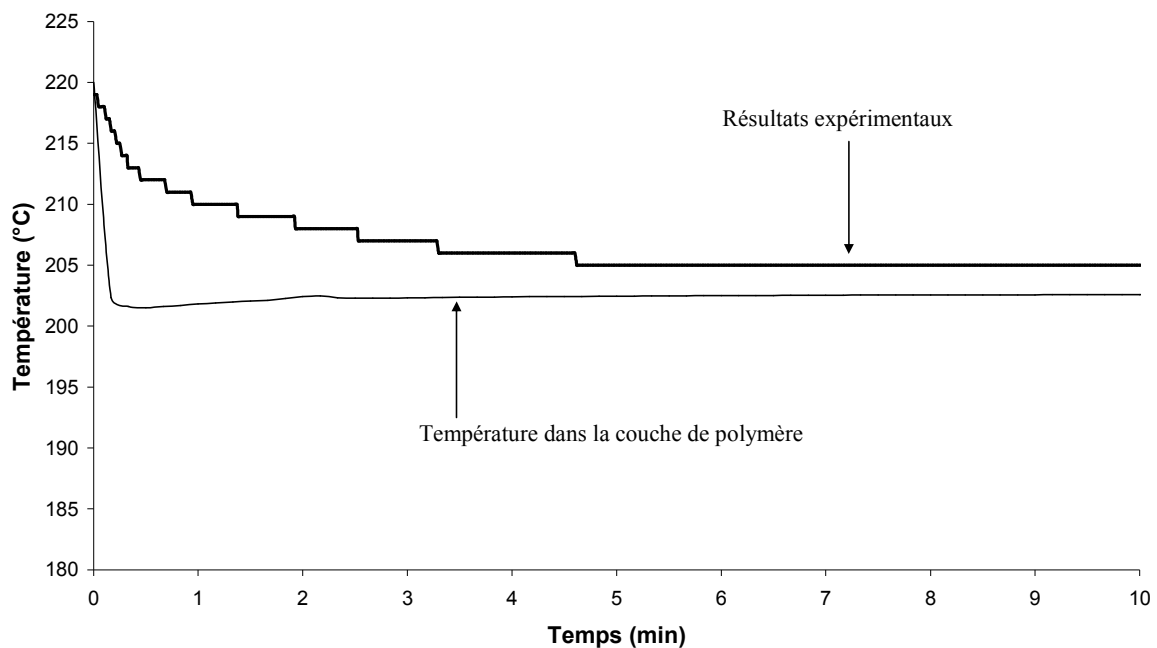


Figure IV-50 : Comparaison modèle-expérience pour la température 10% d' ϵ -CL, 50 tours/min, 200°C de consigne

La figure IV-50 montre que les deux chutes sont du même ordre de grandeur. Les conditions initiales, comme nous l'avons dit, ne sont pas les mêmes et jouent donc un rôle très important ici. Les simulations ont été faites jusqu'à présent en imposant une température initiale dans la couche de polymère égale à T_w . En modifiant celle-ci et en la rendant égale à la température initiale mesurée expérimentalement, on observe que la chute dans cette couche peut être comparée à la chute mesurée par le thermocouple.

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons tout d'abord étudié les courbes types simulées par le modèle (fractions volumique, température, viscosité, vitesse et couple). Ceci nous a permis d'avoir une première analyse sur ces différentes évolutions qui a ensuite été approfondie par l'étude de sensibilité paramétrique. Cette dernière, assez complète, nous a permis de valider le modèle car les variations imposées aux paramètres entraînent des changements qui sont réalistes. La compétition entre certains paramètres et leurs nombres importants rendait cependant parfois l'analyse délicate.

Puis nous avons pu comparer les résultats expérimentaux à ceux donnés par le modèle à travers 10 exemples différents. Les résultats sont globalement satisfaisants en sachant que la précision des mesures du couple est très faible comparée à celle que l'on peut avoir le modèle. Les paramètres clés du modèle sont :

- ✓ Pour la dynamique, le coefficient de diffusion D , le débit volumique de recyclage q et les conditions initiales de répartition du plastifiant ;
- ✓ Pour la partie stationnaire, la viscosité est primordiale. En combinant la loi choisie avec les résultats expérimentaux, nous avons pu avoir de bonnes concordances au niveau des courbes pour le système PC/ ϵ -CL. Cependant, il est nécessaire d'améliorer cette loi pour éviter d'utiliser les résultats expérimentaux obtenus par rhéométrie et pour avoir un caractère prédictif plus important. La loi de viscosité pour le système PA6.6/BBSA donnait de meilleurs résultats.

Enfin, nous avons mis en parallèle les résultats du modèle avec les expériences pour la température. Malgré une dynamique qui n'est pas tout à fait la même, nous avons remarqué des similitudes quantitatives entre le modèle et les expériences aussi bien que niveau de l'augmentation que de la chute de la température. Cette partie peut faire l'objet d'un travail d'approfondissement.

Conclusion générale et perspectives

Le travail qui vient d'être présenté avait pour but l'élaboration d'un modèle représentant le phénomène de mélange entre un liquide de faible viscosité et un polymère fondu de viscosité beaucoup plus importante dans un mélangeur interne.

La bibliographie a montré que peu de modèles de ce type existaient. En effet, les études qui ont été faites reposent essentiellement sur l'aspect qualitatif du mélange (visualisation du processus, caractérisation morphologique du produit obtenu...). L'étude qualitative que nous avons menée nous a également permis de visualiser le phénomène de mélange aux instants clés du processus en prenant des clichés photographiques. Différentes conditions opératoires (concentration en plastifiant, vitesse des rotors, variation de la température de consigne) ont également été testées.

Les modélisations existantes traitent majoritairement de polymères purs dans des conditions isothermes ou utilisent des logiciels de mécanique des fluides numériques. L'originalité du modèle que nous avons présenté réside dans le fait qu'il arrive à combiner la simplicité d'un modèle basé sur des géométries connues en génie des procédés (RPAC, système Couette) tout en représentant des phénomènes complexes de mélange jusque là non accessibles par la simulation numérique, ou seulement partiellement.

Le modèle comporte trois bilans (un de matière, un d'énergie et un de quantité de mouvement) qui ont permis la représentation des profils de vitesse, de concentration, de température, de viscosité et du couple. Ces simulations donnent dans l'ensemble des résultats en accord avec l'expérience ou des tendances qui étaient attendues. L'étude de sensibilité a permis de valider le comportement du modèle suivant les valeurs des différents paramètres. Les résultats sont cependant parfois délicats à analyser du fait de l'abondance des paramètres entrant en jeu, de la forte non linéarité du modèle et des nombreux couplages existants.

Les valeurs de ces paramètres ont soit été évaluées, soit trouvées de la littérature. Certains d'entre eux pourraient faire l'objet d'une étude plus approfondie, c'est le cas par exemple du coefficient de diffusion. Son évaluation par la théorie du volume libre n'est apparemment pas en accord avec les résultats expérimentaux ; un réajustement a donc été nécessaire. C'est un paramètre clé de la dynamique de remontée du couple avec le débit volumique de raclage qui lui est un paramètre totalement ajustable. Ces deux paramètres pourront faire l'objet d'un travail plus approfondi en vue de pouvoir dégager des lois permettant de les évaluer correctement suivant le système que le modèle doit représenter.

La loi de viscosité est au régime stationnaire ce que le coefficient de diffusion est au régime transitoire : son évaluation est primordiale pour la représentation du couple final. Elle est de plus le nœud du modèle en ce sens qu'elle couple les trois bilans. La loi que nous avons choisie n'est apparemment pas assez précise pour certains systèmes. En effet, en ce qui concerne le mélange BBSA/PA6.6, la loi prédisait correctement la viscosité finale. En revanche, pour ce qui est du mélange ϵ -CL/PC, les résultats de cette loi n'étaient pas conformes avec les expériences de rhéométrie. Nous l'avons donc adaptée aux résultats expérimentaux et les simulations donnaient par conséquent de meilleurs résultats. La simplification de cette loi a peut être été trop importante et il semblerait intéressant d'approfondir cette partie du travail.

Le but final de ces travaux est de construire un modèle dynamique complet dans le cas de la copolymérisation en extrusion réactive. Pour atteindre cet objectif, il faudra travailler sur deux points essentiels.

Le premier est la prise en compte de la réaction chimique dans le modèle. En effet, nous n'avons étudié ici que le phénomène de mélange non réactif entre deux composés susceptibles ou non de réagir entre eux. Si l'on connaît les lois cinétiques de la réaction que l'on veut inclure, il suffit de compléter les bilans de matière et d'énergie avec les grandeurs de réaction. La loi de viscosité doit elle aussi dans ce cas être modifiée pour prendre en compte l'ensemble des réactifs et des produits de la réaction.

Le second, beaucoup plus délicat, doit se baser sur ce modèle en mélangeur interne et inclure les travaux qui ont été réalisés précédemment en extrusion dans le cas de l'homopolymérisation (Choulak, 2005). Il faut arriver à faire une synthèse de l'ensemble de ces deux travaux de thèse pour pouvoir construire le modèle dynamique dans le cas de la copolymérisation en extrusion. Ce modèle utilisera à la fois l'approche que nous avons eu sur le mélange et celle qui a été faite pour la discrétisation de l'extrudeuse en une cascade de RPACs. Ce n'est pas un travail simple car les écoulements régnant dans une extrudeuse sont plus complexes que ceux existants dans un mélangeur interne. Il n'est pas souhaitable d'utiliser une approche de mécanique des fluides à travers les équations de Navier Stokes car la résolution deviendrait trop difficile. Une première réflexion a été menée concernant ce problème à partir d'un modèle d'écoulement de type Cholette et Cloutier qui permet de représenter une zone de stagnance assimilable à la double couche. Il resterait alors à définir le mouvement mécanique de cette zone dû à la rotation de la vis.

Annexes

A. La théorie du volume libre

Très usitée dans le domaine de la diffusion des petites molécules dans les matrices polymères, la théorie du volume libre se base sur l'espace entre les chaînes polymères. Elle fut introduite pour la première fois par Cohen et Turnbull (1959), puis reprise par Vrentas et Duda (1977a, 1977b) pour devenir une théorie de transport reconnue. Le transport moléculaire, selon la théorie du volume libre, est gouverné par deux événements : un trou de taille suffisante apparaît adjacent à une molécule et la molécule en question possède assez d'énergie pour sauter dans cet espace vide. Plus le volume libre dans un système est important, plus il sera flexible. Le plastifiant va augmenter le volume libre de la macromolécule. Si V^* est la taille du trou de volume minimum dans lequel une molécule de solvant peut sauter et si V_{FH} est le volume libre moyen, le coefficient d'autodiffusion peut être considéré comme étant proportionnel à la probabilité de trouver un trou de volume au moins égal à V^* (équation A-1) :

$$D_1 = A \cdot \exp\left(\frac{-\gamma V^*}{V_{FH}}\right) \quad \text{Eq. A-1}$$

où γ est le facteur de chevauchement des volumes libres (compris entre 0.5 et 1 et prenant généralement la valeur de 1), A est une constante de proportionnalité. Une fois connu le coefficient d'autodiffusion D_1 , il est possible de calculer le coefficient de diffusion mutuel D grâce à un modèle d'excès. Dans le domaine des polymères, on utilise fréquemment la théorie de Flory-Huggins (équation A-2) :

$$D_{12} = D_1 \phi_v^2 (1 - 2\chi(1 - \phi_v)) \quad \text{Eq. A-2}$$

χ est le paramètre de Flory et ϕ_v la fraction volumique en en polymère.

De nombreux auteurs ont proposé différentes méthodes pour calculer le grand nombre de paramètres nécessaires à la détermination du coefficient d'autodiffusion (Hong (1995), Vrentas et Vrentas (1994, 1998), Tonge et Gilbert (2001), Reis et al. (2001)). Parmi eux, Zielinski et Duda (1992) proposèrent une méthode totalement prédictive pour estimer

l'ensemble des paramètres sans avoir recours à quelconque donnée expérimentale de diffusion.

Ces paramètres peuvent, par exemple, être déterminés expérimentalement par des méthodes rhéologiques. Récemment Joubert *et al.* (2002), dans le cadre de la théorie du volume libre, ont pu déterminer le coefficient d'autodiffusion d'un solvant dans un polymère, à savoir le 2-hexylphtalate dans une matrice EVA. Avant eux, Bousmina *et al.* (1998) développèrent également une technique pour déterminer ce même coefficient d'autodiffusion dans un mélange PS/PS en utilisant les outils rhéologiques et le mécanisme de reptation.

La formule de base étendue de l'équation. A-1 utilisée par Vrentas et Vrentas (1994) pour la prédiction des coefficients de diffusion par la théorie du volume libre est donnée par l'équation A-3 :

$$D_1 = D_0 \cdot \exp\left(\frac{E^*}{R.T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\omega_{\text{plas}} \hat{V}_1^* + \xi \omega_{\text{pol}} \hat{V}_2^*}{V_{\text{FH}} / \gamma}\right) \quad \text{Eq. A-3}$$

avec D_1 le coefficient d'autodiffusion du plastifiant ; D_0 une constante pré-exponentielle ; E^* l'énergie critique que possède une molécule pour surmonter les forces attractives (généralement prise égale à 0) ; R la constante des gaz parfaits ; T la température absolue ; V_1^* et V_2^* les volumes spécifiques de l'espèce pénétrante et du polymère à $T = 0$ K ; γ le coefficient dû au chevauchement des volumes dans le mélange ; V_{FH} le volume libre moyen du trou par unité de masse du mélange ; ω_{plas} et ω_{pol} les fractions massiques du plastifiant et du polymère ; et enfin ξ le ratio des volumes molaires des unités sautantes du solvant et du polymère.

L'équation. A-3 a été réécrite par Joubert (2001) en termes d'énergie d'activation. En faisant l'approximation habituelle consistant à prendre E^* comme étant nulle, on obtient l'équation A-4 :

$$D_1 = D_0 \exp\left(-\frac{\omega_{\text{plas}} \hat{V}_1^* + \xi \omega_{\text{pol}} \hat{V}_2^*}{\omega_1 \left(\frac{RT}{E_{p1}}\right) \hat{V}_1^* + \omega_2 \left(\frac{RT}{E_{p2}}\right) \hat{V}_2^*}\right) \quad \text{Eq. A-4}$$

Nous allons déterminer l'ensemble de ces valeurs pour pouvoir calculer le coefficient d'autodiffusion.

Les volumes spécifiques

Ces deux volumes \hat{V}_1^* et \hat{V}_2^* représentent la taille minimum du trou nécessaire pour permettre à une molécule d'effectuer un saut diffusif. Ils sont estimés comme étant les volumes spécifiques du solvant et du polymère au zéro absolu. Les volumes molaires à 0K des deux plastifiants, à savoir l' ϵ -Cl et le BBSA, peuvent être calculés à partir de méthodes de contribution de groupe, notamment celle développée par Sugden (1927) et résumée par Haward (1970). La valeur du volume spécifique pour le PC est citée dans la littérature (Hong, (1995)) et celle du PA6.6 est calculée par l'équation de Tait (Rodgers, (1995)). Cette équation empirique est la plus utilisée pour déterminer les relations « pression-température-volume » pour les polymères. La forme générale de cette équation est donnée par l'équation A-5 :

$$V(P, T) = V(0, T) * \left(1 - C * \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right) \quad \text{Eq. A-5}$$

P étant la pression du milieu et V(0,T) le volume isotherme à pression nulle. Les constantes pour le PA6.6 sont calculables par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} V(0, T) &= 0.7657 * \exp(4.701 * 10^{-4} * T) \\ B(T) &= 3164 * \exp(-5.040 * 10^{-3} * T) \\ C &= 0.0894 \end{aligned} \quad \text{Eq. A-6}$$

L'ensemble des valeurs est résumé dans le tableau A-1 :

Constituants	Volume spécifiques (cm ³ /g)
ϵ -CL	0.749
BBS	0.663
PC	0.732
PA6.6	0.903

Tableau A-1 : Valeurs des volumes spécifiques

La constante pré-exponentielle D_0

D_0 est une constante pré-exponentielle relative au solvant ; elle est par conséquent indépendante de la matrice polymère. Sa détermination est assez délicate ; elle peut être cependant calculée à partir de l'équation A-7 proposée par Tonge et Gilbert (2001), modifiée pour inclure le terme d'énergie d'activation :

$$\ln \eta_{\text{plastifiant}} = \ln\left(\frac{0.124 \cdot 10^{-7} \cdot V_{\text{crit}}^{2/3} \cdot R \cdot T}{M_1 \cdot V_1^0(T)}\right) - \ln D_0 + \frac{E_{\text{pl}}}{R \cdot T} \quad \text{Eq. A-7}$$

où $V_1^0(T)$ est le volume spécifique du solvant à la température considérée (en cm^3/g). Par ailleurs, V_{crit} est le volume molaire du solvant à la température critique (en cm^3/mol), M_1 la masse molaire du plastifiant (en g/mol), E_{pl} étant l'énergie d'activation du plastifiant (J/mol). En considérant la viscosité en centipoise, la valeur de D_0 est alors donnée en cm^2/s . V_{crit} est calculable par la méthode de contribution de groupe proposée par Vetere (équation A-8) et référencée dans l'ouvrage de Perry (1963) :

$$V_{\text{crit}} = 33.04 + \left(\sum_i M_i \cdot \Delta V_i\right)^{1.029} \quad \text{Eq. A-8}$$

où $M_i \cdot \Delta V_i$ sont les contributions massiques et volumiques de chaque groupe. Pour les deux plastifiants utilisés, les valeurs trouvées sont respectivement :

- ✓ De $328 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour l' ϵ -CL ;
- ✓ De $654 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour le BBSA.

$V_1^0(T)$ est le volume spécifique du plastifiant à la température T . Tonge et Gilbert (2001) l'évalue à partir de méthode de contribution de groupe. En effet à partir de l'équation A-9 qui est une corrélation empirique citée par Perry (1963), il est possible, en divisant la valeur du volume molaire du liquide saturé V_{sat} (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) par la masse molaire du plastifiant, d'obtenir la valeur du volume spécifique.

$$\ln\left(\frac{V_{\text{sat}} \cdot P_c}{R \cdot T_c}\right) = f_1(T_r) + \omega f_2(T_r) \quad \text{Eq. A-9}$$

$f_1(T_r)$ et $f_2(T_r)$ étant des fonctions polynomiales. Cette corrélation implique la connaissance des grandeurs critiques P_c et T_c ainsi que le facteur acentrique et la température réduite $T_r = \frac{T}{T_c}$.

Les constantes critiques sont elles-mêmes calculées par des méthodes de contribution de groupe. La température est évaluée par une méthode développée par Constantinou et Gani (1994) pour l' ϵ -Cl (équation A-10) et par la méthode de Lydersen citée par Perry (1963) (équation A-11) pour le BBSA.

$$T_c = T_{c0} \cdot \ln \left(\sum_i N_i T_{c_{1i}} + \sum_j M_j T_{c_{2j}} \right) \quad \text{Eq. A-10}$$

N_i et M_j correspondent au nombre de fois que le groupe de type i ou j apparaît dans la structure, $T_{c_{1i}}$ et $T_{c_{2j}}$ étant les contributions du premier et du second ordre. T_{c0} est une constante universelle égale à 181.128 K

$$T_c = \frac{T_b}{0.567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2} \quad \text{Eq. A-11}$$

T_b étant la valeur de la température d'ébullition du BBSA (314°C, données techniques d'Unitex®) et les ΔT étant les groupements de contributions de Lydersen.

Les pressions critiques sont quant à elles calculées à partir des corrélations d'Ambrose (équation A-12) et de Lydersen (équation A-13) citées par Perry (1963).

$$P_c = M(Y)^{-2} \quad \text{Eq. A-12}$$

$$Y = 0.0339 + \sum \Delta p$$

$$P_c = \frac{M_1}{(0.34 + \sum \Delta P)^2} \quad \text{Eq. A-13}$$

Δp étant les groupements de contributions d'Ambrose et de Lydersen.

Enfin le facteur acentrique est évaluable par la corrélation de Lee-Kesler (équation A-14) citée également par Perry (1963) :

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + 6.09640\theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - 15.6875\theta^{-1} - 13.4721 \ln \theta + 0.43577\theta^6} \quad \text{Eq. A-14}$$

avec $\theta = \frac{T_b}{T_c}$

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le tableau A-2 :

	T _c (K)	P _c (atm)	ω	V _{sat} (cm ³ .mol ⁻¹)	V ₁ ⁰ (T) (cm ³ .g ⁻¹)
E-Cl	635	38	1.855	65.21	0.572
BBS	795	27	0.764	211.59	0.993

Tableau A-2: Valeurs des propriétés physiques pour les plastifiants calculées à partir de méthodes de contribution de groupe

Pour calculer le facteur pré-exponentiel, il reste à déterminer la valeur de la viscosité des plastifiants ainsi que les énergies d'activation résumées dans le tableau A-3 :

	Viscosité (cP)	Energie d'activation (J/mol)
ε-CL	6.67	29000
BBS	165	29000

Tableau A-3 : Valeurs de la viscosité et de l'énergie d'activation des deux plastifiants

Les viscosités sont issues des données techniques de BASF® concernant l'ε-CL et d'Unitex® pour le BBSA. L'énergie d'activation de l'ε-Cl est issue des travaux de Gimenez (1999). Ne connaissant pas celle du second plastifiant le BBS, la valeur de 29000 J/mol sera prise pour les deux plastifiants.

L'application numérique de l'équation A-7 donne pour D₀ les valeurs suivantes :

- ✓ 8.52*10⁻³ cm².s⁻¹ pour l'ε-Cl ;
- ✓ 9.19*10⁻⁶ cm².s⁻¹ pour le BBSA.

Le paramètre ξ

ξ est le rapport des volumes molaires du plastifiant et des unités sautantes du polymère. C'est un paramètre clé de la théorie du volume libre. Dans la littérature, ce paramètre est décrit comme étant un des plus difficiles à estimer. Des méthodes prédictives d'évaluation de ξ ont cependant été proposées. Par exemple, Zielinski et Duda (1992) l'expriment par l'équation A-15 :

$$\xi = \frac{M_1 \hat{V}_1^*}{\tilde{V}_{2j}} \quad \text{Eq. A-15}$$

avec M_1 la masse molaire du plastifiant, \hat{V}_1^* le volume libre spécifique du trou de taille critique pris égal au volume spécifique à 0 K, \tilde{V}_{2j} le volume molaire de l'unité sautante du polymère exprimée par l'équation A-16 :

$$\tilde{V}_{2j} = 0.6224T_g - 86.95 \quad \text{Eq. A-16}$$

avec T_g la température de transition vitreuse du polymère. La température de transition vitreuse du PC est égale à 140°C (Legrand et Bendler, (2000)), tandis que celle du PA6.6 est donnée par Olabisi (1997) et vaut environ 50°C. La valeur de ξ est alors calculable pour chaque polymère (tableau A-4) :

	ξ
ϵ -CL	0.502
BBS	1.238

Tableau A-4 : Valeurs de ξ pour chaque polymère

Le coefficient d'autodiffusion D_1

L'équation A-4 permet de calculer le coefficient d'autodiffusion. Concernant cette équation, seules manquent les valeurs des énergies d'activation E_{p2} des deux polymères, celles des plastifiants ayant déjà été évaluées. Concernant le PC, Legrand et Bendler (2000) avancent une valeur de 23-24 kcal/mol. Pour ce qui est du PA6.6, la loi WLF a été appliquée (équation A-17) en l'absence de données précises sur le composé.

$$E_{pl}(T \gg T_g) = 2.303.R.C_1^g.C_2^g = 17200 \text{ J/mol}$$

$$C_1^g = 17.44$$

$$C_2^g = 51.6$$

Eq. A-17

L'équation A-17 est applicable car la température de consigne (250°C) est nettement supérieure à la température de transition vitreuse du polymère (50°C). Ceci donne un ordre de grandeur pour la valeur de l'énergie d'activation.

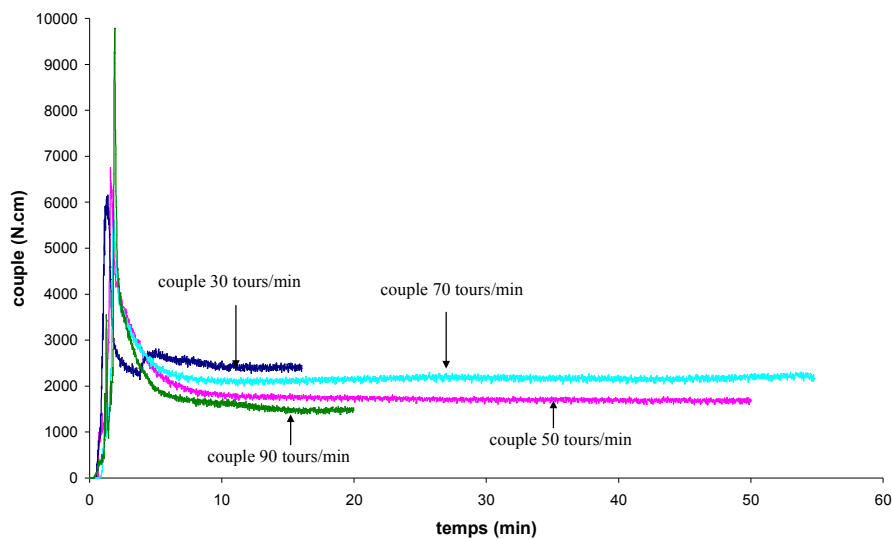
L'application de l'équation A-3 permet de connaître l'évolution du coefficient d'autodiffusion en fonction du pourcentage de plastifiant dans le milieu pour les deux systèmes étudiés. L'application du modèle d'excès de Flory-Huggins (équation B-2) permet alors de calculer le coefficient de diffusion. Ces résultats sont exposés dans le chapitre III.

B. Résultats expérimentaux

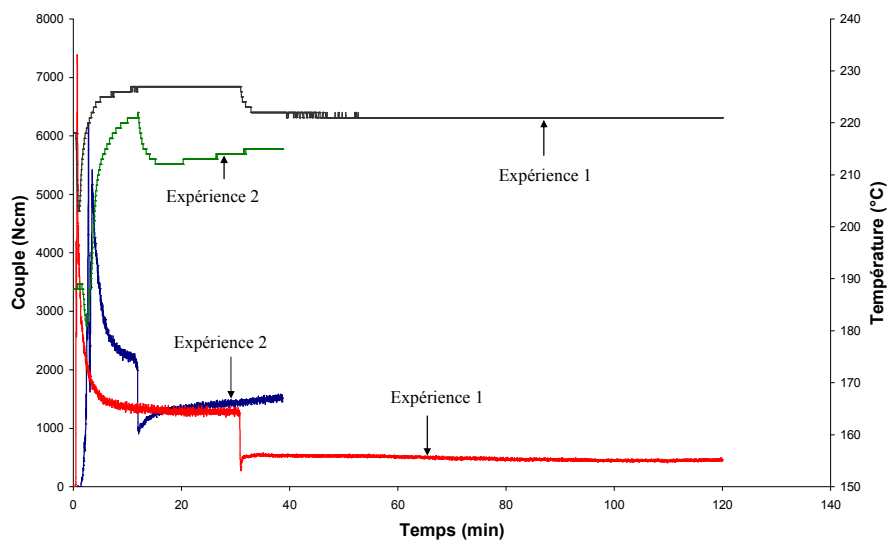
Nous présentons dans cette annexe les résultats obtenus avec les différents mélanges n'ayant pas été exposés au chapitre II.

B.1 Système ϵ -CL/PC à 200°C de consigne

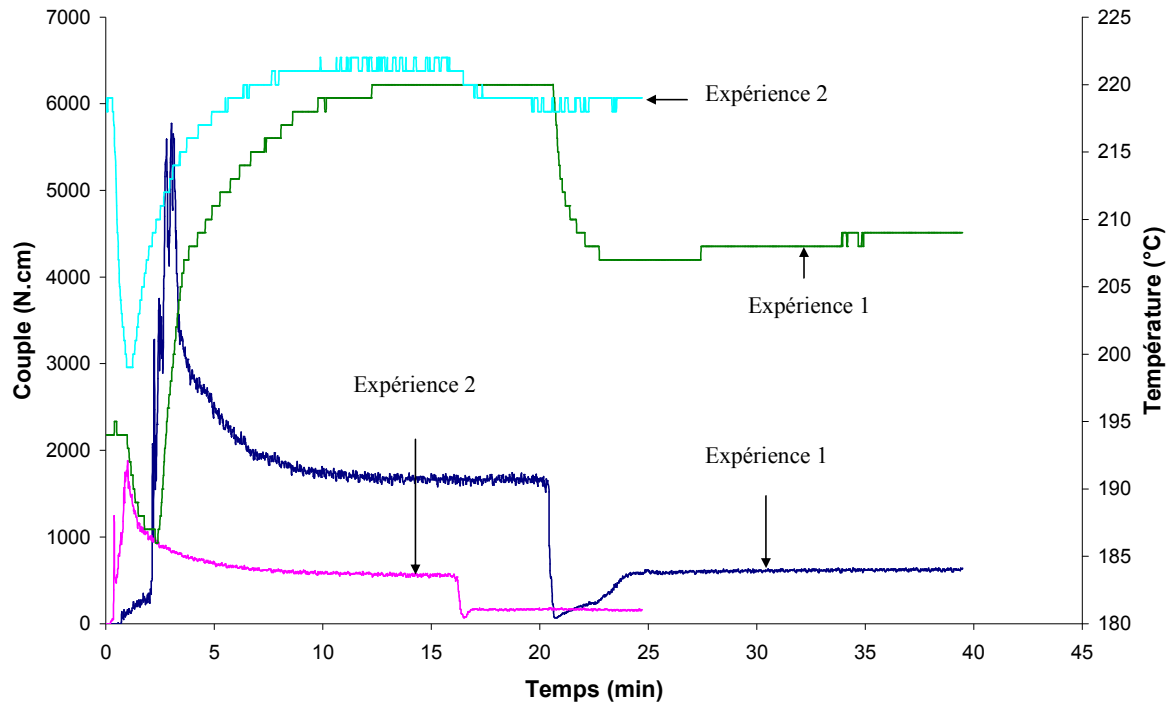
B.1.1 PC Pur



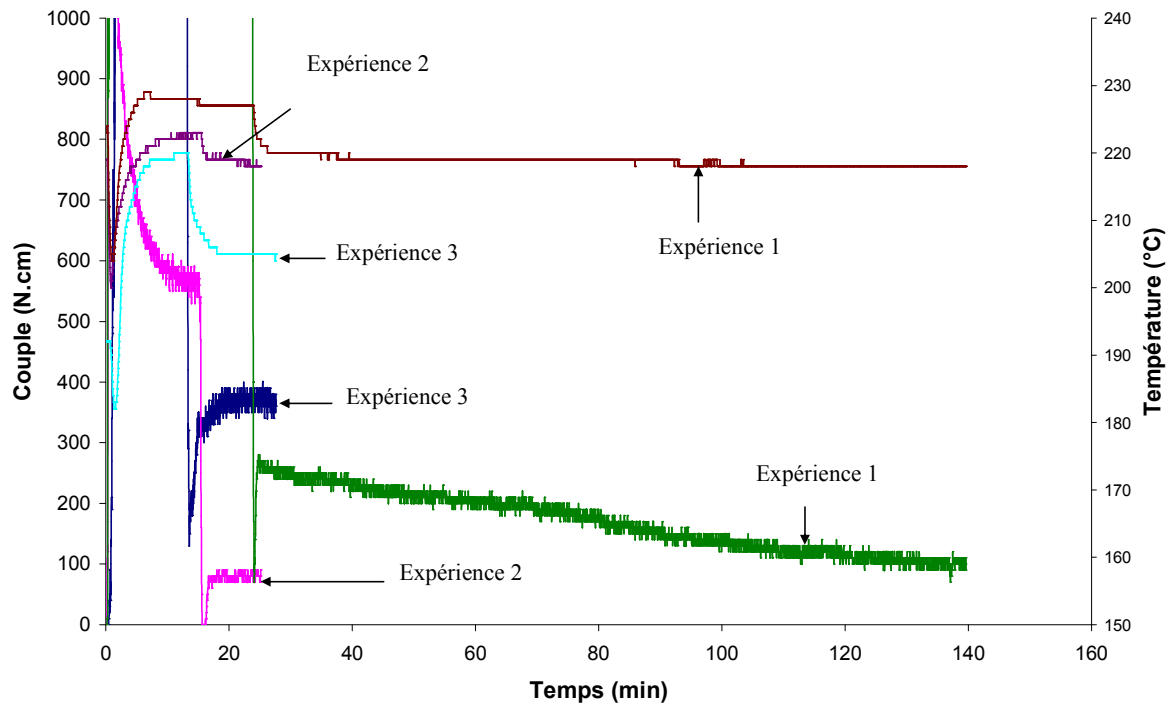
B.1.2 Concentration en ϵ -CL : 5% et à 50 tours/min



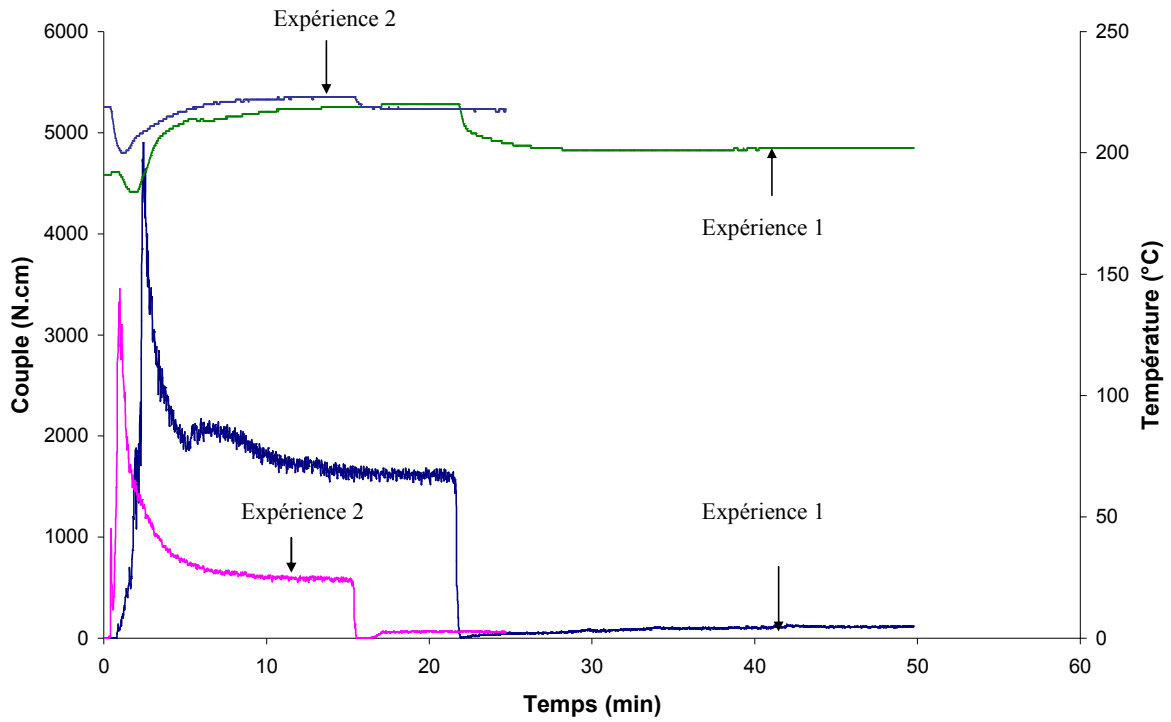
B.1.3 Concentration en ϵ -CL : 7.5% et à 50 tours/min



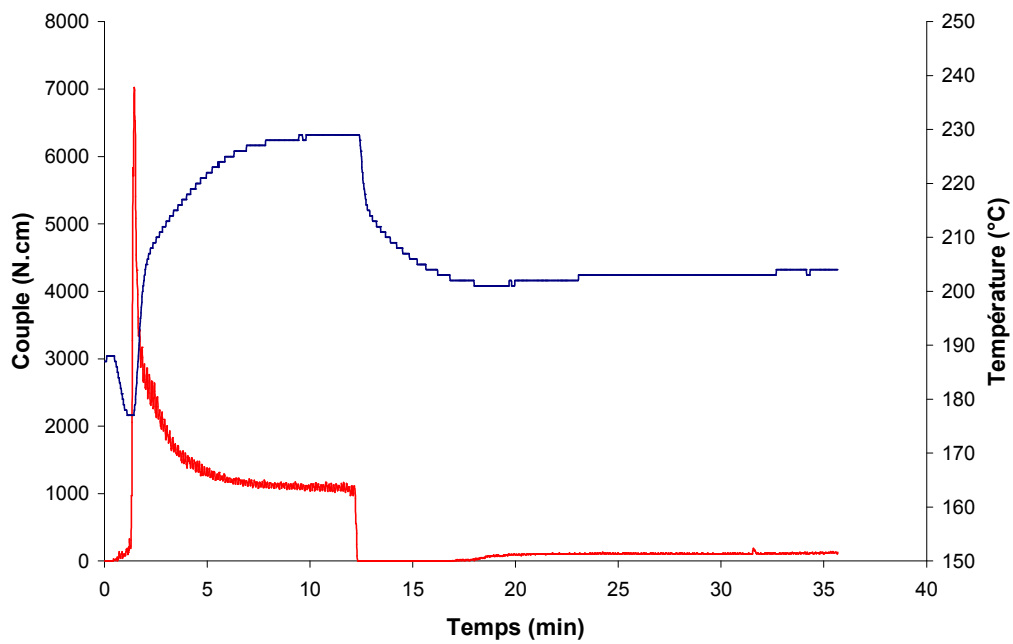
B.1.4 Concentration en ϵ -CL : 10 % et à 50 tours/min



B.1.5 Concentration en ϵ -CL : 12.5 % et à 50 tours/min



B.1.6 Concentration en ϵ -CL : 20 % et à 100 tours/min



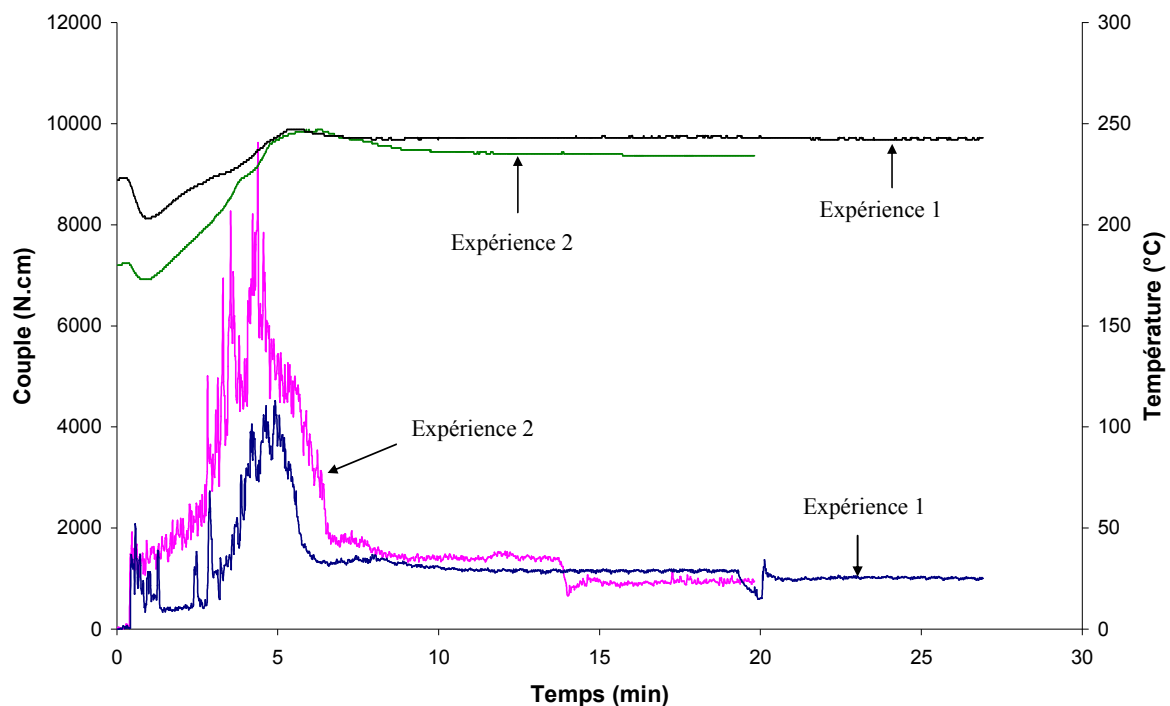
B.1.7 Conclusion

Nous remarquons qu'il existe des écarts parfois importants entre les manipulations alors que les paramètres opératoires sont les mêmes. Cela peut s'expliquer par deux raisons principales :

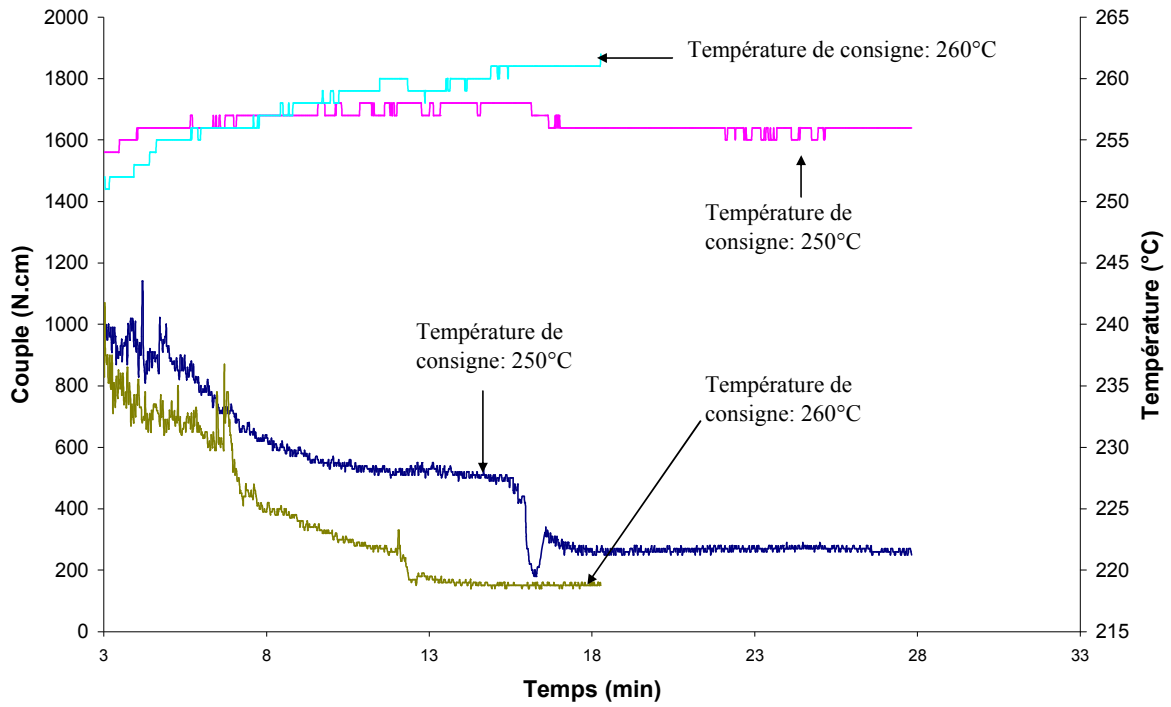
- ✓ La température de consigne est toujours fixée à 200°C mais la température de la matière peut varier de façon assez importante dans la chambre de mélange. Le thermocouple donne des valeurs expérimentales qui ne sont pas très fiables : émergeant à peine au centre de la chambre, s'il ne sort pas assez du mélangeur il mesurera la température de consigne et non la température de la matière ; s'il sort trop, il peut être endommagé. Le système de régulation thermique est assez grossier et ne parvient pas, de façon générale, à se caler sur la température de consigne. Il faut ajouter à cela l'influence non négligeable de la dissipation visqueuse ;
- ✓ La seconde raison vient de la précision relative des mesures de couple données par le mélangeur interne. La sensibilité de ce type d'appareil est assez faible.

B.2 Système BBSA/PA6.6 à une vitesse de 50 tours/min

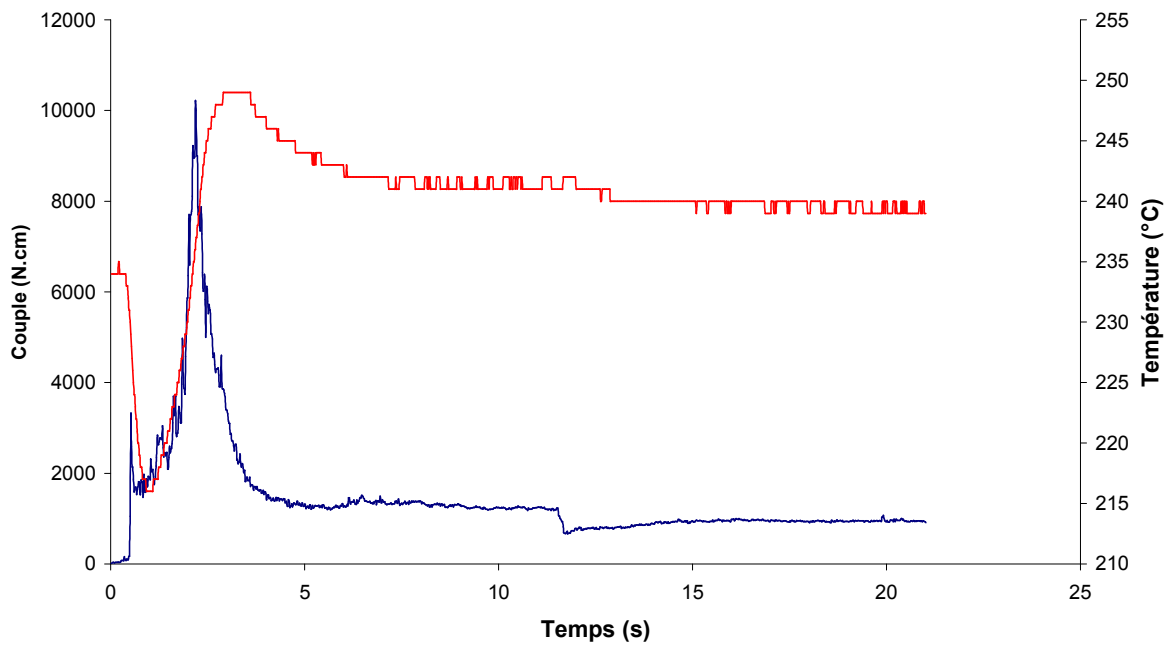
B.2.1 Concentration en BBSA : 5 %, Température de consigne : 230°



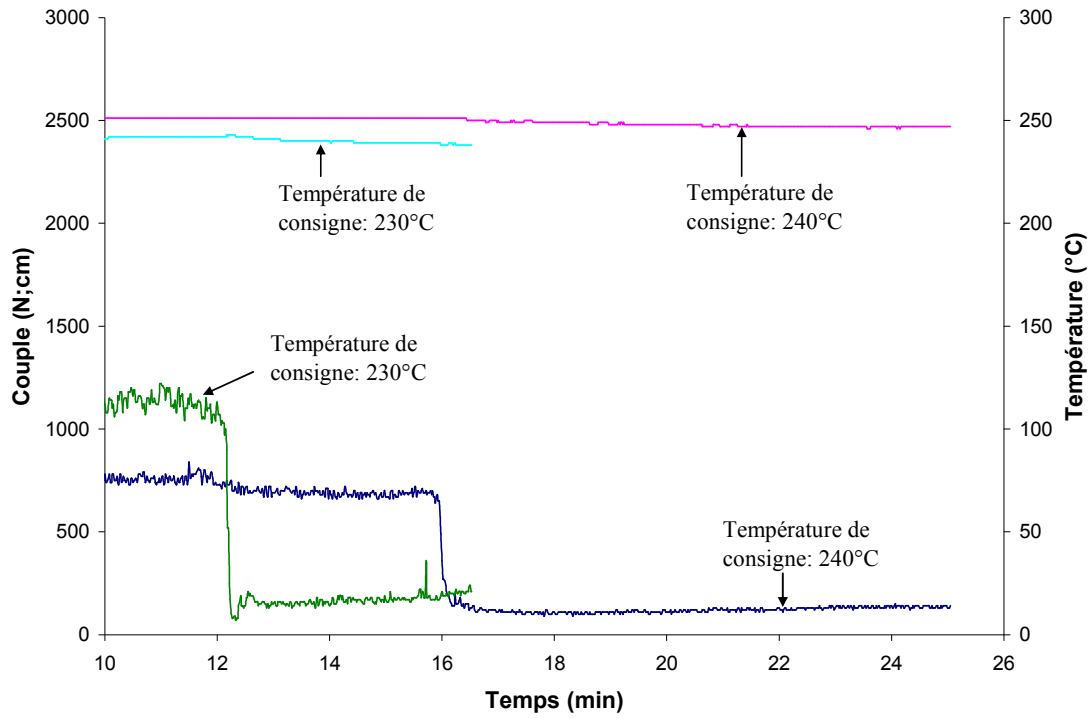
B.2.2 Concentration en BBSA : 5 %.



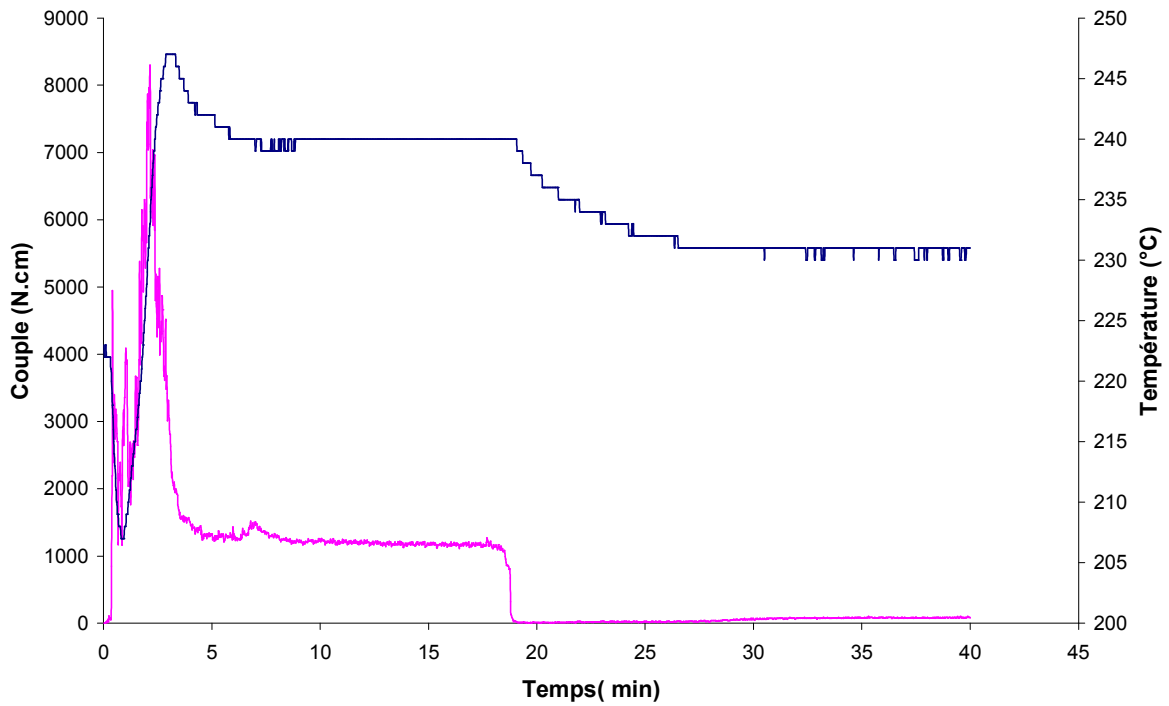
B.2.3 Concentration en BBSA : 7.5 %, Température de consigne : 230°C



B.2.4 Concentration en BBSA : 12.5 %,



B.2.5 Concentration en BBSA : 15 %, Température de consigne : 230°C



B.2.6 Conclusion

La température de consigne a été le paramètre opératoire le plus travaillé dans ce système avec la concentration en plastifiant. Globalement, une température trop faible (de l'ordre de 230 °C) ne permettait pas de travailler avec un PA6.6 complètement fondu. La meilleure température de consigne (qui a été celle avec laquelle nous avons fait les simulations) était 250°C. Une température supérieure donnait une réponse trop faible au niveau du couple. Globalement, comme pour le premier système, la température de consigne et la température de la matière dans la chambre sont assez différentes, pour les mêmes raisons que celles évoquées auparavant.

De manière générale, ce système était plus délicat à modéliser car la chute du couple et la remontée due au mélange entre le BBSA et le PA6.6 est beaucoup moins marquée que pour le premier système. Ceci vient sans doute du fait, comme nous l'avons expliqué, que les viscosités entre les composés sont beaucoup plus proches pour ce système que pour le mélange ϵ -CL/PC.

Nomenclature

Abréviations

BBSA	N-Butylbenzenesulfonamide
BSA	Benzenesulfonamides
CES	Chromatographie à exclusion stérique
DBSA	Acide dodecylbenzenesulfonique
DOP	Diocylphtalate
EDPM	Ethylène-Propylène-diène
EVA	Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle
FIDAP	Fluids dynamics analysis package
NBR	Elastomères acrylonitrile butadiène
PA6	Polyamide 6
PA6.6	Polyamide 6.6
PC	Polycarbonate
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyéthylène
PEHD	Polyéthylène basse densité
PEI	Poly(ether imide)
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PEN	Poly(éthylène naphtalate)
PET	Poly(éthylène téréphtalate)
PMMA	Poly(méthylmétacrylate)
PP	Polypropylène
PVC	poly(chlorure de vinyle)
PS	Polystyrène
PU	Polyuréthane
SAN	Poly(styrene-co-acronitrile)
SBR	Elastomères styrène-butadiène
ϵ -CL	ϵ -caprolactone

Lettres romaines

a	Longueur caractéristique d'une ailette	m
A_T	Surface totale de la chambre	m^2
A_S	Surface de raclage correspondant à la surface du cylindre de Couette équivalent	m^2
a_T	Coefficient de la superposition temps-température	-
b	Longueur caractéristique d'une ailette	m
c_i	Concentration du constituant i	$mol.m^{-3}$
C_A	Concentration en agglomérat	$mol.m^{-3}$
Ca	Nombre de capillarité	-
C_1^g	Coefficient de la loi WLF	-
C_2^g	Coefficient de la loi WLF	K
c_p	Capacité calorifique du matériau	$J.kg^{-1}.°C^{-1}$
C_P	Capacité calorifique volumique du mélange	$J.m^{-3}.K^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
D_0	Constante pré-exponentielle	$m^2.s^{-1}$
D_1	Coefficient d'autodiffusion	$m^2.s^{-1}$
$E(t_s)$	Distribution de temps de séjour	-
E^*	Energie critique	$J.mol^{-1}$
E_p	Energie d'activation à l'écoulement du mélange	$J.mol^{-1}$
E_{p1}	Energie d'activation du plastifiant	$J.mol^{-1}$
E_{p2}	Energie d'activation du polymère	$J.mol^{-1}$
F_i	Densité de flux molaire constituant i	$mol.s^{-1}.m^{-2}$
f_i	Fraction de volume libre de l'espèce i	-
g	Rapport des vitesses des rotors	-
h	Epaisseur entre la pointe du rotor et la paroi dans la représentation simplifiée	m
H	Distance séparant les deux plateaux parallèles ou le corps du rotor avec les parois du mélangeur	m
h	Enthalpie volumique du flux d'entrée du RPAC1	$J.m^{-3}$
h_s	Enthalpie volumique du flux de sortie du RPAC1	$J.m^{-3}$

J_i	Flux de diffusion du composé i	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$
K	Indice de consistance	Pa.s^m
k	Conductivité thermique du polymère	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
k_d	Taux de dispersion	s^{-1}
l	Longueur de la pointe du rotor dans la représentation simplifiée	m
L	Profondeur de la chambre de mélange / Longueur d'un rotor	m
L_r	Périmètre du cercle principal dans la représentation simplifiée du rotor	m
m	Indice de pseudoplasticité	-
m_c	Masse de la charge	kg
M_1	Masse molaire du plastifiant	g.mol^{-1}
M_c	Masse molaire critique du polymère	g.mol^{-1}
M_n	Masse molaire moyenne en nombre du polymère	g.mol^{-1}
M_w	Masse molaire moyenne en masse du polymère	g.mol^{-1}
N	Vitesse de rotation des rotors (consigne)	tours.s^{-1}
p_i	Puissance dans la zone i	W
P	Pression du milieu	Bar ou Pa
P_c	Pression critique du plastifiant	Pa
q	Débit volumique de raclage dans le modèle	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
q_v	Débit volumique par unité d'épaisseur	$\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
\dot{Q}	Quantité de chaleur échangée	J.s^{-1}
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R_g	Rayon d'une goutte	m
r_c	Rayon correspondant à la couche initiale de plastifiant dans l'entrefer	m
r_d	Vitesse de dispersion	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
r_e	Rayon extérieur de la chambre de mélange	m
r_i	Rayon du Couette équivalent	m
r_1	Position dans la couche1	m
r_2	Position dans la couche2	m
t_s	Temps de séjour	s
\bar{t}_s	Temps de séjour moyen	s
T	Température du mélange au niveau du RPAC1	K

T_b	Température d'ébullition du plastifiant	K
T_1	Température dans la couche1	K
T_2	Température dans la couche2	K
T_c	Température critique du plastifiant	K
T_{c0}	Constante universelle	K
T_g	Température de transition vitreuse du polymère	K
T_p	Température du mélange dans l'entrefer	K
T_s	Température du mélange au niveau du RPAC2	K
T_r	Température réduite	-
T_{ref}	Température de référence	K
T_w	Température de consigne	K
u	Vitesse de diffusion	$m.s^{-1}$
\bar{u}	Vitesse moyenne	$m.s^{-1}$
U	Coefficient global d'échange	$W.m^{-2}.K^{-1}$
U_i	Energie interne	J
v	Vitesse dans l'entrefer	$m.s^{-1}$
\bar{v}	Vitesse moyenne	$m.s^{-1}$
V_0	Vitesse du plateau supérieur dans la représentation plane du rotor	$m.s^{-1}$
v_1	Vitesse dans la couche1	$m.s^{-1}$
v_2	Vitesse dans la couche2	$m.s^{-1}$
v_r	Vitesse des rotors	tours/min
V	Volume du RPAC1	m^3
$V(T)$	Volume à la température T	m^3
V_c	Volume du RPAC2 et de la couche initiale de plastifiant	m^3
V_{crit}	Volume molaire à la température critique du plastifiant	$cm^3.mol^{-1}$
V_{FH}	Volume libre moyen	m^3
V_{FHPLAS}	Volume libre du plastifiant	m^3
V_{FHPOL}	Volume libre du polymère	m^3
V_p	Volume de l'entrefer	m^3
V_{sat}	Volume molaire du liquide saturé	$m^3.mol^{-1}$
V_T	Volume total de la chambre	m^3
V^*	Taille du trou de volume minimum	m^3

V_{it}	Vitesse dans l'entrefer après le changement de variable	$m.s^{-1}$
\hat{V}_1^*	Volume libre spécifique du trou de taille critique pour le plastifiant	$m^3.kg^{-1}$
\hat{V}_2^*	Volume libre spécifique du trou de taille critique pour le polymère	$m^3.kg^{-1}$
\tilde{V}_{2j}	Volume molaire d'une unité sautante du polymère	$m^3.mol^{-1}$
$V(0,T)$	Volume isotherme à pression nulle	m^3
$V_1^0(T)$	Volume spécifique du solvant à la température T	$m^3.kg^{-1}$
V_i^t	Volume spécifique de l'espèce i	$m^3.kg^{-1}$
\dot{W}	Energie non thermique (mécanique, électrique)	$J.s^{-1}$
x_i	Fraction molaire du composé i	-

Lettres grecques

α	Nombre d'écoulement	-
β	Rapport entre les rayons dans le mélangeur interne	-
Γ	Couple total	N.m
Γ_i	Couple relatif au rotor i ou à la zone i	N.m
γ	Facteur tenant compte du chevauchement des éléments de volume libre	-
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	s^{-1}
δ_i	Angle de torsion i	°
ΔH_d	Chaleur de dispersion	$J.kg^{-1}$
ΔH_m	Chaleur de mélange	$J.kg^{-1}$
η	Viscosité du mélange	Pa.s
η_i	Viscosité du composé i	
η_c	Viscosité de la phase continue	Pa.s
η_d	Viscosité de la phase dispersée	Pa.s
$\eta_{\text{plastifiant}}$	Viscosité du plastifiant dans le modèle	Pa.s
$\eta_{\text{polymère}}$	Viscosité du polymère dans le modèle	Pa.s
l_i	Position angulaire	°
μ_i	Potentiel chimique du composé i	$J.mol^{-1}$

ξ	Rapport des volumes molaires du plastifiant et des unités sautantes du polymère	-
ρ	Masse volumique	kg.m^{-3}
σ	Tension interfaciale	N.m^{-1}
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
τ_1	Contrainte de cisaillement dans la couche1	Pa
τ_2	Contrainte de cisaillement dans la couche2	Pa
$\dot{\gamma}$	Tenseur du taux de cisaillement	-
Φ_{pol}	Fraction volumique du polymère	-
Φ_{plas}	Fraction volumique du plastifiant	-
Φ_i	Fraction volumique du composé i	
ϕ_{part}	Fraction volumique en particule	-
Φ	Fraction volumique de plastifiant sortant du RPAC1	-
Φ_c	Fraction volumique de la phase continue	-
Φ_d	Fraction volumique de la phase dispersée	-
Φ_p	Fraction volumique de plastifiant dans l'entrefer	-
Φ_{p_1}	Fraction volumique de plastifiant dans la couche1	-
Φ_{p_2}	Fraction volumique de plastifiant dans la couche2	-
Φ_s	Fraction volumique de plastifiant sortant du RPAC2	-
χ	Paramètre d'interaction de Flory	-
Ψ	Tenseur de vorticité	-
ω	Facteur acentrique	-
ω_{plas}	Fraction massique du plastifiant	-
ω_{pol}	Fraction massique du polymère	-
Ω	Vitesse angulaire	rad.s^{-1}
Ω_i	Vitesse angulaire du cylindre i	rad.s^{-1}

Références bibliographiques

- Aerts L., Verspaille M., **Absolute rheometry in the Brabender viscograph by mixer viscometry calibration**, Starch/Stärke, 53, p.59, (2001)
- Agassant J.F., Avenas P., Sergent J.P., Vergnes B., Vincent M., **La mise en forme des matières plastiques**, Techniques et documentation Lavoisier, Paris, (1996)
- Alsteens B., **Mathematical modelling and simulation of dispersive mixing**, Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain, (2005)
- Aref H., **Stirring by chaotic advection**, J. Fluid. Mech, 143, p.21, (1984)
- Banim R.S., Tierney M.J., Brett P.N., **The estimation of fluid temperatures through an inverse heat conduction technique**, Numerical Heat Transfer, Part A., p.465, (2000)
- Banim R.S., Brett P.N., Tierney M.J., Hinds M., **Application of inverse methods to temperature measurement in internal mixers**, Journal of Process Mechanical Engineering, Vol.217, No.4, p.295, (2003)
- Bearman R.J., **On the molecular basis of some current theories of diffusion**, Journal of Physical Chemistry, Vol.65, p.1961, (1967)
- Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O., **Dynamics of polymeric liquids**, Vol.2, 2nd edition, Wiley, New York, (1977)
- Blyer Jr. L.L., Daane J.H., **An analysis of Brabender Torque Rheometer Data**, Polymer Engineering and Science, p.178, (1967)
- Bocayuva L.R., Gomes A.S., Oliviera C.M.F., Amorin M.C.V., **Rheological properties of blends of polycarbonate with poly(ethylene oxide)**, Polymer Testing, 19, p.321, (2000)
- Boury D., Favis B.D., **Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin screw extrusion**, Polymer, 39, p.1851, (1998)
- Bousmina M., Ait-Kadi A., Faisant J.B., **Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data**, J. Rheol.43(2), p.415, (1999)

- Bousmina M., Qiu H., Grmala M., Klemberg-Sapieha J.E., **Diffusion at polymer/polymer interfaces probed by rheological tools**, *Macromolecules*, Vol.31, p.8273, (1998)
- Burch H.E., Scott C.E., **Effect of viscosity ratio in miscible polymer blends**, *Polymer*, Vol.42, p.7313, (2001)
- Campanelli J.R., Gurer C., Rose T.L., Varner J.E., **Dispersion, temperature and torque models for an internal mixer**, *Polymer Engineering and Science*, Vol.44, No.7, p.1247, (2004)
- Cassagnau P., Nietsch T., Bert M., Michel A., **Reactive blending by in situ polymerization of the dispersed phase**, *Polymer*, Vol.40, p.131, (1998)
- Catrakis H.J., Bond C.L., **Scale distributions of fluid interfaces in turbulence**, *Physics of fluids*, Vol.12, No.9, (2000)
- Cayuela J., **Synthèse de copolymères séquencés polycarbonate-poly(ϵ -caprolactone) à architecture contrôlée par polymérisation de l' ϵ -caprolactone en présence de poly(carbonate de bisphenol A) au cours d'une opération d'extrusion**, Thèse de doctorat, université LyonI, (2006)
- Cha J., White J.L., **Maleic Anhydride modification of polyolefin in an internal mixer and a twin-screw extruder: experiment and kinetic model**, *Polymer Engineering and Science*, Vol.41, No.7, p.1227, (2001a)
- Cha J., White J.L., **Styrene grafting onto a polyolefin in an internal mixer and a twin-screw extruder: experiment and kinetic model**, *Polymer Engineering and Science*, Vol.41, No.7, p.1238, (2001b)
- Cha J., White J.L., **Methyl methacrylate modification of polyolefin in a batch mixer and a twin-screw extruder: experiment and kinetic model**, *Polymer Engineering and Science*, Vol.43, No.12, p.1830, (2003)
- Cheng J.-J., Manas-Zloczower I., **Flow simulation in a Banbury mixer**, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 44*, p.35, (1989a)

- Cheng J.-J., Manas-Zloczower I., **Hydrodynamic analysis of a Banbury mixer – 2D flow simulations for the entire mixing chamber**, Polymer Engineering and Science, Vol.29, No.15, p.1059, (1989b)
- Cheng J.-J., Manas-Zloczower I., **Hydrodynamic Analysis of a Banbury Mixer**, Polymer Engineering and Science, Vol.29, No.11, p.701, (1989c)
- Cheng J.-J., Manas-Zloczower I., **Flow field characterization in a Banbury mixer**, Intern. Polymer Processing V, 3, p.178, (1990)
- Choulak S., **Modélisation et commande d'un procédé d'extrusion réactive**, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2005)
- Choy C.L., Leung W.P., Ng Y.K., **Thermal diffusivity of polymer films by the flash radiometry method**, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 25, Issue 9, (1987)
- Cohen M.H., Turnbull D., **Molecular transport in liquids and glasses**, J. Chem. Phys, Vol.31, p.1164, (1959)
- Constantinou L., Gani R., **Group contribution method for estimating properties of pure compounds**, AIChE Journal, Vol. 40, No.10, p.1697, (1994)
- Cooke R.T., **Rubber mixing or preparing machine**, US Patent 2,015,618 (1935)
- Cox W.P., Merz E.H., **Correlation of dynamic and steady flow viscosities**, J. Polym. Sci, Vol.28, p.619, (1958)
- Croze G.P., Glatti F., Pippa R., Vidotto G., **Interaction between polyvinylchloride resins and di-2-ethylhexylphtalate**, Journal of Vinyl Technology, Vol.7, No.4, p.172, (1985)
- Danckwerts P.V., **Continuous flow systems**, Chemical Engineering and Science, Vol.2, p.1, (1953)
- Dannenberg E.M., **Carbon black dispersion and reinforcement**, Industrial and Engineering chemistry, p.813, (1952)

- De Groote P., Jonas A.M., Devaux J., Godard P., **Melt properties morphology of polydodecamide plasticized by benzenesulfonamide**, Journal of polymer science: Part B. Polymer Physics, Vol.39, p.2022, (2001)
- Faez R., De Paoli M-A., **Elastic polyaniline with EDPM and dodecylbenzenesulfonic acid as plasticizers**, Journal of Applied Polymer Science, Vol.82, p.1768, (2001)
- Farrel , **Understanding the Banbury mixer**, Farrel Compagny, Division of USM Corporation, Ansonia, CT 06401, (1968)
- Freakley P.K., Wan Idris W.Y., **Visualisation of flow during the processing of rubber in internal mixer**, Rubber Chem. Technol, 52, p.134, (1979)
- Filippi S., Madrigali L., Polasco G., Magagnini P., La Mantia F., Acierno D., **Torque-rheometry of model traénsreactions involving condensation polymers. I. Polyesters**, Polymer Engineering and Science, Vol.46, No2., p.139, (2006)
- Gaulliard V., Leblanc J.L., **A rheometrical technique to study the swelling kinetics of vulcanized rubber particles by paraffinic solvents using a torque rheometer**, Journal of Applied Polymer Science, Vol.94, p.142, (2004)
- Ghoreishy M.H.R., Nassehi V., **Modeling the transient flow of rubber compounds in the dispersive section of an internal mixer with slip-stick boundary conditions**, Advances in Polymer Technology, Vol. 16, No.1, p.45, (1997)
- Gimenez J., **Polymérisation de l'ε-caprolactone en extrudeuse : études cinétiques et rhéologiques en vue du contrôle du procédé**, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (1999)
- Gogos C.C., Tadmor Z., Kim M.H., **Melting phenomena and mechanisms in polymer processing equipment**, Advances in polymer technology, Vol.17, No.4, p.285, (1998)
- Goodrich E., J.,Porter S.G., **A rheological interpretation of torque-rheometer data**, Polymer Engineering Science, p.45, (1967)

- Grace H.P., **Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixer as dispersion devices in such systems**, Chemical Engineering Commun, Vol.14, p.225, (1982)
- Haward R.N., **Occupied volume of liquids and polymers**, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C4, p.191, (1970)
- Hong S.U., **Prediction of polymer/solvent diffusion behaviour using free-volume theory**, Ind. Eng. Chem. Res, Vol.34, p.2536, (1995)
- Hu G-H., Flat J-J., Lambla M., **Exchange and free radical grafting reactions in reactive extrusion**, Macromol. Chem., Macromol Symposia (Switzerland), Vol.75, p.137, (1993)
- Jarny S., Coussot P., **Caractérisation des écoulements de pate dans une géométrie de Couette**, Rhéologie, Vol.2, p.52, (2002)
- Joubert C., **Elaboration d'un matériau thermoplastique élastomère vulcanisé dynamiquement (TPV). Etude des aspects de formulation et de mélange et des propriétés mécaniques résultantes**, Thèse de doctorat, Université Lyon I, (2001)
- Joubert C., Cassagnau P., Chplin L., Michel A., **Diffusion of plasticizer in elastomer probed by rheological analysis**, J. Rheol. Vol.46(3), p.629, (2002)
- Kim J. K., White J.L., Min K., Szydłowsky W., **Simulation of flow and mixing in an internal mixer**, Intern. Polymer Processing IV, 1, p.9, (1989b)
- Kim J. K., White J.L., **Non-newtonian and non isothermal modeling of 3D-flow in an internal mixer**, Intern. Polymer Processing VI, 2, p.103, (1991)
- Kim B.J., White J.L., **Bulk polymerization of epsilon-caprolactone in an internal mixer and in a twin screw extruder**, International Polymer Processing, Vol.17, No.1, p.33, (2002)
- Kolmogorov A.N., **The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers**, Doklady Akad. Nauk SSSR 30, p.299, (1941)

- Kolmogorov, A.N., **Equations of turbulent motion of an incompressible fluid.**, Izvestiya Academic Nauk SSSR, Series Fizika 6, p.56, (1942)
- Koolhiraan C., White J.L., **Comparison of intermeshing rotor and traditional rotors of internal mixers in dispersing silica and other fillers**, Journal of Applied Polymer Science, Vol.78, p.1551, (2000)
- Krishna R., Wesselingh J.A., **The Maxwell-Stefan approach to mass transfer**, Chemical Engineering Science, Vol.52, No.6, p.861, (1997)
- Kuroda M.M.H, Scott C.E., **Blade Geometry effects on initial dispersion of chopped glass fibers**, Polymer Composites, Vol.23, No.5, p.828, (2002)
- Laguna Castellanos O., Arroyo Ramos V.M., **Datos reológicos a partir de reómetros de par de torsión**, Revista de Plásticos Modernos, Num. 312, p.633, (1982)
- Lebovitz A.H., Khait K., Torkelson J.M., **Sub-micron dispersed phase particle size in polymer blends: overcoming the Taylor limit via solid-state shear pulverisation**, Polymer, Vol.44, p.199, (2003)
- Lee G.C.N., Purdon J.R., **Brabender viscometry: I. Conversion of Brabender curves to Instron flour curves**, Polymer Engineering and Science, Vol.9, No.5, p.360, (1967)
- Legrand D.G., Bendler J.T., **Handbook of polycarbonate science and technology**, Marcel Dekker, Inc., New-York. Basel, (2000)
- Lin B., Sundararaj U., **Visualisation of Poly(ether imide) and Polycarbonate blending in an internal mixer**, Journal of Applied Polymer Science, Vol.92, p.1165, (2004)
- Limper A., Wilhelmsmeyer T., **Analysis of the influence of rotor design on the stream flow condition within an internal mixer**, Macromol. Mater. Eng, 287, No.11, p.750, (2002)
- Lozano T., Lafleur P.G, Grmela M., **A chemical model for the dispersion of fillers in a polymer matrix**, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.80, p.1135, (2002)

- Lozano T., Lafleur P.G, Grmela M., Vergnes B., **Modelling filler dispersion along a twin screw extruder**, International Polymer Processing, Vol.18, No.1, p.12, (2003)
- Lu Q-W., Hernandez-Hernandez M.E., Macosko C.W., **Explaining the abnormally high flow activation energy of thermoplastic polyurethanes**, Polymer, Vol.44, p. 3309, (2003)
- Manoj N.R., De P.P., **An investigation of the chemical interactions in blends of poly(vinyl chloride) and nitrile rubber during processing**, Polymer, Vol.39, No.3, p.733, (1998)
- Marin G., Menezes E., Raju V.R., Graessley W.W., **Propriétés viscoélastiques linéaires de solutions de polybutadiène en régime semi-dilué et concentré**, Rheologica Acta, Vol.19, p.462, (1980)
- Meijer H.E.H, **Material Science and Technology A comprehensive treatment**, Processing of polymers, Wiley-VCH, vol 18, (1997)
- Min K., White J.L., **Flow visualisation of the motions of elastomers and molten plastics in an internal mixer**, Rubber Chemical Technology, 58, p.1024, (1985)
- Nakijima N., **Mechanism of mixing in internal mixer and energy-based modelling**, Polymer international, Vol.41, p.23, (1996)
- Nassehi V., Freakley P.K, **Spreader blade analogy of flow past an internal mixer rotor**, Intern. Polymer Processing VI, 2, p.91, (1991)
- Nassehi V., Salemi R., **Finite element modelling of non-isothermal viscometric flows in rubber mixing**, Intern. Polymer Processing IX, 3, p.199, (1994)
- Nassehi V., Ghoreishy M.H.R., **Modeling of mixing in internal mixers with long blade tips**, Advances in Polymer Technology, Vol. 20, No.2, p.132, (2001)
- Ohlsson B., Hassander H., Törnell B., **Effect of the mixing procedure on the morphology and properties of compatibilized polypropylene/polyamide blends**, Polymer, Vol.39, No.20, p.4715, (1998)

- Olabisi O., **Handbook of thermoplastics**, Marcel Dekker Inc., New-York. Basel. Hong Kong, (1997)
- Ottino J.M., **The kinematics of mixing: stretching, chaos and transport**, Cambridge university press, Cambridge, (1989)
- Perry R.H., Chilton CH, Kirkpatrick SD, **Chemical engineer's handbook**, 4th ed., New York: McGraw-Hill, (1963)
- Reis R.A., Oliviera J.V., Nobrega R., **Diffusion coefficients in polymer-solvent systems for highly concentrated polymer solutions**, Braz. J. Chem. Eng., Vol.18, No.4, (2001)
- Rodgers P.A, **Pressure-Volume-Temperature relationships for polymeric liquids: a review of equations of state and their characteristic parameter for 56 polymers**, Journal of Applied Polymer Science, Vol.48, p.1061, (1993)
- Rwei S.P., Manas-Zloczower, Feke D.L., **Observation of carbon black agglomerate dispersion on simple shear flows**, Polymer Engineering and Science, Vol.30, No.12, p.701, (1990)
- Rwei S.P., Manas-Zloczower, Feke D.L., **Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows**, Polymer Engineering and Science, Vol.31, No.8, p.558, (1991)
- Scott C.E., Macosko W.C., **Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending**, Polymer, Vol.36, No.3, p.461, (1995)
- Scott C.E., Joung S.K., **Viscosity ratio effects in the compounding of low viscosity, immiscible fluids into polymeric matrices**, Polymer Engineering and science, Vol.36, No.12, p.1666, (1996)
- Sell H.S., McCutcheon R.J., **Banbury dispersion of high-styrene copolymer resins with rubber**, Engineering and Process Development, p.1234, (1952)

- Shih K., Tynan D. G., Denelesbek D. A., **Rheological properties of multicomponent polymer systems undergoing melting or softening during compounding**, Polym. Eng. Sci., Vol.31, No.23, p.1670, (1991)
- Sundararaj U., Dori Y., Macosko C.W., **Sheet formation in immiscible polymer blends: model experiments on initial blend morphology**, Polymer, Vol.36, No.10, p.1957, (1995)
- Sugden S., **Molecular volumes at absolute zero: II. Zero volumes and chemical composition**, J. Chem. Soc., p.1786, (1927)
- Tadmor Z., Gogos C.G., **Principles of polymer processing**, Wiley-Interscience, New-York, (1979)
- Taylor G.I., **The formation of emulsion in definable fields of flow**, Proceeding-Royal Society (London), Vol.A416, p.501, (1934)
- Teverovskiy M., Manas-Zloczower I., Elemans P., Rekers G., **Numerical simulations and experiments in a double-Couette flow geometry**, Intern. Polymer Processing, XV, p.242, (2000)
- Tonge M.P., Gilbert R.G., **Testing free volume theory for penetrant diffusion in rubbery polymers**, Polymer, Vol.42, p. 1393, (2001)
- Tongen T., **Characterization of batch mixers using numerical flow simulation**, AIChE Journal, Vol.46, No.11, p.2140, (2000)
- Trambouze T., Euzen J.P., **Les réacteurs chimiques: de la conception à la mise en œuvre**, Technip, (2002)
- Valsamis L.N., Borzenski F.J., **Wing Function Technology- A new rotor technology for the farrel Banbury mixer**, Technical meeting of the American Chemical Society, Rubber Division; Cleveland, OH; USA, (2001)
- Villadsen J., Michelsen M.L., **Solution of differential equation models by polynomial approximation**, Englewood Cliffs: Prentice- Hall, (1978)

- Villermaux J., **Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs**, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, (1995)
- Vrentas J.S., Duda J.L., **Diffusion in polymer-solvent systems –I. Reexamination of the free volume theory**, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol.15, p. 403, (1977a)
- Vrentas J.S., Duda J.L., **Diffusion in polymer-solvent systems –II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration and molecular weight**, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol.15, p. 417, (1977a)
- Vrentas J.S., Vrentas C.M., **Solvent Self-Diffusion in Rubbery Polymer-Solvent Systems**, Macromolecules, Vol 27, p.4684, (1994)
- Vrentas J.S., Vrentas C.M., **Predictive methods for self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems**, Eur. Polym. J., Vol.34, No.5/6, p. 797, (1998)
- Walia P.S., Lawton J.W., Shogren R.L., Felker F.C., **Effect of moisture level on the morphology and melt flow behaviour of thermoplastic starch/poly(hydroxyl ester ether) blends**, Polymer, Vol.41, p.8083, (2000)
- Wang W., Manas-Zloczower I., **Dispersive and distributive mixing characterization in extrusion equipment**, ANTEC Conference Proceedings, (2001)
- White J.L., Kim J.K., **Simulation of flow in compounding machinery: internal mixers and modular corotating intermeshing twin-screw extruders**, Polymer composites, Vol.9, No.5, p.368, (1988)
- White J.L., Kim J.K., **Basic studies of elastomers in internal mixers**, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 44, p.59, (1989a)
- White J.L., **Rubber Processing: Technology-Material-Principles**, Hanser Publishers, Munich- Vienne-New York (1995)

- Willemse R.C., Ramaker E.J.J, Van Dam J., Posthuma de Boer A., **Morphology development in immiscible polymer blends: initial blend morphology and phase dimension**, Polymer, Vol.40, p.6651, (1999)
- Williams, M.L., Landel R.F., Ferry J.D., **The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids**, J. Am. Chem.Soc., Vol 77, p.3701, (1955)
- Wong T.H., Manas-Zloczower I., **Two-dimensional dynamic study of the distributive mixing in an internal mixer**, Intern. Polymer Processing IX, 1, p.3, (1994)
- Yamada N., Takakura K., Inoue K., **Development of a 6-wing rotors for internal mixer**, American Chemical Society-Division of Rubber Chemistry, Numb.157, Part.4.,(2000)
- Yang L.-Y., Bigio D., Smith T.G., **Melt Blending of Linear Low-Density Polyethylene and Polystyrene in a Haake Internal Mixer. II. Morphology-Processing Relationships**, Journal of Applied Polymer Sciences, Vol 58, p.129, (1995)
- Yang H.-H., Manas-Zloczower I., **3D flow field analysis of a Banbury mixer**, International Polymer Processing VII, 3, p.195, (1992)
- Yao C-H., Manas-Zloczower I., Regalia R., Pomini L., **Distributive mixing in variable intermeshing clearance mixers: simulation and experiments**, Fall ACS Rubber Division Meeting, Cleveland, USA, paper 116 (1997)
- Zielinski J.M., Duda J.L., **Predicting polymer/solvent diffusion coefficient using free-volume theory**, AIChE Journal, Vol.38, No.3, p.405, (1992)
- Zielinski J.M., Hanley B.F., **Practical friction-based approach to modelling multicomponent diffusion**, AIChE J., Vol.45, No.1, p.1, (1999)
- Zhang X., Hendro W., Fujii M., Tominura T., Imaishi N., **Measurements of the thermal conductivity and thermal diffusivity of polymer melts with the short-hot-wire method**, International Journal of Thermophysics, Vol. 23, No.4, (2002)

- Zhu S., Chan C.M., **Transition of phase continuity induced by crosslinking and interfacial reaction during reactive processing of compatibilized PVC/SBR blends**, Polymer, Vol.39, No.26, p.7023, (1998)

Sites internet

- <http://web.utk.edu/~athas/databank/amide/nylon66/nylon66.html>
- <http://www.basf.com/businesses/chemicals/pdfs/capro.pdf>
- <http://www.unitexchemical.com/MSD/Uniplex214.htm>

RESUME

Le but de cette étude est de construire un modèle permettant de représenter le phénomène de mélange entre deux fluides de viscosités très différentes dans un mélangeur interne, typiquement un plastifiant froid et un polymère fondu chaud. Les expériences ont été menées avec deux systèmes (ϵ -caprolactone/polycarbonate et N-butylbenzenesulfonamide/polyamide 6.6) sous des conditions opératoires différentes : variation de la quantité en plastifiant, de la vitesse des rotors et de la température de consigne. Ce modèle se base sur une vision simplifiée de l'écoulement et sur trois bilans : un de matière, un d'énergie et un de quantité de mouvement. Pour le bilan de matière, nous considérons à la fois l'action mécanique des rotors en mouvement et l'aspect diffusif. Le bilan d'énergie est nécessaire car il existe une différence de température importante entre les deux composés qui se mélangent. Enfin, le bilan de quantité de mouvement permet de représenter les profils de vitesse et de simuler l'évolution du couple (qui est une grandeur expérimentale) en considérant que la viscosité dépend de la concentration en plastifiant et de la température. Une étude de sensibilité paramétrique a été menée pour mesurer l'influence des paramètres sur les grandeurs physiques modélisées. Les résultats des modélisations sont en accord avec les expériences menées.

MOTS-CLES : mélangeur interne, mélange, modélisation dynamique, polymères, phénomènes de transfert

Modelling of the mixing process in internal mixer: The case of miscible fluids having very different viscosities

ABSTRACT

The objective of this work is to build a model allowing the representation of the mixing phenomenon between two fluids having very different viscosities in an internal mixer, typically a cold plasticizer and a hot molten polymer. Experiments have been carried out through two different systems: ϵ -caprolactone with polycarbonate and polyamide 6.6 with N-butylbenzenesulfonamide, under different operating conditions. Then, we present a dynamic model based on a simplified view of the flow and on mass, energy and momentum balances. As far as the mass transfer is concerned, we consider simultaneously the mechanical action of the rotors and the diffusive process. Heat transfer has to be considered because of the important temperature difference between the two components and the viscous dissipation. Finally, a momentum balance allows us to calculate the velocity profile and the torque time evolution by considering that the viscosity is concentration and temperature dependant. A study on parametric sensibility has been done to measure the influence of parameters on physical data simulated. Simulation results will show a good agreement between the model and experiments.

KEY WORDS: internal mixer, mixing, dynamical modelling, polymers, transfer phenomena

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE : Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP) – UMR 5007 – Bat 308G ESCPE Lyon- 43 Bd du 11 Novembre 1918 – 69622 VILLEURBANNE Cedex