

Chapitre 2

Instrumentation

José A. Covas

Department of Polymer Engineering, IPC/I3N, University of Minho, Guimarães, Portugal

Le contrôle de l'extrusion réactive est souvent limité à la lecture des mesures du couple, de la pression et de la température. Bien que ces paramètres soient sensibles aux conditions opératoires (vitesse des vis, débit), ils ne caractérisent pas le système réactif en cours d'extrusion. Les **mesures en ligne** permettent d'accéder soit directement, soit indirectement, à la conversion chimique, aux caractéristiques structurales et/ou à la morphologie des systèmes réactifs, généralement en peu de temps. Ainsi, ce sont des outils qui s'avèrent utiles pour la R & D, la qualité et le contrôle des procédés et les changements d'échelle. Ce chapitre présente un aperçu de l'instrumentation disponible pour l'extrusion réactive, en mettant l'accent sur les techniques de mesure en ligne.

1. Introduction

L'extrusion réactive combine une opération d'extrusion et des réactions chimiques en une seule opération, pour polymériser des monomères, modifier des polymères, rendre compatibles des mélanges de polymères immiscibles ou synthétiser des nanoparticules in-situ dans une matrice polymère. Des extrudeuses monovis ont été utilisées pour les réactions de polymérisation dans les années 1950, mais les extrudeuses bisis sont devenues progressivement plus répandues, car elles répondent mieux aux exigences des systèmes réactifs. Des extrudeuses bisis contra-rotatives ont été utilisées pour la copolymérisation du méthacrylate de styrène-n-butyle, la polymérisation de l' ϵ -caprolactame, le greffage de l'anhydride maléique sur le polyéthylène, la polymérisation des uréthanes et la polymérisation

radicalaire des méthacrylates (Van der Goot *et al.*, 1997). Ces machines conviennent bien aux matériaux à stabilité thermique limitée, tels que certains biopolymères et polymères biodégradables. Cependant, les extrudeuses bavis co-rotatives interpénétrées sont devenues la configuration la plus utilisée pour l'extrusion réactive, grâce à leur construction modulaire (qui permet d'adapter la géométrie des vis et du fourreau aux besoins de chaque application), à leur rendement élevé et au contrôle indépendant du débit et de la vitesse des vis.

Les paramètres de réglage de l'extrudeuse bavis comprennent les températures du fourreau et de la filière, la vitesse des vis, le débit d'alimentation et la pression du vide (en cas de dévolatilisation). Le contrôle conventionnel du procédé peut détecter des changements dans les conditions globales d'écoulement et/ou dans les propriétés du matériau en cours de préparation, mais l'identification de la cause sous-jacente est souvent difficile. La caractérisation directe des matériaux est effectuée habituellement en recueillant des échantillons d'extrudat à intervalles réguliers, suivis d'essais normalisés en laboratoire. De toute évidence, cette approche est compliquée, prend du temps et peut entraîner un retard important entre la collecte de l'échantillon et le résultat du test, affectant ainsi l'efficacité du contrôle de la qualité.

Des tests en ligne, c'est-à-dire des mesures de caractéristiques du matériau pendant le procédé, effectués par des dispositifs couplés à l'extrudeuse, réalisés rapidement sans perturber l'écoulement et fournissant des données précises et fiables en temps réel, sont donc hautement souhaitables. Bien que toutes ces caractéristiques ne soient pas encore entièrement disponibles, plusieurs techniques ont été adaptées ou développées avec succès pour contrôler les opérations d'extrusion réactive. Par exemple, l'utilisation de méthodes en ligne pour déterminer les distributions de temps de séjour est maintenant relativement courante. Ce chapitre présente les principales instrumentations disponibles pour l'extrusion réactive, en se

concentrant sur les mesures en ligne. Nous présenterons les approches et les techniques et nous donnerons quelques exemples de leur utilisation.

2. Instrumentation standard d'une extrudeuse

La vitesse des vis et le débit ont un impact sur le temps de séjour moyen et le niveau des contraintes thermomécaniques développées. Le taux de cisaillement maximum (se produisant au sommet des disques malaxeurs) est donné par:

$$\dot{\gamma}_{max} = \frac{\pi DN}{60 h} \quad (1)$$

où D est le diamètre de la vis, N est la vitesse de rotation (en tr/min) et h est le jeu au-dessus du filet. Si la viscosité à la température locale est connue, la contrainte de cisaillement maximale peut être déterminée. Des **contraintes de cisaillement** élevées favorisent le mélange dispersif et sont donc obtenues à des températures basses et des vitesses de vis élevées. La **dissipation visqueuse** est proportionnelle au produit de la viscosité par le taux de cisaillement au carré et, par conséquent, augmente avec le taux de cisaillement. Les températures matière le long du fourreau sont très difficiles à mesurer avec précision. Il a été démontré que les valeurs obtenues à partir des capteurs mixtes pression/température (PT) peuvent différer jusqu'à 80°C des températures réelles, car ces dispositifs ne sont pas isolés de la paroi du fourreau et sont donc largement influencés par sa température (Carneiro *et al.*, 2000). La figure 2.1 montre l'évolution le long des vis de la température de thermoplastiques vulcanisés (TPV) éthylène/propylène/diène (EPDM) / polyéthylène haute densité (PEHD), pendant la vulcanisation dynamique avec du résol. La différence entre la température réelle (mesurée en utilisant une méthode de prélèvement, voir la section 3) et la valeur de consigne du fourreau est remarquable (Machado et Van Duin, 2005).

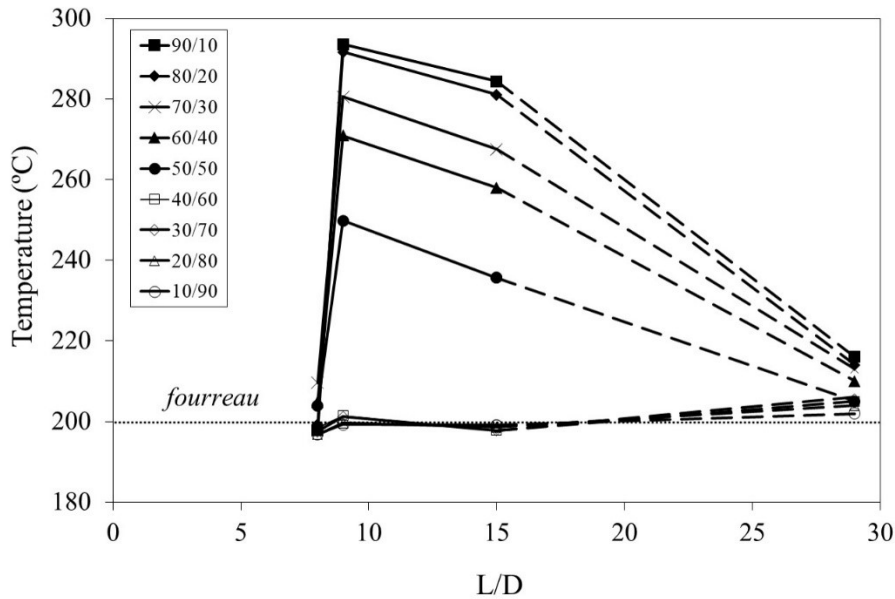


Figure 2.1.

Développement de la température le long des vis pour des TPV EPDM/PEHD de différentes compositions pendant la vulcanisation dynamique avec du résol (adapté de Machado et Van Duin, 2005).

Le couple moteur peut être utilisé pour calculer l'énergie mécanique spécifique (*EMS*), un paramètre important pour le contrôle de la qualité et l'extrapolation, qui représente la quantité d'énergie mécanique fournie par le moteur par kilogramme de matière extrudée au cours du procédé :

$$EMS = \frac{P}{Q} \frac{C}{C_{max}} \frac{N}{N_{max}} r \quad (2)$$

où P est la puissance nominale du moteur, Q le débit massique, C le couple appliqué, C_{max} le couple maximal, N la vitesse de vis, N_{max} la vitesse maximale et r le rendement de la boîte de vitesses (0,93-0,97).

En général, l'*EMS* augmente avec la vitesse de vis et diminue avec l'augmentation de la température et du débit (en raison de l'effet sur la viscosité). Jusqu'à 70-80% de l'*EMS* totale est consommée pour élever la température du polymère solide et le fondre. Berzin *et al.* (2010) ont montré des relations entre l'*EMS* et la dégradation macromoléculaire de l'amidon

et entre l'*EMS* et la viscosité de l'amidon. En règle générale, l'*EMS* est inférieure à 250 kWh/t pour le mélange réactif de polymères et pourrait atteindre 400 kWh/t pour les TPV.

3. Prélèvements le long du fourreau

Le contrôle le long des vis de l'avancement de la réaction chimique, de la morphologie, de la réponse rhéologique et des propriétés d'un système polymère réactif donné peut être important pour comprendre les mécanismes physico-chimiques sous-jacents et les paramètres influents, afin de définir les meilleurs profils de vis et/ou conditions opératoires. Cependant, cela est difficile à réaliser puisque les fourreaux des extrudeuses classiques sont des boîtes noires. Un pourcentage significatif des données expérimentales existantes a été collecté à partir d'expériences d'arrêt/démontage. Il s'agit d'interrompre l'extrusion, de refroidir le fourreau, d'enlever la filière et d'extraire les vis pour avoir accès au matériau. Cette procédure est laborieuse et prend beaucoup de temps. De plus, comme il est très difficile de solidifier rapidement le matériau dans l'extrudeuse, l'avancement de la réaction chimique et/ou la coalescence de la phase minoritaire peuvent continuer à se produire lors du retrait de la vis (Huneault *et al.*, 1996). Diverses approches alternatives ont été développées, comme utiliser un fourreau ouvrant ou un fourreau coulissant, ou verser de l'azote liquide dans les orifices d'entrée après arrêt de l'extrudeuse et prélever les échantillons par ces orifices avec des pinces, ou détourner une petite quantité de matière provenant de l'intérieur de l'extrudeuse (Machado *et al.*, 1999). La méthode idéale doit être simple, applicable pendant le fonctionnement de l'extrudeuse sans affecter les conditions d'écoulement locales, et capable de recueillir rapidement des échantillons de matériau, représentatifs à la fois des zones partiellement et entièrement remplies des vis. En outre, un point de prélèvement devrait également permettre des mesures en cours de procédé.

La figure 2.2 montre la pertinence de l'information accessible par un **prélèvement le long de l'extrudeuse**, suivi d'une caractérisation ultérieure en laboratoire. Elle se réfère au **greffage** de

l'anhydride maléique (AM) sur des polyoléfines (polyéthylène (PE), copolymère éthylène/propylène (EPM) et polypropylène (PP)) (Machado *et al.*, 2004a). Le graphique montre la variation relative des modules rhéologiques (G' et G'') le long de l'extrudeuse pour les trois polyoléfines. La réaction est très rapide, comme on peut le déduire de la forte variation de la réponse rhéologique dès la zone de fusion des polymères ($L/D \approx 10$). Cette évolution, qui est ensuite très lente le long des vis, est déterminée par le profil de décomposition du peroxyde. Le rendement final de greffage dépend de la composition en polyoléfine, probablement en raison de la compétition entre les réactions de greffage et de terminaison : lorsque la teneur en éthylène augmente du PP à l'EPM et au PE, les mécanismes chimiques passent de la β -scission (voir paragraphe 3.2 du chapitre 3) à la réticulation des chaînes polymères.

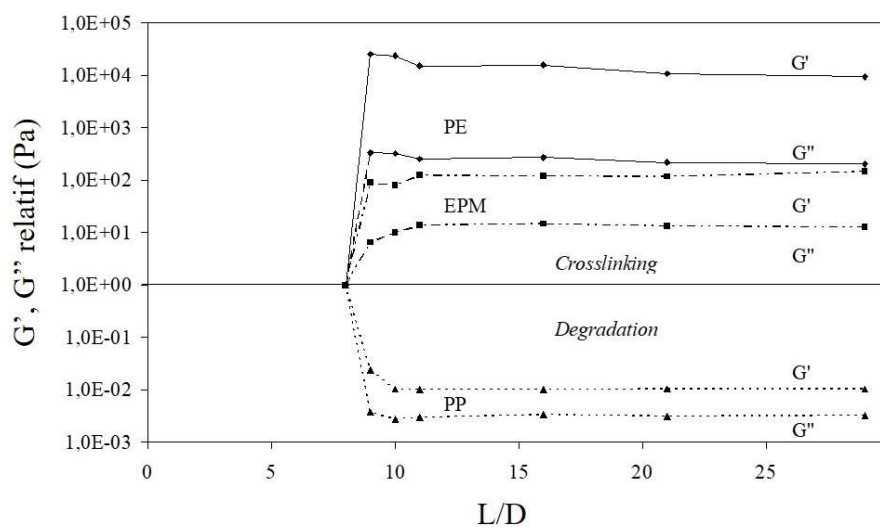


Figure 2.2

Données obtenues par échantillonnage le long de l'extrudeuse et caractérisation ultérieure en laboratoire. Evolution selon l'axe des vis des modules rhéologiques (G' et G'' , normalisés par les valeurs des matériaux de départ) de diverses polyoléfines greffées AM (PE, EPM et PP) (adapté de Machado *et al.*, 2004a).

Dans le cas de la compatibilisation réactive de mélanges polyamide/polyéthylène (PA/PE), le début et la localisation de la fusion ont été identifiés comme des paramètres critiques pour la conversion chimique et le développement de la morphologie (Yquel *et al.*, 2009). Comme on

le voit sur la figure 2.3, lors de la fusion, le polymère ayant la température de fusion la plus basse (ici, le PE) entoure les granulés de l'autre et l'interface ainsi générée favorise rapidement des taux de conversion élevés. Cependant, ceci a un effet limité sur le développement de la morphologie du mélange, car une augmentation significative de la zone interfaciale nécessite une fusion complète des deux polymères. Ainsi, une phase dispersée est créée et la formation du copolymère aide à stabiliser la taille et la forme des particules dispersées. La figure 2.3 illustre également l'influence de la vitesse de vis. Des vitesses de rotation plus élevées retardent le début de la fusion, empêchant la progression initiale de la réaction chimique. Cependant, des vitesses de vis plus élevées favorisent aussi des vitesses de fusion plus rapides, d'où de nouvelles interfaces polymère-polymère créées à un rythme plus élevé, conduisant à une nette augmentation de la conversion chimique.

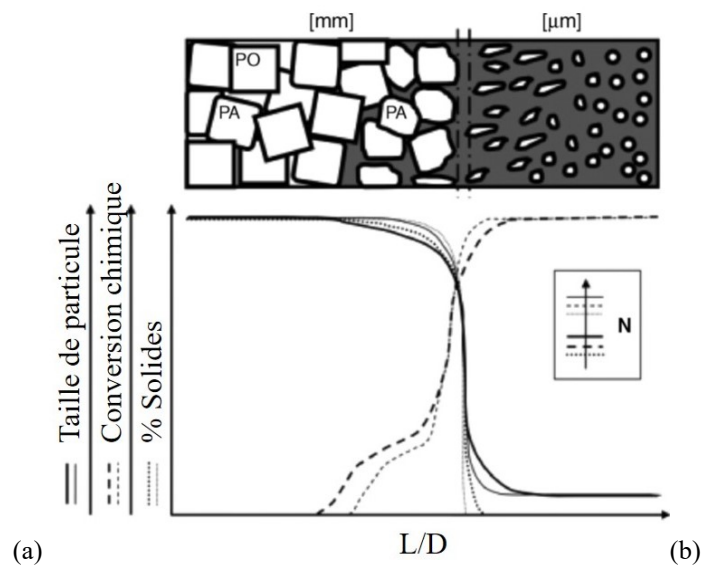


Figure 2.3

Données obtenues par échantillonnage le long de l'extrudeuse et caractérisation ultérieure en laboratoire. Représentation schématique de l'évolution des phénomènes physico-chimiques le long de l'axe de la vis lors du mélange réactif de polyamide et de polyéthylène (adapté de Yquel *et al.*, 2009).

4. Mesures en ligne

4.1. Considérations générales

L'analyse en laboratoire d'un échantillon prélevé en sortie d'extrudeuse est connue sous le nom de **mesure hors ligne**. Les mesures dites en ligne sont effectuées pendant l'extrusion, en utilisant des capteurs couplés à l'extrudeuse. Les données peuvent être obtenues directement à partir de mesures effectuées sur l'écoulement de matière fondue principal (généralement entre l'extrudeuse et la filière, ou dans la filière), ou sur un prélèvement qui a été détourné de l'écoulement principal. Après le test, le matériau détourné est mis au rebut ou est réintroduit dans le canal d'écoulement principal.

Les **mesures en ligne** offrent un accès beaucoup plus rapide aux propriétés des matériaux que les procédures hors ligne. Par conséquent, elles peuvent être utilisées pour évaluer à la fois la stabilité du procédé et la qualité du produit et sont essentielles pour un contrôle de procédé intelligent. De plus, elles peuvent contribuer à un développement plus rapide des matériaux et/ou des procédés (par exemple, le réglage fin d'une formulation ou la détermination de la meilleure fenêtre de fonctionnement), car l'effort et le temps requis pour établir les corrélations entre conversion chimique, conditions opératoires et propriétés sont plus faibles (voir Covas (2018) pour une discussion plus approfondie sur les avantages et les exigences des mesures en ligne).

Le contrôle en ligne de l'extrusion réactive est généralement réalisé par **spectroscopie optique** (ultraviolet visible (UV-vis), infrarouge (IR), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), proche infrarouge (NIR) et Raman) et **rhéométrie**. La spectroscopie fournit des informations sur la composition moléculaire ou chimique, tandis que la rhéométrie est sensible à la structure et aux caractéristiques morphologiques à diverses échelles dimensionnelles. Les deux techniques seront discutées plus en détail dans les sections suivantes.

De nombreuses autres techniques de contrôle sont utilisées, au moins pour certaines applications spécifiques, y compris d'autres méthodes de spectroscopie (par exemple, la fluorescence), la **diffusion de lumière** aux petits angles (SALS), la polarimétrie, la turbidité,

l'atténuation ultrasonore et la spectroscopie diélectrique. Grâce à l'introduction de traceurs fluorescents dans la masse fondue, la spectroscopie de fluorescence est souvent utilisée pour déterminer les distributions de temps de séjour (DTS) (Migler et Bur, 1998 ; Carneiro *et al.*, 2004 ; Barnes *et al.*, 2007). La diffusion de lumière (SALS) peut estimer la taille et la forme des gouttelettes de la phase minoritaire dans un mélange de polymères, jusqu'à l'échelle submicrométrique, mais seulement pour des fractions volumiques très faibles (Teixeira *et al.*, 2014). De même, la turbidité a été utilisée pour estimer la taille des particules et la forme de la phase dispersée dans les mélanges de polymères immiscibles, mais encore une fois des limites de taille et de concentration des particules s'appliquent (Cunha Santos *et al.*, 2014). La polarimétrie mesure en temps réel la biréfringence de l'écoulement des polymères qui, par exemple, augmente avec la masse molaire M_w (Soares *et al.*, 2011). Des techniques ultrasonores (vibrations avec une fréquence typiquement supérieure à 20 kHz) ont été employées pour contrôler la conversion chimique, la masse molaire, la densité, la viscosité, la température, l'orientation et la relaxation, la composition et la morphologie de mélanges, la DTS, l'évolution de la fusion, etc. Cependant, les capteurs commerciaux courants ne peuvent supporter que des températures allant jusqu'à 150 °C et des pressions jusqu'à 3 MPa. Par conséquent, la mise au point de ce type de mesure est relativement compliquée, avec des mesures effectuées à travers la paroi (c'est-à-dire via un tampon) et nécessitant des calculs de correction (Kotzé *et al.*, 2013). La spectroscopie diélectrique a été appliquée pour détecter les variations dans la composition des mélanges polymère/comonomère (Perusich et McBrearty, 2000) et polymère cristal liquide/polypropylène (LCP/PP) (Boersma et Van Turnhout, 1999). Le choix des techniques en ligne et des procédures expérimentales appropriées pour un procédé d'extrusion réactive donné dépend entre autres de l'objectif des données que l'on veut recueillir, du taux de détection requis, des possibilités de couplage acceptées par l'équipement de traitement et de la convivialité de son utilisation (Covas, 2018). Les installations entre

l'extrudeuse et la filière ou dans la filière elle-même sont les plus fréquentes, tandis que l'obtention de données le long du fourreau de l'extrudeuse est rarement rapportée. Les spectres produits par spectroscopie optique peuvent être corrélés avec la composition et avec des caractéristiques structurelles et morphologiques. La rhéométrie capillaire en ligne donne une courbe d'écoulement (ou beaucoup plus simplement un **indice de fluidité** (melt-index ou MFI), qui peut caractériser les réactions de polymérisation, d'extension de chaîne et de dégradation contrôlée. Des tests de cisaillement oscillatoire de faible amplitude (SAOS) sont couramment appliqués pour analyser la compatibilité in-situ des mélanges de polymères. La **viscosité élongationnelle** est sensible aux changements de tension interfaciale et est donc également pertinente pour les mélanges de polymères.

Le contrôle de qualité exige une bonne sensibilité aux changements des paramètres à surveiller et un délai modéré entre l'échantillonnage et l'obtention des données. Le **contrôle de procédé** exige des mesures et des données rapides et répétitives. Par exemple, le contrôle de la dégradation du PP par les peroxydes est appliqué en pratique en utilisant la rhéométrie capillaire en ligne. Des tentatives ont également été faites pour utiliser des techniques en ligne pour contrôler la polymérisation de l' ϵ -caprolactone (Gimenez *et al.*, 2000 ; voir paragraphe 1.3.5 du chapitre 1) et la production d'un ionomère à partir de la neutralisation d'un copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique (Broadhead *et al.*, 1996). Diverses facettes des techniques de contrôle en ligne et d'applications ont été discutées dans la bibliographie (Dealy et Broadhead, 1993 ; Cassagnau *et al.*, 2007 ; Alig *et al.*, 2010 ; Saerens *et al.*, 2014 ; Covas, 2018).

4.2. Spectroscopie optique en ligne

Le rayonnement à différentes longueurs d'onde induit divers mouvements moléculaires. L'UV-vis (300 - 1000 nm) provoque des transitions électroniques qui peuvent être utilisées pour évaluer la concentration d'une espèce particulière. La technique a été appliquée pour

surveiller la dégradation du poly(acide lactique) (PLA) induite par le procédé (Wang *et al.*, 2008). Dans la région IR (12000 - 400 cm^{-1}), la gamme MIR (4000 à 400 cm^{-1}) est liée aux vibrations moléculaires, tandis que le NIR (12 000 - 4000 cm^{-1}) inclut des bandes résultant des harmoniques fondamentales et des bandes de combinaison, liées aux atomes d'hydrogène (qui sont pertinentes pour les composés contenant des liaisons CH, OH et NH). Un changement dans l'intensité de la bande d'absorbance peut être associé à une variation de la concentration. Le MIR a été utilisé pour suivre la réaction d'un copolymère styrène-anhydride maléique avec une amine à longue chaîne alkyle (Jakisch *et al.*, 1995). Les sondes NIR commerciales peuvent fonctionner en mode transmission ou en réflectance diffuse (permettant ainsi des mesures respectivement en ligne et en dérivation). Cette technique a été adoptée pour suivre la composition de mélanges de copolymères PP/éthylène-acétate de vinyle (EVA) (Fischer *et al.*, 1997), pour déterminer la masse molaire du polyéthylène téréphtalate partiellement glycolisé (Bergmann *et al.*, 2013), pour suivre le greffage de l'anhydride maléique sur le PP (Moghaddam *et al.*, 2012), pour analyser la conversion d'un copolymère styrène/anhydride maléique (Jakisch *et al.*, 1995), pour contrôler la transestérification de l'EVA (Sasic *et al.*, 2000) et pour étudier l'estérification d'un copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH) (Barrès *et al.*, 2006). Le NIR utilise la chimiométrie (une procédure visant à développer un modèle d'étalonnage reliant les données spectrales aux paramètres de caractérisation de référence) pour extraire des spectres autant d'informations significatives et précises que possible. Cela représente à la fois le principal avantage et la principale contrainte du NIR : en principe, un seul modèle d'étalonnage pourrait fournir des informations sur les caractéristiques chimiques, physiques et morphologiques, de sorte que le NIR pourrait remplacer plusieurs autres techniques de caractérisation. En pratique, une analyse chimiométrique adéquate nécessite souvent une caractérisation expérimentale approfondie et un traitement des données (Barbas *et al.*, 2012; Siesler *et al.*,

2007). De plus, comme les spectres NIR sont sensibles à la fois aux caractéristiques chimiques et morphologiques, un changement dans la formulation du matériau ou dans la géométrie de l'extrudeuse nécessite un nouveau calibrage du modèle chimiométrique.

Les bandes d'absorbance des spectres **ATR-FTIR** peuvent être liées à la composition chimique. Puisque la technique implique une longueur de trajet qui est beaucoup plus courte que la profondeur du canal d'écoulement, un test en dérivation est nécessaire pour obtenir des données représentatives du volume. Le contrôle en dérivation a été utilisé pour suivre le **greffage** de PE avec des organosilanes (Fritz et Ultsch, 1989), mais un montage en ligne a été utilisé pour contrôler la copolymérisation du styrène et de l'**anhydride maléique** avec une alkyl-amine (Jakisch *et al.*, 1995). Cette technique a également été utilisée pour étudier des processus réactifs en amont de la filière, par exemple pour suivre la dégradation thermique du polyoxyméthylène (POM) (Rajan *et al.*, 2010) ou évaluer le rapport monomère/polymère lors de la polymérisation de l' ϵ -caprolactame (Haberstroh *et al.*, 2002).

La **spectroscopie Raman** détecte les vibrations modifiant la polarisabilité d'une molécule, ce qui permet d'analyser la structure et la conformation du squelette du polymère. Habituellement, l'intensité de la bande spectrale d'intérêt est étudiée. Cette technique a été utilisée pour contrôler le **greffage** du méthacrylate de glycidyle (GMA) sur le polyéthylène basse densité (PEBD) (Jarukumjorn et Min, 2000).

Coates *et al.* (2003) ont utilisé simultanément le MIR en dérivation, le **NIR** en transmission en ligne et le Raman en ligne pour contrôler l'extrusion monovis de mélanges PEHD/PP et ont conclu que le NIR présentait la meilleure résolution, bien qu'il soit difficile de quantifier en temps réel les changements dans les vibrations spécifiques.

4.3. Rhéométrie en ligne

La réponse rhéologique d'un polymère est sensible aux changements de masse molaire M_w , de distribution de masse molaire et du degré de branchement, ainsi qu'à la composition, à la

tension interfaciale et à la morphologie des mélanges de polymères. Une augmentation de masse molaire entraîne une augmentation de la viscosité. En SAOS, les courbes de G' et G'' en fonction de la fréquence se déplacent vers une fréquence plus faible quand M_w augmente. Le maximum de G' ou la fréquence de croisement entre G' et G'' évalue la largeur de la distribution de masse. Les branchements longs augmentent la dépendance au cisaillement des polymères linéaires et leur présence peut être estimée à partir des mesures de G' , de la première différence de contraintes normales (N_1), ou en mesurant le rhéo-durcissement en viscosité élongationnelle. Les mélanges compatibilisés sont généralement moins rhéofluidifiants que les mélanges immiscibles équivalents. La taille des nodules dispersés dans un mélange peut être estimée à partir de G' et N_1 (Van Puyvelde *et al.*, 2001). Les courbes de viscosité des mélanges compatibilisés montrent généralement deux régions de plateau, à des fréquences basses et modérées, la première provenant d'effets interfaciaux. De même, un processus de relaxation lente supplémentaire, observé en SAOS sur les mélanges physiquement et chimiquement compatibilisés, a été attribué à l'élasticité interfaciale (Van Puyvelde *et al.*, 2001).

La rhéométrie en ligne implique généralement le couplage d'une filière rhéologique à section rectangulaire à une extrudeuse. La filière doit compter au moins deux capteurs de pression affleurants le long du canal. La viscosité à l'état fondu peut être déterminée à partir des mesures de la différence de pression et du débit. N_1 peut être estimée à partir des méthodes de pression trou ou de pression de sortie, mais celles-ci nécessitent des expériences très précises qui peuvent être difficiles à réaliser dans un environnement de production industrielle (Teixeira *et al.*, 2013). Si un second canal de plus faible épaisseur est fixé en aval du premier, un écoulement convergent est créé et l'analyse bien connue développée par Cogwell (1972) (ou une méthode équivalente) peut être utilisée pour estimer la viscosité élongationnelle. La géométrie du canal facilite également l'installation de fenêtres optiques affleurantes, par

exemple pour utiliser la **diffusion de lumière** (SALS) ou la microscopie optique polarisée pour accéder à des informations structurelles et morphologiques, ou des capteurs de fluorescence UV pour mesurer la DTS. La figure 2.4 présente la viscosité, la première différence de contraintes normales N_1 et les profils de SALS en fonction du taux de cisaillement pour un mélange PS/PMMA (98/2 en poids), obtenus à partir de la **rhéométrie** en ligne (Teixeira *et al.*, 2015).

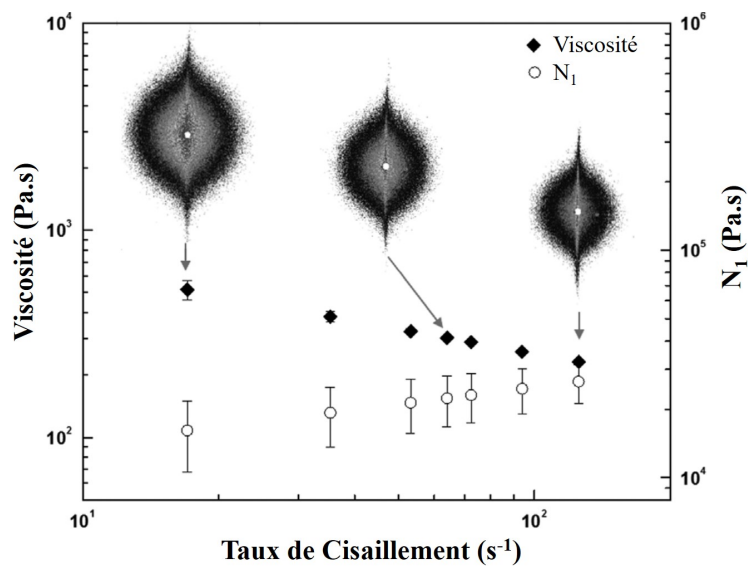


Figure 2.4

Viscosité, N_1 et clichés SALS (l'écoulement se fait dans le sens horizontal) en fonction du taux de cisaillement pour un mélange PS/PMMA (98/2 en poids) extrudé à 230 °C (adapté de Teixeira *et al.*, 2015)

Les clichés SALS présentent un ellipsoïde superposé à une bande, tous deux orientés perpendiculairement à la direction de l'écoulement, qui sont typiquement associés à la présence d'une morphologie constituée de gouttelettes allongées (ellipsoïdes) et de filaments (bandes). Le motif devient plus ellipsoïdal avec un taux de cisaillement croissant, indiquant plus d'allongement des gouttelettes le long de l'écoulement et la bande devient plus intense et plus mince.

Cependant, malgré son utilité, la **rhéométrie** en filière plate en ligne présente certaines limites importantes :

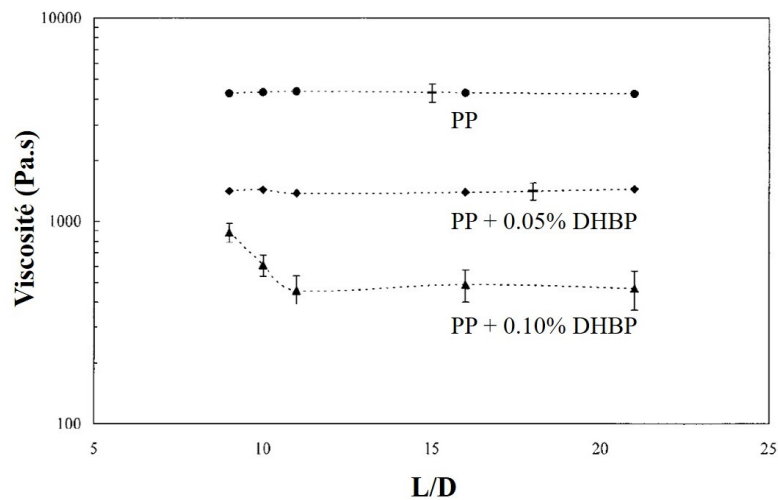
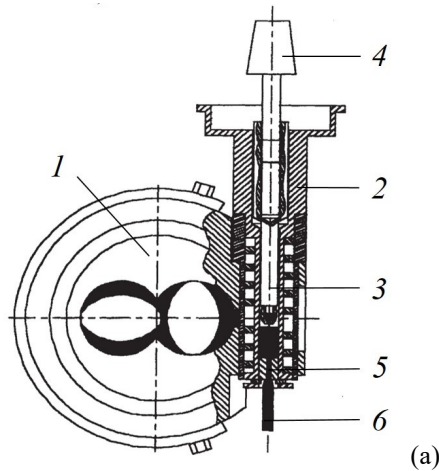
- Le couplage d'une filière plate à une extrudeuse élimine la possibilité d'extruder des produits avec d'autres sections transversales. Ainsi, ce type d'installation est essentiellement adéquat pour le travail de R & D ;
- La température réelle le long de la filière reste inconnue, non seulement en raison de la dissipation visqueuse inhérente, mais surtout en raison de l'histoire thermomécanique du matériau dans l'extrudeuse, qui ne peut pas être instantanément relaxée à l'entrée de la filière ;
- La mesure du débit d'extrusion et de la perte de charge donne un seul point de la courbe viscosité/taux de cisaillement. Pour générer une gamme de taux de cisaillement, le débit de l'extrudeuse doit être modifié, ce qui modifie l'histoire thermomécanique du matériau à l'intérieur de la machine. En retour, cela peut entraîner des changements dans la conversion chimique, l'homogénéité, la stabilité thermique et/ou la morphologie. Dans une telle situation, à chaque vitesse de cisaillement, c'est un matériau différent qui serait caractérisé.

Pour éviter ce dernier problème, plusieurs variantes de conceptions de filières plates permettant d'acquérir différents points de la courbe d'écoulement en une seule expérience ont été proposées (voir Teixeira *et al.*, 2018, pour une revue sur ce sujet). Le concept de **filière à double canal**, imaginé par Springer *et al.* (1985), revisité par Vergnes *et al.* (1993) et plus tard modifié par Teixeira *et al.* (2018), semble particulièrement intéressant. Le canal d'écoulement d'entrée comprend un capteur de pression et est divisé ensuite en deux canaux parallèles, l'un étant utilisé pour les mesures (et comprenant au moins deux capteurs de pression sur sa longueur). Deux vannes, se déplaçant verticalement, sont situées à l'entrée de chaque canal. Il est ainsi possible de changer le taux de cisaillement dans le canal de mesure, tout en maintenant constante la perte de pression totale dans la filière, en déplaçant sa vanne dans une

direction et en ajustant simultanément l'autre vanne dans le sens inverse. L'inconvénient majeur de cette technique est le gaspillage important de matériau lors des mesures.

Les rhéomètres capillaires en dérivation analysent un flux de matière préalablement dévié du canal d'écoulement principal, généralement entre l'extrudeuse et la filière. De cette manière, la masse fondue peut être conditionnée à la température d'essai requise avant la mesure. En outre, le taux de cisaillement peut être modifié indépendamment. Diverses solutions commerciales sont disponibles et utilisées en production. Leur conception, leur sophistication et leur compacité diffèrent en termes de gamme de **contraintes** et de vitesses **de cisaillement**, de temps nécessaire entre le prélèvement et la mesure, de quantité d'échantillon nécessaire, de mode de prélèvement (l'échantillon doit être représentatif du volume) et du fait que l'échantillon est mis au rebut ou retourné vers l'écoulement principal. Habituellement, une pompe à engrenages contrôle avec précision le débit dans la chambre d'essai, où la chute de pression est mesurée. De plus, ce dispositif peut être équipé jusqu'à quatre capillaires parallèles avec le même diamètre, mais des longueurs différentes, ce qui permet de faire la correction de Bagley pour les effets d'entrée, tandis que l'utilisation de différents diamètres donnerait de multiples points de la courbe de viscosité. Les **viscosités élongationnelles** peuvent être estimées à partir d'une filière orifice de longueur « nulle ». Certains systèmes peuvent également fonctionner à pression constante et déterminer le débit résultant, afin de mesurer l'**indice de fluidité** (MFI). Quelques appareils ont une géométrie de mesure interchangeable, permettant de choisir entre filières plates et capillaires. Ces derniers sont plus populaires, car ils sont plus faciles à nettoyer, offrent une plage de mesure plus large sous des pressions modérées et sont plus appropriés pour déterminer le MFI.

Les mesures de **rhéométrie** capillaire en ligne le long de l'extrudeuse sont plus rares. Covas *et al.* (2000) ont construit un dispositif qui peut être fixé à un fourreau d'extrudeuse modifié (figure 2.5a), contenant un canal reliant la paroi interne du fourreau au réservoir du rhéomètre.



(b)

Figure 2.5

Rhéométrie capillaire en ligne. a) rhéomètre couplé au fourreau modifié d'une extrudeuse (1), constitué d'un corps (2), d'un piston (3) fixé par un couplage (4) à une tête de rhéomètre rotatif commercial et une filière capillaire interchangeable (5) ; la rotation de (2) permet d'échantillonner du matériau provenant de l'extrudeuse ; lors de la rotation de l'accouplement (4), le vérin (3) se déplace verticalement et extrude à travers la filière (5) le matériau (6) prélevé dans l'extrudeuse ; b) Effet de la concentration en peroxyde (DHBP, Trigonox 101 d'Akzo Nobel) sur la viscosité du PP le long de l'extrudeuse (adapté de Machado *et al.*, 2004b)

L'instrument comprend la tête de mesure d'un rhéomètre rotatif commercial, un corps chauffé, une filière interchangeable et un piston mobile. Le mouvement de rotation de l'arbre du rhéomètre est converti en un mouvement de vérin vertical linéaire, tandis que le couple est enregistré et utilisé pour déterminer la contrainte de cisaillement apparente à la paroi. Ce prototype a été utilisé pour suivre l'influence de la concentration en peroxyde sur la viscosité

du PP le long de l'axe de l'extrudeuse (Machado *et al.*, 2004b) (figure 2.5b). Comme prévu, plus la concentration en peroxyde est élevée, plus la viscosité est faible, en raison de la β -scission des chaînes de PP. La réaction est extrêmement rapide, la majeure partie de la dégradation se produisant dans le premier bloc d'éléments malaxeurs.

Bien que la rhéométrie oscillatoire soit une technique pratique pour caractériser les systèmes multiphasiques, car elle préserve la morphologie du matériau en raison des petites déformations impliquées (contrairement à la rhéométrie capillaire), des mesures en ligne ont rarement été faites lors de l'extrusion réactive. Des appareils commerciaux sont disponibles, mais soit leur fenêtre opérationnelle est inadaptée aux valeurs de température/viscosité pratiques, soit ils nécessitent encore des améliorations dans leur conception. La figure 2.6a présente le concept d'un rhéomètre rotatif en ligne, avec les capacités de détection et les modes de test d'un instrument de laboratoire conventionnel, pouvant être couplé à un fourreau d'extrudeuse modifié (Covas *et al.*, 2008 ; Mould *et al.*, 2011). Un logiciel et des solutions spécifiques contrôlent la position du plan inférieur, le positionnement du matériau échantillonné et le déplacement vertical d'une bague de nettoyage de la surface externe du disque. Une tête de rhéomètre rotatif commercial exécute alors les mesures. La figure 2.6b représente l'évolution de G' et G'' le long de l'extrudeuse pour un PLA et le même PLA avec un allongeur de chaîne (CE). Comme prévu, les modules rhéologiques pour le PLA + CE sont plus grands que ceux pour le PLA. La réaction a eu lieu très rapidement en amont, lors de la fusion. Plus en aval, une légère diminution des modules est systématiquement observée, probablement causée par la dégradation thermique.

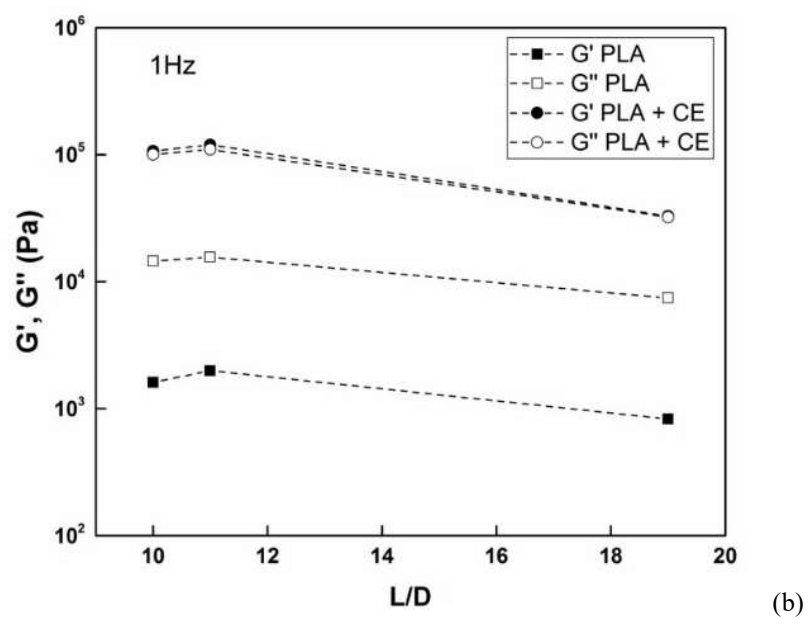
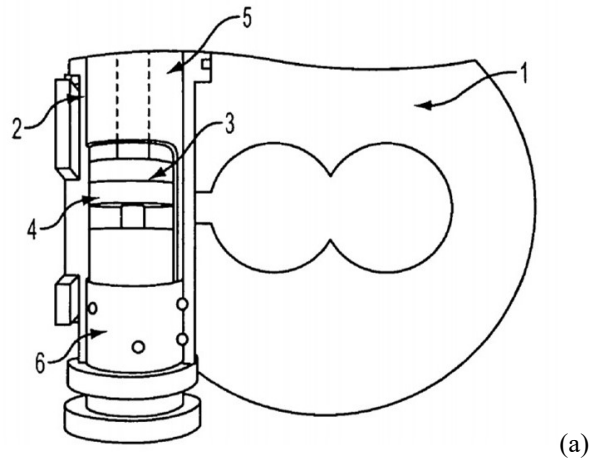


Figure 2.6
 Rhéométrie rotationnelle/oscillatoire en ligne. a) rhéomètre couplé au fourreau modifié d'une extrudeuse (1), constitué d'un corps (2), d'une bague de nettoyage (5), d'un support inférieur (6) et de plans parallèles supérieurs (3) et inférieurs (4) ; la rotation de (2) permet d'échantillonner du matériau provenant de l'extrudeuse ; le plan supérieur (3) tourne/oscille par couplage avec la tête d'un rhéomètre commercial; b) évolution de G' et G'' le long de l'extrudeuse pour un PLA et un PLA avec allongeur de chaîne (CE)

5. Conclusion

Les deux dernières décennies ont vu des développements significatifs dans les techniques de contrôle en cours d'extrusion. Non seulement la variété des techniques expérimentales s'est élargie, mais le rapport signal sur bruit, la précision, le délai entre l'échantillonnage et

l'obtention du résultat, la reproductibilité, la robustesse et la fenêtre de travail (à savoir pression et température maximales) ont été largement améliorés. Par conséquent, l'utilisation de ces techniques, à la fois par les universités et l'industrie, pour soutenir l'activité de R & D, le contrôle de la qualité et, progressivement, le contrôle des procédés, devrait augmenter considérablement dans les années qui viennent.

Remerciements

L'auteur remercie ses collègues de l'Institut des Polymères et des Composites de l'Université du Minho pour le travail collaboratif qui a permis d'atteindre de nombreux résultats présentés dans ce chapitre. L'auteur remercie aussi Bruno Vergnes pour l'excellente traduction en français du texte original.

Références bibliographiques

- Alig I, Steinhoff B, Lellinger D (2010). Monitoring of polymer melt processing, *Measur Sci Technol*, **21** : 062001.
- Barbas JM, Machado AV, Covas JA (2012). In-line Near-Infrared Spectroscopy: a tool to monitor the preparation of polymer-clay nanocomposites in extruders, *J Appl Polym Sci*, **127** : 4899-4909.
- Barnes SE, Sibley MG, Edwards HGM, Coates PD (2007). Process monitoring of polymer melts using in-line spectroscopy, *Trans Inst Measur Control*, **29** : 453-465.
- Barres C, Bounor-Legaré V, Mélis F, Michel A (2006). In-line near infrared monitoring of esterification of a molten ethylene-vinyl alcohol copolymer in a twin screw extruder, *Polym Eng Sci*, **46** : 1613-1624.
- Bergmann B, Becker W, Diemert J, Elsner P (2013). On-line monitoring of molecular weight using NIR spectroscopy in reactive extrusion process, *Macromol Symp*, **333** : 138-141.

- Berzin F, Tara A, Tighzert L, Vergnes B (2010). Importance of coupling between specific energy and viscosity in the modeling of twin screw extrusion of starchy products, *Polym Eng Sci*, **50** : 1758-1766.
- Boersma A, van Turnhout J (1999). Dielectric on-line spectroscopy during extrusion of polymer blends, *Polymer*, **40** : 5023-5033.
- Broadhead TO, Patterson WI, Dealy J M (1996). Closed loop viscosity control of reactive extrusion with an in-line rheometer, *Polym Eng Sci*, **36** : 2840-2851.
- Carneiro OS, Covas JA, Vergnes B (2000). Experimental and theoretical study of twin screw extrusion of polypropylene, *J Appl Polym Sci*, **78** :1419-1430.
- Carneiro OS, Covas JA, Ferreira JA, Cerqueira MF (2004). On-line monitoring of the residence time distribution along a kneading block of a twin-screw extruder, *Polym Test*, **23** : 925-937.
- Cassagnau P, Bounor-Legaré V, Fenouillot F (2007). Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects, *Intern Polym Proc*, **22** : 218-258.
- Coates PD, Barnes SE, Sibley MG, Brown EC, Edwards HGM, Scowen IJ (2003). In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion, *Polymer*, **44** : 5937-5949.
- Cogswell FN (1972). Converging flow of polymer melts in extrusion dies, *Polym Eng Sci*, **12** : 64-73.
- Covas JA, Nóbrega JM, Maia JM (2000). Rheological measurements along an extruder with an on-line capillary rheometer, *Polym Test*, **19** : 165-176.
- Covas JA, Maia JM, Machado AV, Costa P (2008). On-line rotational rheometry for extrusion and compounding operations, *J Non-Newt Fluid Mech*, **148** : 88-96.

- Covas JA (2018). In-process measurements for reactive extrusion monitoring and control, in Beyer G et Hopmann C (eds.) *Reactive Extrusion: Principles and Applications*, Wiley-VCH, pp. 101-132.
- Cunha Santos AM, Cáceres CA, Calixto LS, Zborowski L, Canevarolo SV (2014). In-line optical techniques to characterize the polymer extrusion, *Polym Eng Sci*, 54 : 386-395.
- Dealy JM, Broadhead TO (1993). Process rheometers for molten plastics: A survey of existing technology, *Polym Eng Sci*, 33 : 1513-1523.
- Fischer D, Bayer T, Eichhorn KJ, Otto M (1997). In-line process monitoring on polymer melts by NIR-spectroscopy, *J Analyt Chem*, **359** : 74-77.
- Fritz HG, Ultsch S (1989). Sensorentwicklung und Automatisierungstendenzen bei der Kunststoffaufbereitung, *Kunstst*, **79** : 785-790.
- Gimenez J, Boudris M, Cassagnau P, Michel A (2000). Control of bulk ϵ -caprolactone polymerization in a twin screw extruder, *Polym Reac Eng*, 8 : 135-157.
- Haberstroh E, Jakisch L, Henuge E, Schwarz P (2002). Real-time monitoring of reactive extrusion processes by means of in-line infrared spectroscopy and infrared temperature measurement, *Macromol Mat Eng*, **287** : 203-208.
- Huneault MA, Champagne MF, Luciani A (1996). Polymer blend mixing and dispersion in the kneading section of a twin-screw extruder, *Polym Eng Sci*, **36** : 1694-1706.
- Jakisch L, Fischer D, Stephan M, Eichhorn KJ (1995). In-line-analytik von polymerreaktionen, *Kunstst*, **85** : 1338-1344.
- Jarukumjorn K, Min K (2000). On-line monitoring of free radical grafting in a model twin screw extruder, *SPE ANTEC Tech Papers*, 2064-2067.
- Kotzé R, Wiklund J, Haldenwang R (2013) Optimisation of Pulsed Ultrasonic Velocimetry system and transducer technology for industrial applications, *Ultrasonics*, **53** : 459-469.

- Machado AV, Covas JA, van Duin M (1999). Evolution of morphology and of chemical conversion along the screw in a corotating twin screw extruder, *J Appl Polym Sci*, **71** : 135-141.
- Machado AV, Covas JA, van Duin M (2004a). A study of grafting reactions during processing of polyolefins, *Adv Polym Tech*, **23** : 196-204.
- Machado AV, Maia JM, Canevarolo SV, Covas JA (2004b). Evolution of peroxide-induced thermomechanical degradation of polypropylene along the extruder, *J Appl Polym Sci*, **91** : 2711-2720.
- Machado AV, van Duin M (2005). Dynamic vulcanisation of EPDM/PE-based thermoplastic vulcanisates studied along the extruder axis, *Polymer*, **46** : 6575–6586.
- Migler KB, Bur AJ (1998). Fluorescence based measurement of temperature profiles during polymer processing, *Polym Eng Sci*, **38** : 213-221.
- Moghaddam L, Rintoul L, Halley PJ, George GA, Fredericks PM (2012). In-situ monitoring by fibre-optic NIR spectroscopy and rheometry of maleic anhydride grafting to polypropylene in a laboratory scale reactive extruder, *Polym Test*, **31** : 155-163.
- Mould S, Barbas JM, Machado AV, Nóbrega JM, Covas JA (2011). Measuring the rheological properties of polymer melts with on-line rotational rheometry, *Polym Test*, **30** : 602-610.
- Perusich S, McBrearty M (2000). Dielectric spectroscopy for polymer melt composition measurements, *Polym Eng Sci*, **40** : 214-226.
- Rajan VV, Waber R, Wieser J (2010). Online monitoring of the thermal degradation of POM during melt extrusion, *J Appl Polym Sci*, **115** : 2394-2401.
- Saerens L, Vervaet C, Remon JP, De Beer T (2014). Process monitoring and visualization solutions for hot-melt extrusion: a review, *J Pharm Pharmacol*, **66** : 180-203.

- Sasic S, Kita Y, Furukawa T, Watari M, Siesler HW, Ozaki Y (2000). Monitoring the melt-extrusion transesterification of ethylene-vinylacetate copolymer by self-modeling curve resolution analysis of on-line near-infrared spectra, *Analyst*, **125** : 2315-2321.
- Siesler HW, Ozaki Y, Kawata S, Heise HM (2007). Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications, Wiley-VCH.
- Soares K, Cunha Santos AM, Canevarolo SV (2011). In-line rheo-polarimetry: A method to measure in real time the flow birefringence during polymer extrusion, *Polym Test*, **30** : 848-855.
- Springer PW, Brodkey RS, Lynn RE (1985). Development of an extrusion rheometer suitable for on-line rheological measurements, *Polym Eng Sci*, **15** : 583–587.
- Teixeira PF, Hilliou L, Covas JA, Maia JM (2013). Assessing the practical utility of the hole-pressure method for the in-line rheological characterization of polymer melts, *Rheol Acta*, **52** : 661-672.
- Teixeira PF, Covas JA, Maia JM, Hilliou L (2014). In-line particle size assessment of polymer suspensions during processing, *Polym Test*, **37** : 68-77.
- Teixeira PF, Maia JM, Covas JA, Hilliou L (2015). A small-scale experimental extrusion set-up for exploring relationships between process-induced structures and characteristics of multiphase polymer systems, *Macromol Mat Eng*, **300** : 1278–1289.
- Teixeira PF, Ferrás LL, Hilliou L, Covas JA (2018). A new double-slit rheometrical die for in-process characterization and extrusion of thermo-mechanically sensitive polymer systems, *Polym Test*, **66** : 137-145.
- Van der Goot AJ, Hettema R, Jansen LPBM (1997). The working domain in reactive extrusion. Part I: The effect of the polymer melt viscosity, *Polym Eng Sci*, **37** : 511-518.
- Van Puyvelde P, Velankar S, Moldenaers P (2001). Rheology and morphology of compatibilized polymer blends, *Current Opin Colloid Interf Sci*, **6** : 457-463.

- Vergnes B, Della Valle G, Tayeb J (1993). A specific slit die rheometer for extruded starchy products. Design, validation and application to maize starch, *Rheol Acta*, **3** : 465–476.
- Wang Y, Steinhoff B, Brinkmann C, Alig I (2008). In-line monitoring of the thermal degradation of poly(L-lactic acid) during melt extrusion by UV-vis spectroscopy, *Polymer*, **49** : 1257-1265.
- Yquel V, Machado AV, Covas JA, Flat JJ (2009). The contribution of the melting stage to the evolution of morphology and chemical conversion of immiscible PA/PE blends in twin screw extruder, *J Appl Polym Sci*, **114** : 1768-1776.