



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

15000 79198

951 N 12 0 31

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

THESE

[M] 1995 HOPPE, S.

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INPL
Spécialité : Génie des Procédés

par
Sandrine HOPPE
Ingénieur ENSIC

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Sujet :

**CONTRIBUTION À L'ETUDE DE DEUX PROCÉDES
D'ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES
PRESENTANT DES PROPRIETES D'ABSORPTION AUX
ONDES HYPERFREQUENCES**

Soutenue publiquement devant la commission d'examen le 1 février 1995

Jury

Président : M. J. Villermaux

Rapporteurs : M. F. Henry

M. A. Michel

Examineurs: M. J.L. Greffe

M. A. Petit

M. F. Pla

Sommaire

RESUME - ABSTRACT

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : Les matériaux composites absorbants : approche bibliographique p.1

CHAPITRE 2 : Equipements et techniques expérimentales p.27

PREMIERE PARTIE

Etude du mélange par extrusion

CHAPITRE 3 : Analyse de l'hydrodynamique de l'extrudeuse p.59

CHAPITRE 4 : Etude du mélange de particules de noir de carbone et d'un polymère au cours du procédé d'extrusion p.95

DEUXIEME PARTIE

Etude du procédé d'encapsulation

CHAPITRE 5 : Etude d'un procédé d'encapsulation de particules de noir de carbone par copolymérisation en suspension p.134

TROISIEME PARTIE

Etude des propriétés électromagnétiques des matériaux élaborés par extrusion et encapsulation

CHAPITRE 6 : Etude des propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences des matériaux chargés en noir de carbone p.172

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES p.211

NOMENCLATURE p.215

BIBLIOGRAPHIE p.219

ANNEXES p.230

Résumé

L'objet de cette thèse est l'étude de procédés d'élaboration de matériaux composites présentant des propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences. Ces matériaux sont constitués d'une matrice polymère au sein de laquelle sont dispersées des particules conductrices. Leurs propriétés d'absorption sont fonction de la fraction volumique, de la taille, de la forme et de la répartition spatiale des inclusions. Cette répartition, qui dépend elle-même essentiellement des conditions expérimentales d'élaboration de ces matériaux, est le paramètre déterminant de la qualité de la réponse électromagnétique. Deux procédés d'élaboration ont fait l'objet d'une analyse approfondie :

- le malaxage par extrusion d'un polymère thermoplastique industriel (polystyrène choc) et de particules de noir de carbone,
- l'encapsulation de particules de noir de carbone au cours de deux polymérisations radicalaires conduites en suspension (homopolymérisation du styrène et copolymérisation du styrène et du méthacrylate de n-butyle).

Dans une première partie, la modélisation du mélange des deux constituants dans l'extrudeuse est effectuée. Elle repose sur une approche systémique utilisant le couplage entre, d'une part, un modèle d'écoulement du polymère fondu, dans l'extrudeuse, en l'absence de noir de carbone, et, d'autre part, un modèle de dispersion des particules de noir de carbone qui postule une fragmentation des granules de poudre en agglomérats, suivie d'une érosion graduelle de ceux-ci.

La deuxième partie concerne la mise au point et l'optimisation des principaux paramètres du procédé d'encapsulation des particules de noir de carbone dans des billes de polymère.

L'observation par microscopie optique et électronique à transmission, couplée à l'analyse quantitative d'images, s'est avérée être une méthode précieuse pour caractériser soigneusement le mélange à travers la nature (agglomérats ou agrégats) et la répartition spatiale du noir de carbone. La détermination des caractéristiques électromagnétiques des matériaux permet enfin de juger la qualité du mélange vis-à-vis de la propriété recherchée d'absorption aux ondes hyperfréquences .

Abstract

This study deals with the design of composite materials having absorbent properties at ultra high frequency waves. These materials are made of conductive particles dispersed in a polymer matrix. Their absorbent properties depend on the volumic fraction, the size, the shape and the spatial distribution of the inclusions. This distribution, which depends on the experimental process conditions is a key parameter for the electromagnetic respons. Two process are analysed :

- kneading by extrusion of a thermoplastic polymer matrix and carbon black particles,
- encapsulation of carbon black particles during two radical suspension polymerisation (homopolymerisation of styrene and copolymerisation of styrene and butyl methacrylate

In a first part, the modelling of the mixing of the two components in the extruder is based on a systemic approach using the coupling between, on the one hand, a model of the melt polymer flow in the absence of carbon black and, on the other hand, a dispersion model of the carbon black particles, which postulates the breakage of the powder pellets and its transformation in agglomerates following by their gradual erosion.

The second part deals with the development and the optimisation of the main parameters of the encapsulation process of carbon black particles in polymer beads.

The observation by optical and transmission electron microscopy, coupled with quantitative image analysis, is a convenient method for the characterisation of the nature (agglomerates or aggregates) and the spatial distribution of the carbon black particles. The determination of electromagnetic characteristics allowed to evaluate the mixing quality towards the absorbent properties.

INTRODUCTION

De nos jours, la science des matériaux connaît un essor très important, notamment dans le domaine des composites, qui allient la légèreté d'une matrice organique aux propriétés spécifiques des charges incorporées. Suivant la nature, la forme et l'organisation des inclusions et de la matrice, on peut obtenir des produits très divers utilisés dans des domaines aussi variés que la construction automobile, l'aéronautique ou l'industrie du sport, etc... La conception et la modélisation de ces matériaux en vue d'une application particulière nécessitent l'établissement des relations entre les propriétés, la structure et les procédés d'élaboration et requièrent une forte synergie entre la science des matériaux et le génie des procédés. Dans ce cadre, l'étude entreprise porte sur l'élaboration de composites présentant des propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences et utilisés dans le domaine de la discrétion radar. Ces composites sont constitués de particules conductrices dispersées au sein d'une matrice polymère. Les connaissances actuelles sur ces matériaux montrent que leurs propriétés électromagnétiques dépendent :

- de la permittivité propre de chaque constituant,
- de la forme, la taille et l'orientation des inclusions,
- de la répartition spatiale des inclusions dans la matrice.

Ce dernier facteur, particulièrement déterminant pour la réponse électromagnétique des matériaux, est encore mal maîtrisé car la dispersion de la charge dans la matrice polymère est généralement délicate à contrôler. Les recherches développées dans ce travail visent donc une meilleure connaissance des différents processus mis en jeu lors du mélange des deux constituants, en vue de parvenir à la réalisation de matériaux à morphologie et propriétés bien contrôlées.

Dans le cadre de notre étude, deux procédés d'élaboration ont été sélectionnés :

- le malaxage par extrusion d'un polymère thermoplastique industriel (polystyrène choc) et de particules de noir de carbone,
- l'encapsulation de particules de noir de carbone au cours de deux polymérisations radicalaires conduites en suspension (homopolymérisation du styrène et copolymérisation du styrène et du méthacrylate de butyle).

Pour les deux procédés, le mélange des particules de noir de carbone avec le polymère ou le(s) monomère(s) correspond à deux opérations simultanées visant, d'une

part, la réduction de la taille des particules et, d'autre part, leur répartition spatiale homogène dans la matrice. Son étude repose sur :

- l'analyse qualitative et quantitative de la dispersion des particules de noir de carbone au sein des matériaux obtenus,
- la connaissance des contraintes exercées sur les particules lors du mélange avec le polymère ou le(s) monomère(s).

Ce mémoire est composé de deux chapitres introductifs, suivis de trois parties.

Dans un premier chapitre bibliographique, les caractéristiques structurales et les propriétés physiques des noirs de carbone et des polymères utilisés comme matrice sont tout d'abord rappelées. Le point est ensuite fait sur les connaissances actuelles des mécanismes de mélange d'un polymère ou d'un monomère et de particules solides. Enfin, les propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences des matériaux composites sont précisées.

Les équipements utilisés pour les procédés d'extrusion et d'encapsulation ainsi que les techniques expérimentales employées sont décrites dans le second chapitre.

La première partie, correspondant aux chapitres 3 et 4, est consacrée à l'étude du mélange, dans une extrudeuse, de particules de noir de carbone et d'un polymère fondu. L'écoulement du polymère seul puis le mélange de celui-ci avec la poudre de noir de carbone sont analysés. L'objectif est de parvenir à quantifier l'influence des paramètres opératoires d'extrusion sur la dispersion de la charge dans la matrice.

La seconde partie concerne l'étude du procédé d'encapsulation. Une analyse complète de la copolymérisation en suspension en présence de particules de noir de carbone est réalisée afin d'établir les conditions opératoires optimales pour la mise en oeuvre du procédé.

La troisième partie vise à établir des corrélations entre l'état de dispersion des particules de noir de carbone dans la matrice et les propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences des matériaux obtenus par les deux procédés précédents.

Une conclusion générale reprend les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et souligne les perspectives pour les recherches à venir.

CHAPITRE I

Les matériaux composites absorbants approche bibliographique

I. LES CONSTITUANTS DU MATERIAU	1
I.1. Les charges : les noirs de carbone	1
I.1.1. Procédés de fabrication.....	2
I.1.2. Structure des noirs de carbone	3
I.1.2.1 Structure interne	3
I.1.2.2 Morphologie	4
I.1.2.3 Structure primaire ou agrégats	5
I.1.2.4 Structure secondaire ou agglomérats.....	6
I.1.3. Résistivité électrique des noirs de carbone.....	7
I.2. Les matrices polymères	8
I.2.1. Les polymères thermoplastiques	8
I.2.2. Les polymères thermodurcissables	8
II. LES PROCEDES.....	9
II.1. Le mélange.....	9
II.1.1. Les équipements.....	10
II.1.1.1 Les ultrahomogénéiseurs	10
II.1.1.2 Les mélangeurs à cylindres.....	10
II.1.1.3 Les mélangeurs internes	10
II.1.1.4 Les extrudeuses.....	10
II.1.2. L'analyse du mélange.....	11
II.1.2.1 Le mélange dispersif	11
II.1.2.2 Le mélange distributif.....	11
II.2. La mise en forme	12
II.2.1. Le moulage par compression	12
II.2.2. Le moulage par transfert et par injection.....	12
III. LES PROPRIETES	13
III.1. Introduction.....	13
III.2. Permittivité, indice de perte et furtivité	14
III.2.1. Permittivité.....	14
III.2.2. Indice de perte	17
III.2.3. Furtivité	17

III.3. Evolution de la permittivité des matériaux composites.....	19
III.3.1. Expression de la permittivité d'un matériau composite.....	19
III.3.2. Influence de la concentration en noir de carbone.....	19
III.3.2.1 Percolation de la conductivité en courant continu.....	20
III.3.2.2 Percolation de la permittivité dans le domaine des ondes hyperfréquences	20
III.3.3. Influence de la structure	21
III.3.3.1 Influence de la forme et de la taille des particules.....	22
III.3.3.2 Influence de la répartition spatiale	24
IV. CONCLUSION	26

Les matériaux composites à la base de notre étude sont constitués d'une matrice polymère au sein de laquelle sont dispersées des particules de noir de carbone. Dans la première partie de ce chapitre, nous ferons le point sur l'état actuel des connaissances relatives à ces deux composants en insistant notamment sur la complexité de la structure du noir de carbone. Dans une deuxième partie, nous rappellerons les différents procédés d'élaboration des matériaux composites chargés. L'accent sera porté plus particulièrement sur l'étape de mélange, déterminante pour la qualité finale de la dispersion de la charge. Une dernière partie sera consacrée à la présentation des propriétés électromagnétiques des matériaux et aux différents facteurs d'influence.

I. LES CONSTITUANTS DU MATERIAU

Les matériaux, qui font l'objet de notre étude, appartiennent à la famille des matériaux composites : ils sont constitués d'un liant homogène formant la phase continue, le polymère, et d'une charge formant la phase discontinue. La charge assure les propriétés électriques et magnétiques du matériau, tandis que le liant assure la transmission des contraintes mécaniques entre les charges et contribue à donner au matériau d'autres propriétés requises, mécaniques, thermiques, etc...

I.1 Les charges : les noirs de carbone

Les charges classiquement utilisées pour l'élaboration des matériaux composites furtifs peuvent être classées en deux groupes (Boileau J. et Bibault E., 1991) :

- les ferrites, dont l'un des principaux inconvénients est une densité élevée, ce qui est rédhibitoire pour certaines applications où la légèreté des pièces est essentielle,
- les noirs de carbone, existant sous forme de nombreuses variétés, qui diffèrent l'une de l'autre par la surface spécifique, la taille et la forme des particules, ainsi que les traitements de surface subis. Leur efficacité peut alors varier dans de très grandes proportions.

Au cours de notre recherche, l'étude s'est portée uniquement sur les matériaux chargés en noir de carbone.

Un noir de carbone est le produit de la combustion incomplète ou de la décomposition thermique de composés organiques à l'état solide (goudron de houille), liquide (résidus pétroliers lourds) ou gazeux (gaz naturel ou acétylène). Il se présente sous forme de particules souvent sphériques, de diamètres variables mais toujours inférieurs au micromètre. Ces particules sont essentiellement constituées de carbone. Selon le procédé de fabrication, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, ...) peuvent être présents en quantités très faibles.

La société américaine Cabot et la société allemande Degussa (Ballard M., 1990) sont, à l'heure actuelle, les deux leaders mondiaux sur le marché de la production de noir de carbone. La production annuelle mondiale est actuellement d'environ quatre millions de tonnes.

I.1.1 Procédés de fabrication

(Johnson P.H. et Eberline C.R., 1978 ; Dannenberg E.M. et col., 1976; Vohler O et col. 1986)

Les procédés de fabrication des noirs de carbone peuvent être classés en deux catégories : les méthodes d'oxydation thermique (combustion incomplète) et celles de craquage thermique (décomposition thermique). Le tableau I.1 récapitule les caractéristiques des principaux procédés. Quelle que soit la méthode utilisée, il s'agit de fournir une énergie suffisante pour rompre les molécules en fragments dont la recombinaison conduit à la formation de fines particules lors de l'arrêt de la réaction par refroidissement brutal. Les températures de combustion varient, selon les procédés, de 1200° C à 1600 °C. Le noir est produit sous la forme d'une poudre de densité apparente très faible (inférieure de 0,1) difficile à manipuler. Il est nécessaire de la densifier par un traitement mécanique approprié. C'est sous cette forme densifiée que les noirs commerciaux se présentent généralement.

Mécanismes réactionnel	Procédés	Remarques
Oxydation thermique	procédé au tunnel (ou "channel process")	combustion de méthane diamètre des particules produites : de 10 à 30 nm procédé le plus ancien
	procédé au four (ou "furnace process")	combustion d'hydrocarbure gazeux ou liquide diamètre des particules produites : de 18 à 85 nm procédé actuellement le plus utilisé
	procédé à la lampe (ou "lamp process")	combustion incomplète d'huiles aromatiques diamètre des particules produites : de 100 à 200 nm
Craquage thermique	procédé au gaz naturel	décomposition de méthane vers 1300 °C permet d'obtenir des particules de grands diamètres : 120 à 500 nm
	procédé à l'acétylène	décomposition de l'acétylène vers 800°C noir de carbone très utilisé pour les applications électriques

Tableau I.1 : Procédés d'élaboration des noirs de carbone.

I.1.2 Structure des noirs de carbone

Le mot de structure, largement utilisé dans la littérature concernant les noirs de carbone et les matériaux dans lesquels ils entrent, prête souvent à confusion car il peut recouvrir plusieurs niveaux de description. Il est donc important de préciser ici le vocabulaire que nous emploierons par la suite.

Au niveau microscopique, ce terme concerne l'organisation des atomes de carbone et la description de la microcristallinité : d'une façon plus précise, nous utiliserons ici le terme de structure interne du noir.

A l'échelle de la particule, il s'agit de la forme de celle-ci et de la description des agrégats de particules se formant lors de la fabrication de la particule. Nous parlerons respectivement de morphologie de la particule élémentaire et de structure primaire.

Enfin, lorsque le noir est introduit dans une matrice polymère, les particules ou les agrégats de particules se retrouvent associés dans des ensembles plus importants, appelés suivant les auteurs, agglomérats (Drakopoulou A. et col., 1991), amas (Endo M. et col., 1989) ou encore chaînes de particules (Chung K.T et col., 1983). Nous emploierons alors le terme de structure secondaire pour désigner ce type d'organisation.

Dans les paragraphes suivants, nous rappellerons successivement les résultats relatifs à ces différents types de structure.

I.1.2.1 *Structure interne*

La structure interne des particules de noir de carbone est à présent bien connue grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X (Edwards I.A.S., 1989) et de la microscopie à effet tunnel (Donnet J.B. et Custodero E., 1992). Les noirs de carbone sont des solides mal cristallisés. Leur structure est donc caractérisée par l'absence d'ordre à longue distance. Cependant, ils présentent un ordre à courte distance qui leur confère un caractère que l'on peut qualifier de microcristallin. Cet ordre est comparable à celui qui existe dans le graphite hexagonal, dont la structure est schématisée sur la figure 1.1 : les atomes sont situés aux sommets d'hexagones réguliers de 1,42 Å de côté, qui sont eux-mêmes situés dans des plans parallèles distants de 3,354 Å.

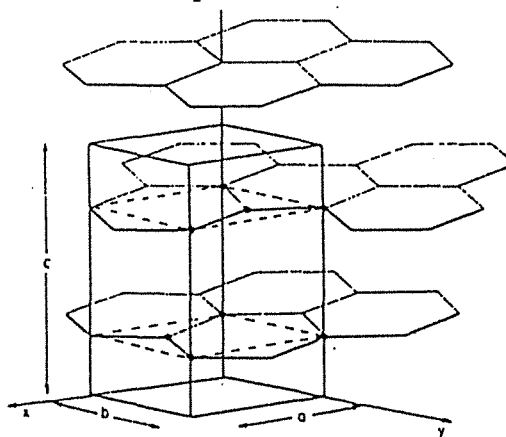


Figure 1.1 : Schéma de la structure du graphite hexagonal.

Dans une particule de noir de carbone, les atomes restent situés au sommet d'un hexagone dont les côtés ont la même longueur que dans le graphite mais l'étendue des plans formés par les hexagones est réduite à quelques dizaines d'Angströms et la distance entre ces plans est la plupart du temps comprise entre 3,40 et 3,60 Å. Ces fragments de plans sont associés en nombre compris entre 3 et 10 dans des petits ensembles appelés microcristallites. Une particule de noir est formée de telles unités assemblées selon une organisation de type "pelure d'oignon" du moins au voisinage de la périphérie, l'arrangement étant de plus en plus désordonné vers le centre de la particule comme le schématise la figure 1.2.



Figure 1.2 : Représentation schématique de la structure interne d'une particule de noir de carbone.

I.1.2.2 Morphologie

Observées au microscope électronique (Gruber T.C. et col., 1993), les particules de noir de carbone sont souvent sphériques ou sensiblement sphériques. Leur diamètre dépend considérablement du procédé et des conditions opératoires de fabrication. Les particules de noir de carbone issues des procédés thermiques ont souvent les plus grands diamètres, tandis que celles produites par le procédé tunnel ont les plus petits diamètres. Dans un noir donné, toutes les particules n'ont pas la même taille et la courbe de distribution des tailles est souvent caractéristique de l'échantillon considéré. Cependant, la loi de distribution est sensiblement log-normale (Medalia A.I. et Heckman F.A., 1971). Dans leur immense majorité, les données concernant le diamètre des particules ont été obtenues par microscopie électronique. Tout récemment, la diffusion aux petits angles des rayons X a été utilisée (Wignall G.D. et col., 1986) : les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déduits de l'analyse des micrographies électroniques.

Outre le diamètre des particules, une caractéristique importante d'un noir de carbone est sa surface spécifique. En effet, si l'on déduit de la taille moyenne des particules la surface spécifique théorique du noir, la valeur obtenue est généralement inférieure à celle obtenue par des méthodes d'absorption de gaz. La différence provient de la porosité des particules. La taille caractéristique des pores, de l'ordre de 1 à 2 nm, a pu être associée à l'absence de petits groupes de plans graphitiques au sein de la particule (Voet A. et col., 1968). La surface

spécifique varie considérablement d'un noir à l'autre : de l'ordre de quelques dizaines de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les noirs thermiques, elle peut atteindre quelques centaines de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les noirs produits par le procédé au four à l'huile. Un record de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ est atteint par le noir de carbone Printex XE2 produit par Degussa.

I.1.2.3 Structure primaire ou agrégat

Il a été mis en évidence que pour un grand nombre de noirs de carbone, les particules ne sont pas indépendantes (Medalia A.I., 1967). Elles s'associent sous la forme d'agrégats indissociables (figure 1.3). Il faut rechercher l'origine de cette agrégation dans le mécanisme de formation des particules durant leur élaboration en phase vapeur, les particules pouvant coalescer au cours de leur croissance (Prado G. et Lahaye J., 1973). Cette agrégation est particulièrement nette pour les carbones obtenus par le procédé au four.

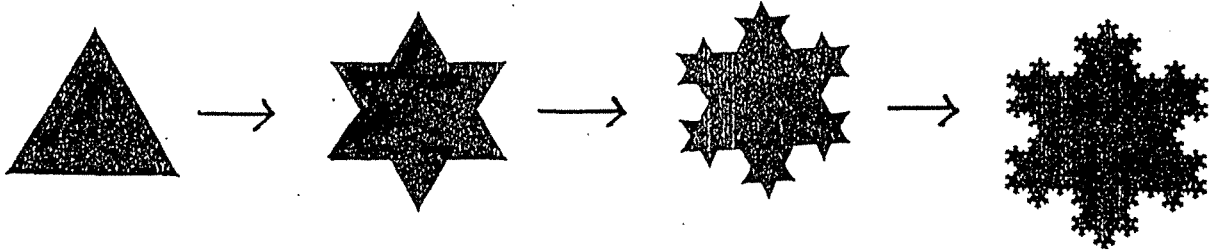


Figure 1.3 : Agrégat de noir de carbone.

A partir de micrographies électroniques, on peut déterminer le nombre moyen de particules par agrégat, N_p , le diamètre de la sphère équivalente, D_e , (celle dont la surface projetée est la même que celle de l'image de l'agrégat) et l'anisotropie qui est le rapport du plus grand au plus petit diamètre de giration de l'image de l'agrégat. N_p varie de quelques unités à plusieurs centaines : les agrégats de noir d'acétylène peuvent ainsi comporter jusqu'à 500 particules. D_e varie généralement de 100 à 400 nm et l'anisotropie est comprise le plus souvent entre 1,8 et 2. Suivant le noir de carbone, les agrégats présentent une grande diversité de forme. Herd et coll. (1993) en distinguent quatre grandes catégories : sphérique, ellipsoïdale, linéaire et ramifiée. Depuis une dizaine d'années, différents auteurs (Salome L., 1993 ; Carmona F., 1989) ont introduit le concept de fractal* afin de rendre compte de la complexité de la structure de ces agrégats dont la dimension ne peut être déterminée dans le cadre de la géométrie euclidienne classique.

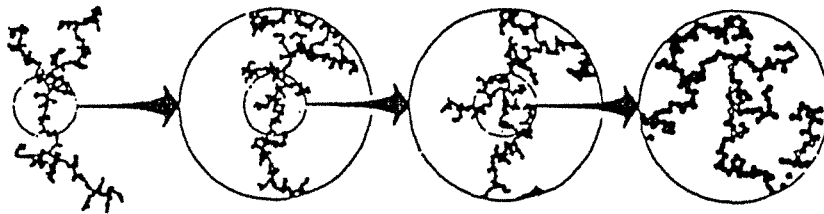
* Du point de vue mathématique, le terme de fractal désigne des objets non rectifiables et ne possédant pas de ce fait de dimension entière dans le cadre de la géométrie euclidienne. Un

exemple classique de construction d'un contour fractal est le flocon de Von Koch. (A chaque itération, chaque segment est divisé en trois parties égales et celle du milieu est remplacé par un triangle équilatéral). Ces objets possèdent également une seconde particularité géométrique : l'autosimilarité (toute partie est homothétique du tout) .



Flocon de Von Koch.

Mandelbrot (1975) eu le premier l'idée d'appliquer ce concept mathématique à des objets physiques et qualifia de fractal tout objet possédant des aspérités à toutes les échelles de longueur. Les fractals désordonnés sont les plus proches des objets concrètement rencontrés dans la nature. L'autosimilarité n'est alors vraie qu'en moyenne, statistiquement .



Autosimilarité d'une fractale désordonnée.

Avec la géométrie fractale, apparaît la notion de dimension non entière. Un objet rugueux à toute échelle peut être caractérisé par un nombre réel, appelé dimension fractale, dont la valeur caractérise son aspect plus ou moins tortueux. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la dimension fractale d'agrégat parmi lesquelles :

- la méthode masse-taille : pour chaque agrégat, un diamètre l est défini par $l = \sqrt{ab}$, où a représente la longueur dans le plan d'observation et b la longueur projetée sur un plan perpendiculaire à a . On définit également une masse M correspondant au nombre de grains de l'agrégat. Si les agrégats sont fractals, les points correspondant aux divers agrégats sont alignés dans le diagramme bilogarithmique ($\text{Log}l, \text{Log}M$). La pente de cette droite est la dimension fractale moyenne des agrégats (Bourrat X. et Oberlin A., 1988).

- la méthode de corrélation de paires : la fonction de corrélation $c(r)$ est la probabilité de trouver à une distance r d'une particule d'un agrégat, une particule appartenant au même agrégat. Si l'agrégat est fractal, on doit avoir : $c(r) \propto r^{D-d}$, D étant la dimension fractale et d la dimension euclidienne de l'espace dans lequel est plongé l'agrégat.

- la méthode masse-taille modifiée : c'est une méthode masse-taille pour laquelle la masse est mesurée au moyen de la surface projetée de l'agrégat.

De nombreuses équipes ont mis en évidence expérimentalement la nature fractale des agrégats de noir de carbone. On a ainsi montré par analyse d'image que le contour des agrégats a une dimension fractale comprise entre 1 et 1,5 selon les noirs (Gerspacher M. et O'Farrel., 1991). De même, les dimensions fractales volumiques d'agrégats de différents type de noir de carbone ont pu être déduites à partir d'expériences de diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles. Des valeurs comprises entre 2 et 3 ont été ainsi déterminées (Zerda T.W. et coll., 1991 ; Erhburger F. et Tence M., 1990).

I.1.2.4 *Structure secondaire ou agglomérat*

Les poudres commercialisées de noirs de carbone sont constituées d'ensemble d'agrégats, appelés agglomérats. Ce type d'organisation est souvent schématisé dans la littérature de la façon suivante (figure 1.4) :

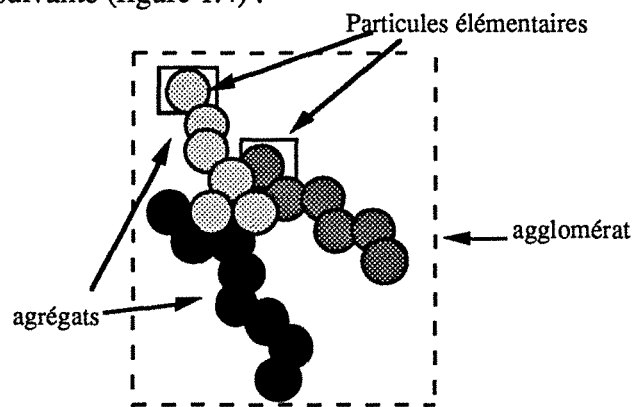


Figure 1.4 : Agglomérat de noir de carbone.

Lors de la dispersion dans un polymère, il arrive très souvent que l'organisation du noir de carbone en agglomérats subsiste. La taille et la forme des agglomérats dépend alors du procédé d'élaboration du matériau. Nous précisons ce point ultérieurement (§ III.3.3.2).

I.1.3 Résistivité électrique des noirs de carbone

Les noirs de carbone se présentant sous forme de poudres assez peu compactes, il n'est pas possible de connaître leur résistivité électrique. Les seules mesures possibles sont réalisées sur des poudres comprimées (Deprez N. et McLachlan D.S., 1988). Les résultats dépendent de la pression appliquée. Aux pressions faibles ne produisant pas de déformation des particules, on a pu mettre en évidence une relation linéaire entre le logarithme de la résistivité mesurée et celui de la densité de la poudre comprimée. Pour des pressions modérées (de l'ordre de quelques dizaines de MPa), les résistivités sont comprises entre 10^4 et 10^{-1} Ω .cm. Elles diminuent généralement lorsque la température augmente ce qui met en évidence le caractère semi-conducteur des noirs.

I.2 Les matrices polymères

Historiquement, les premiers matériaux macromoléculaires chargés avec des noirs de carbone ont été les caoutchoucs naturels et synthétiques (élastomères). A l'origine, l'objectif poursuivi était plus un renforcement mécanique qu'une amélioration de la conductivité électrique. Par la suite, le développement de la recherche sur les matériaux composites conducteurs ou à propriétés spécifiques comme l'absorption aux rayonnements hyperfréquences a conduit à diversifier considérablement les polymères utilisés comme matrice. Quelques exemples de polymères, issus de l'examen de la littérature publiée depuis 40 ans sur ce sujet, permettent de rendre compte de cette diversité : élastomère styrène-butadiène (Mutagahywa B.M. et Hemsley D.A., 1985), polybutadiène (Cashell E.M. et Coey J.M., 1981), chlorure de polyvinyle (Chung K.T. et coll., 1982), polycarbonate (Ezquerria T.A. et coll., 1986), polyéthylène (Yacubowicz J. et Narkis M., 1988), polypropylène (Acosta J.L. et coll., 1990), polystyrène (Bigg D.M., 1984), néoprène (Lawandy S.N. et Abd-el-Nour K.N., 1986), polyimides (Norian K.H. et Rieck U., 1989), résines époxydes (Fourche G. et coll., 1987), etc...

Le choix du polymère est fonction d'une part, des propriétés mécaniques ou thermiques recherchées pour le matériau, et d'autre part, du mode de mise en oeuvre. Il est fait appel alors à l'une ou l'autre des deux grandes catégories de polymères : les thermoplastiques et les thermodurcissables

I.2.1 Les polymères thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques sont constitués de macromolécules à enchaînements unidirectionnels. A l'état solide, celles-ci sont liées entre elles par des interactions faibles de type Van der Waals. Par chauffage et par refroidissement successifs, on peut modifier de façon réversible l'état physique et la viscosité des matières thermoplastiques. La facilité de mise en forme qui résulte de cette propriété est l'un des intérêts principaux de leur utilisation. Cependant les températures maximales d'utilisation dépassent rarement 100°C. Ces températures se révèlent totalement insuffisantes dans les domaines des industries aéronautiques et spatiales où l'on exige des matériaux thermostables jusqu'à 600°C. Depuis une vingtaine d'années, des équipes de recherches (Accolas M., 1980 ; Sillion B. et Rabilloud G., 1990) ont donc développé une nouvelle gamme de thermoplastiques tels que les polyéther-cétones ou les polysulfures de phénylène dont la tenue en température est accrue par rapport aux thermoplastiques classiques.

I.2.. Les polymères thermodurcissables

Dans le cas des thermodurcissables, les chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des “ponts” rigides plus ou moins longs formés d’atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. On constitue ainsi par réticulation, une structure tridimensionnelle infusible, l’élévation de température ne pouvant entraîner que la dégradation du matériau (rupture des liaisons covalentes). Les résines thermodurcies présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles des thermoplastiques et les températures d’utilisation peuvent atteindre 200 à 250 °C. Cependant l’absorption d’eau liée à la nature polaire des monomères utilisés diminue considérablement leurs performances en milieu humide. Comme dans le cas des thermoplastiques, la recherche d’une amélioration des propriétés thermiques a conduit à développer de nouvelles familles de thermodurcissables thermostables. A titre d’exemples, on peut citer notamment, les polyétherimides ou les polystyrylpyridines (Adjari A. et Leibler L., 1990).

II. LES PROCÉDES

Les procédés d’élaboration d’un matériau composite chargé comporte toujours les trois étapes suivantes : le mélange, la polymérisation et la mise en forme. Suivant le polymère employé, thermoplastique ou thermodurcissable, et le moment où est réalisée l’incorporation de la charge, on peut distinguer trois cas de figures :

- thermoplastiques

1^{er} cas : après avoir réalisé le mélange du monomère et de la charge, on effectue la polymérisation en réacteur. Le produit obtenu peut alors être mis en forme par thermoformage.

2^{ème} cas : le polymère préalablement synthétisé subit une nouvelle fusion pour permettre l’incorporation et la dispersion de la charge. La mise en forme est réalisée de la même manière que dans le cas précédent.

- thermordurcissables

3^{ème} cas : la première étape du procédé consiste à réaliser le mélange de la charge et du monomère. Les processus de polymérisation et de mise en forme sont confondus puisque la polymérisation entraîne la constitution d’un réseau tridimensionnel rigide et donc la formation d’un matériau qui n’est plus moulable par la suite. Le moule de polymérisation doit posséder les dimensions de l’objet fini.

II.1 Le mélange

Quel que soit le procédé choisi, l'étape primordiale dont dépendent les propriétés ultérieures du matériau est celle du mélange au cours de laquelle les particules de la charge sont introduites et dispersées dans les produits organiques de départ. Les problèmes pour cette opération se posent de manière assez différentes, selon que la matrice se présente sous forme d'un liquide plus ou moins visqueux ou d'un solide fondu.

II.1.1 Les équipements

Il ne s'agit pas de donner ici une liste exhaustive des appareils permettant le mélange d'une charge et d'un polymère, mais de montrer quels sont ceux qui ont été utilisés jusqu'à présent dans le cas du noir de carbone. Les mélangeurs sont présentés en fonction de la croissance de la viscosité de la matrice utilisée.

II.1.1.1 *Les ultrahomogénéiseurs*

Ce type d'appareils appartient à la famille des agitateurs de type rotor-stator. Ils sont couramment utilisés dans le domaine des émulsions. Les taux de cisaillements importants qu'ils développent les rendent tout à fait adaptés à la dispersion des noirs de carbone (Bourne J.R. et Garcia-Rosas J., 1986). Cependant leur utilisation est limitée par la viscosité du milieu (quelques poiseuilles). Cette technique est donc réservée au cas des dispersions du noir de carbone dans un monomère de faible viscosité (monomères à l'origine des polymères thermoplastiques).

II.1.1.2 *Les mélangeurs à cylindres*

Les monomères à l'origine des thermodurcissables présentent une viscosité plus importante que les monomères à l'origine des thermoplastiques. Dans ce cas, il est fait appel à une technique utilisant un mélangeur à cylindres (Bellamy A., 1983). Ces appareils sont constitués de deux ou trois cylindres tournants, dont les axes de rotation sont parallèles. Le mélange s'effectue par friction de la matière entre les cylindres.

II.1.1.3 *Les mélangeurs internes*

Comme nous l'avons signalé précédemment (§ II), dans le cas des matériaux thermoplastiques, le mélange de la charge et de la matrice peut avoir lieu après polymérisation. Le système de mélange doit donc permettre une fusion du polymère. On peut alors utiliser un mélangeur interne (Kawanishi K. et coll., 1986). Ce type d'appareil se compose d'une chambre dans laquelle tournent deux rotors en forme d'hélice, le volume de la chambre étant limité par

un obturateur mû par un piston. Les parois de la cuve du mélangeur, les rotors et le piston peuvent être chauffés par circulation d'un fluide caloporteur, permettant la fusion du polymère.

II.1.1.4 *Les extrudeuses*

Avec les mélangeurs internes, le mélange est une opération discontinue et donc coûteuse. L'utilisation d'extrudeuses permet de réaliser les mélanges en continu (Duperrier P., 1987). Les extrudeuses sont composées principalement d'une ou de deux vis sans fin tournant à l'intérieur d'un fourreau cylindrique régulé en température. Une description plus détaillée de ce type d'appareils est développée dans le troisième chapitre consacré au procédé d'extrusion.

II.1.2 L'analyse du mélange

L'analyse du mélange d'un solide pulvérulent tel que le noir de carbone et d'un liquide plus ou moins visqueux conduit à distinguer deux types de processus :

- mélanger, c'est d'abord briser les agglomérats en particules plus petites. Ce type de mélange est qualifié de dispersif.
- mélanger, c'est ensuite éloigner le plus possible ces particules les unes des autres. Ce type de mélange est qualifié de mélange distributif.

Quel que soit le mélangeur utilisé, les deux types de mélange ont lieu simultanément.

II.1.2.1 *Le mélange dispersif*

L'analyse du mélange dispersif nécessite de connaître les forces à l'origine de la cohésion entre les particules de noir de carbone. Le bilan de ces forces a été établi par Ess et Hornsby (1987). Par ordre d'intensité croissante, on trouve : les forces électrostatiques, les forces de Van Der Waals, les liaisons liquides et les liaisons solides.

Une étude très complète a été menée par Rwei, Manas-Zloczower et Feke (1989, 1990, 1991, 1992) sur les mécanismes de désagglomérations des poudres de noir de carbone lors du mélange avec un liquide ou un polymère fondu. A partir d'expériences de mélange de noir de carbone et de polymère réalisé dans un appareil de Couette, les auteurs ont mis en évidence un double mécanisme de désagglomération :

- dans un premier temps, il se produit une scission des plus gros agglomérats. Cette rupture n'a lieu que si le taux de cisaillement appliqué dépasse une certaine valeur seuil, valeur qui dépend du noir de carbone étudié.

- dans un second temps, il se produit une érosion progressive des agglomérats. Ce processus est attribué aux forces de frottements dues à l'écoulement du polymère à la surface des agglomérats.

II.1.2.2 *Le mélange distributif*

La dispersion des particules de noir de carbone lors du mélange avec un monomère liquide ou un polymère fondu dépend du type d'écoulement développé dans le mélangeur. L'étude du mélange distributif fait l'objet de deux approches : une approche analytique et une approche systémique :

* l'approche analytique

Elle est basée sur la mécanique des fluides. Dans le cas des écoulements, la méthode analytique consiste à écrire les équations de l'hydrodynamique (bilans sur les quantités de mouvement, de matière et d'énergie) telles qu'elles ont été établies par Navier-Stokes, compte tenu des conditions aux limites imposées par la géométrie du système. La résolution de ces équations conduit à une description très fine de l'écoulement (vitesses en tout point et à chaque instant). Cependant, cette méthode présente un certain nombre de limites. En effet, la résolution complète des équations nécessite des moyens puissants de calculs et doit faire intervenir un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

Ainsi, si l'on considère les études réalisées par la méthode analytique sur les écoulements dans les extrudeuses (Zavadsky E. et Karnis J., 1985 ; Kim M.H. et White J.L., 1990 ; Steller R.T., 1990), on peut constater que :

- les calculs d'écoulement sont toujours faits pour des géométries simples du système : c'est le cas des études réalisées par exemple sur des extrudeuses monovis à pas de vis constant. Dès que le système devient plus complexe (extrudeuses doubles vis, présence d'éléments favorisant le mélange) les équations ne sont plus solubles.

- on considère toujours un fluide Newtonien ou pseudo-Newtonien. Or, les polymères appartiennent à la famille des fluides viscoélastiques. De plus, comme le montre une étude réalisée par Gandhi K. et Salovey R. (1990), les propriétés rhéologiques des polymères sont modifiées suivant le type et la concentration du mélange en noir de carbone.

* l'approche systémique

Les limites de la méthode analytique ont conduit à privilégier une approche différente, l'approche systémique. Une telle approche, essentiellement imaginée par Danckwerts (1952), repose sur une description statistique du devenir des différentes fractions du mélange circulant dans le mélangeur. A partir d'une seule fonction, la distribution des temps de séjour, facilement mesurable au moyen de traceurs, l'essentiel de l'information sur un écoulement complexe est rassemblé permettant d'établir des modèles hydrodynamiques utilisables ensuite pour optimiser le mélange.

Si l'on reprend l'exemple de l'extrusion, cette méthode a été appliquée avec succès par de nombreux auteurs (Janssen L.P.B.M. et coll., 1979 ; Puaux J.P. et Ainsler A., 1993). Il est

ainsi possible de déterminer des modèles hydrodynamiques pour des écoulements dans des extrudeuses bi-vis.

II.2 La mise en forme

La mise en forme finale des matériaux est réalisée soit par moulage par compression dans le cas des thermodurcissables ou des thermoplastiques soit par des méthodes spécifiques aux thermoplastiques comme le moulage par transfert ou le moulage par injection.

II.2.1 Le moulage par compression

La matière à mouler dosée, soit en volume, soit par pesée, est placée dans un moule chaud ouvert. Ce dernier est ensuite fermé à l'aide d'une presse hydraulique. Sous l'action de la chaleur et de la pression, la matière se fluidifie et prend la forme du moule. Il est nécessaire de laisser la matière sous presse le temps de la réaction chimique dans le cas des thermodurcissables. C'est le temps de cuisson. L'objet obtenu est ensuite démoulé à chaud et refroidi. Une étude réalisée par Guillot (1992) a mis en évidence les problèmes rencontrés lors du moulage de résines thermodurcissables chargées en noir de carbone :

- problème de décantation de la charge au fond du moule lors de la polymérisation
- apparition de bulles
- difficultés de démoulage

Si certains de ces problèmes ont pu être surmontés, une bonne reproductibilité n'a pas toutefois pu être obtenue.

II.2.2 Le moulage par transfert et par injection

La technique du moulage par transfert consiste à rendre plastique hors du moule, dans un pot de transfert, la quantité de matière à mouler nécessaire pour un seul moulage, puis à la transférer sous pression dans l'empreinte du moule. La suite des opérations se déroule comme dans le cas du moulage par compression. Dans le cas du moulage par injection, la matière est fluidifiée par passage dans une vis chauffée puis injectée sous forte pression dans l'empreinte d'un moule. Après refroidissement, l'objet obtenu est extrait du moule.

L'inconvénient de l'utilisation de ces deux méthodes dans le cas de thermoplastiques chargés en noir de carbone réside dans le fait que pendant l'écoulement du polymère fondu soit pendant le transfert, soit dans la vis d'injection, il se produit une modification de la dispersion de la charge. Ceci peut donner lieu à une formation indésirable d'agglomérats de noir de carbone.

III. LES PROPRIETES

III.1 Introduction

L'introduction dans un polymère isolant de particules conductrices telles que celles qui constituent un noir de carbone a pour effet d'en modifier considérablement les propriétés physiques et mécaniques. En particulier, elle permet, et c'est l'objectif visé ici, d'obtenir des matériaux composites absorbants des ondes hyperfréquences. Dans le domaine militaire, de tels matériaux sont utilisés pour la conception d'objets dit "furtifs", c'est-à-dire indécélabes par les ondes de type radar.

Avant d'aborder le coeur du sujet (i.e. la réponse électromagnétique d'un matériau composite soumis à une onde hyperfréquence), il paraît important, dans un premier temps, de définir les caractéristiques radioélectriques du matériau (permittivité, indice de pertes) qui interviennent dans les équations décrivant la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau. Nous préciserons également les différents types d'interactions entre l'onde et le matériau qui sont à l'origine des phénomènes d'absorption.

Une des caractéristiques des matériaux composites chargés est leur changement de structure, et par conséquent de propriétés, lorsque l'on augmente la concentration en inclusions dans la matrice. En particulier, on observe, pour une concentration critique en noir de carbone, une brusque augmentation de la permittivité des matériaux et ceci qu'ils soient soumis à un champ électrique continu ou alternatif. Ce phénomène, caractéristique des milieux aléatoires hétérogènes, est désigné sous le nom de percolation. Nous ferons le point sur les théories qui permettent d'expliquer les phénomènes physiques à l'origine de cette brusque transition.

Si la concentration en noir de carbone est un facteur déterminant pour la détermination de la permittivité des matériaux composites, de nombreuses études montrent que celle-ci dépend également d'un certain nombre d'autres paramètres tels que la taille des particules de noir de carbone, leur distribution granulométrique, leur géométrie, leur orientation, leur répartition spatiale dans la matrice polymère, etc... Les deux derniers paramètres cités sont une conséquence directe du procédé d'élaboration du matériau composite et notamment de l'étape de mélange des constituants. Nous illustrerons l'influence sur la permittivité de ces différents facteurs par de nombreux exemples tirés de la littérature. Nous montrerons également, quelles sont les connaissances acquises à l'heure actuelle sur les différentes relations existantes entre procédé, structure et propriétés. La connaissance de la morphologie du matériau, tant au niveau macroscopique que microscopique étant déterminante pour la modélisation ultérieure des propriétés, nous insisterons tout particulièrement sur les techniques d'analyses qui ont été développées jusqu'à ce jour pour l'observation et la quantification de la dispersion de la charge au sein de la matrice polymère.

III.2 Permittivité, indice de perte et furtivité

III.2.1 Permittivité

Pour introduire les notions de permittivité relative et permittivité relative complexe d'un matériau, nous prendrons l'exemple du condensateur plan dont les bornes sont reliées à une source de tension qui peut être soit continue, soit alternative, engendrant ainsi un champ électrique respectivement continu ou alternatif.

* tension continue :

Placé dans le vide et soumis à une tension continue, U_0 , un condensateur plan prend une charge, Q_0 , telle que :

$$Q_0 = C_0 U_0 \quad (1.1)$$

où C_0 représente la capacité sous vide du condensateur.

Si l'on isole les armatures de la source et si l'on place entre les bornes du condensateur un matériau diélectrique, la nouvelle différence de potentiel, U , qui apparaît est encore proportionnelle à Q_0 :

$$Q_0 = C U \quad (1.2)$$

avec $C > C_0$.

La permittivité relative du matériau, ϵ_r , est alors définie par la relation suivante :

$$\epsilon_r = C / C_0 \quad (1.3)$$

On explique l'augmentation de la capacité, C , du condensateur après introduction d'un diélectrique, par le mécanisme de polarisation du matériau. Sous l'influence du champ électrique appliqué, il se forme au sein du matériau des dipôles perpendiculaires aux armatures qui viennent neutraliser une partie des charges vraies (figure 1.5).

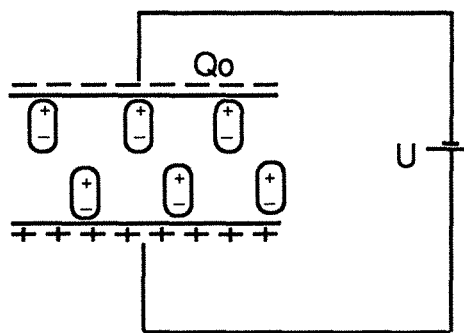


Figure 1.5 : Polarisation d'un diélectrique soumis à une tension continue.

Quatre grands types de polarisation ont été mis en évidence :

- la polarisation électronique due au déplacement du nuage électronique des atomes,
- la polarisation atomique provoquée par le déplacement des atomes au sein des molécules,

- la polarisation d'orientation des dipôles permanents,
- et la polarisation interfaciale due à l'accumulation de charges électriques aux interfaces des différentes phases présentes dans le matériau.

On définit alors un vecteur de polarisation globale, \vec{p} , lié au champ électrique, \vec{E} , et au déplacement électrique, \vec{D} , par les relations suivantes :

$$\vec{p} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.4)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{p} \quad (1.5)$$

avec ϵ_0 : permittivité du vide,

$\chi = \epsilon_r - 1$: susceptibilité relative du matériau.

* tension alternative

Comme on vient de le montrer, la polarisation d'un diélectrique est due à des mécanismes de déformation des charges électriques sous l'influence d'un champ électrique. L'application d'un champ électrique alternatif à haute fréquence ne laisse pas le temps aux différentes polarisations de s'établir entre chaque alternance. Il en résulte une dissipation d'énergie correspondant à la part d'énergie potentielle non restituée. Ce phénomène est désigné sous le terme de relaxation diélectrique. Le déphasage, θ , observé entre le courant alternatif complexe résultant, \vec{I} , et la de la tension alternative complexe appliquée, \vec{U} , peut être représenté simplement dans un diagramme de Fresnel (figure 1.6). Le module de \vec{I} est la somme de deux composantes et est égal à :

$$\vec{I} = \vec{I}_p + \vec{I}_c \quad (1.6)$$

avec \vec{I}_c : module du courant de charge,

\vec{I}_p : module du courant de pertes d'énergie dues à la polarisation.

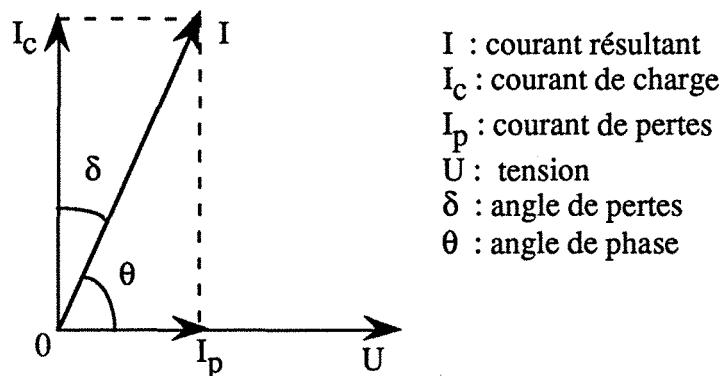


Figure 1.6 : Diagramme de Fresnel représentant le déphasage entre la tension alternative complexe et le courant alternatif complexe.

En introduisant le terme de permittivité complexe, on peut établir alors la relation liant tension et courant alternatifs complexes :

$$\begin{aligned}\bar{I} &= j \omega C \bar{U} + \bar{U}/\bar{R} \\ &= j \omega (\epsilon_r' - j \epsilon_r'') C_0 \bar{U} \\ &= j \omega \epsilon_r^* C_0 \bar{U}\end{aligned}\tag{1.7}$$

avec \bar{U} : tension alternative complexe,

\bar{I} : courant alternatif complexe,

\bar{R} : résistance complexe,

ω : pulsation du courant alternatif,

ϵ_r^* : permittivité relative complexe (ϵ_r' : partie réelle de ϵ_r^* , ϵ_r'' : partie imaginaire de ϵ_r^*).

La partie réelle de la permittivité, ϵ_r' , est considéré comme le terme de dispersion et ϵ_r'' , comme le terme d'absorption.

III.2.2 Indice de perte

Pour estimer l'importance de l'absorption des ondes électromagnétiques par le matériau, il ne faut pas seulement considérer la valeur du terme d'absorption, ϵ_r'' , mais le rapport des deux composantes, réelle et imaginaire, de la permittivité. Celui-ci est désigné sous le terme de tangente de l'angle de pertes, $\text{tg } \delta$, et est défini par la relation suivante :

$$\text{tg } \delta = \frac{|I_p|}{|I_c|} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\tag{1.8}$$

Suivant la valeur de l'angle de pertes, on peut classer les matériaux absorbants en quatre grandes catégories :

$\text{tg } \delta < 10^{-3}$	matériaux à très faibles pertes,
$10^{-3} \leq \text{tg } \delta \leq 0,1$	matériaux à faibles pertes,
$0,1 \leq \text{tg } \delta \leq 1$	matériaux à pertes moyennes,
$1 \leq \text{tg } \delta \leq 10$	matériaux à fortes pertes.

Les matériaux composites à base de noir de carbone font partie des matériaux à fortes pertes.

III.2.3 Furtivité

Jusqu'à présent, nous avons considéré le comportement du matériau soumis à un seul champ électrique entre les bornes d'un condensateur. Les mêmes phénomènes d'interaction

onde-matériau ont également lieu lorsque le matériau est soumis à un rayonnement hyperfréquence du type radar, qui résulte de la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique fréquentiels (fréquence comprises entre 3 MHz et 30 GHz pour les ondes radar). Quand l'onde électromagnétique parvient à la surface du matériau, une partie de celle-ci est réfléchi, tandis que l'autre partie subit un phénomène de réfraction (figure 1.7).

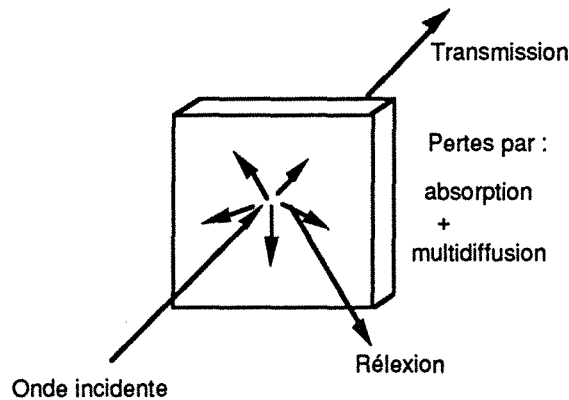


Figure 1.7 : Comportement d'une onde électromagnétique vis-à-vis d'un matériau.

Lors de sa pénétration dans le matériau, l'onde réfractée peut perdre une partie de son énergie suivant des processus d'absorption ou de multi-diffusion. L'absorption résulte de la propagation du champ électromagnétique dans un milieu constitué de zones microscopiques aléatoirement isolantes (i.e. transparente) et conductrices (i.e. absorbante). Les interfaces chargées entre les zones, présentent à l'onde des puits ou des murs de potentiel. Ils contrarient la propagation de l'onde et sont favorables à son absorption. La multidiffusion est un phénomène qui se produit lorsque la longueur d'onde du rayonnement devient inférieure à la taille des inclusions.

Il est possible de quantifier les pertes engendrées par absorption en mesurant l'intensité et la phase des ondes réfléchies et transmises. C'est sur ce principe que repose la détermination de la permittivité en espace libre (chapitre 2, techniques expérimentales).

L'exposé de ces différents phénomènes montrent bien que pour rendre le matériau "furtif", deux possibilités sont offertes par :

- modification de la géométrie surface, d'une part : on cherche par ce moyen à créer des réflexions multiples dans toutes les directions de l'espace.

- modification de la structure, d'autre part. C'est l'introduction d'hétérogénéités dans le matériau, qui en interagissant avec l'onde va permettre la dissipation de l'énergie de cette dernière.

III.3 Evolution de la permittivité des matériaux composites

III.3.1 Expression de la permittivité d'un matériau composite

La permittivité relative globale, ϵ , d'un matériau composite s'exprime en fonction de celles de ses constituants et de leurs proportions exprimées en fraction volumique (N.B. : pour simplifier les notations nous omettrons dans la suite du texte l'indice de relativité, r , pour désigner la permittivité relative) :

$$\epsilon = f(\epsilon_c', \epsilon_c'', \epsilon_i', \epsilon_i'', \phi, F) \quad (1.9)$$

avec ϵ : permittivité globale du matériau,
 $\epsilon_c', \epsilon_c''$: parties réelle et complexe de la permittivité du milieu continu,
 $\epsilon_i', \epsilon_i''$: parties réelle et complexe de la permittivité des inclusions,
 ϕ : fraction volumique de la charge.

Au cours du développement des études sur les matériaux composites de type diélectrique-conducteur, il a été montré que la permittivité dépend également d'un certain nombre de paramètres, englobés, dans l'équation 9, sous le terme de F et qui sont entre autres : la taille des particules de noir de carbone, leur distribution granulométrique, leur géométrie, leur orientation, leur répartition spatiale dans la matrice polymère, etc... Parmi ces différents facteurs, certains comme la taille et la forme des agrégats élémentaires dépendent directement de la nature du noir de carbone utilisé. D'autres, comme l'orientation et la répartition spatiale sont liés au mode d'élaboration des matériaux. L'influence de la matrice polymère sur la permittivité globale est ressentie non seulement au niveau de sa permittivité mais également au niveau de ses interactions avec le noir de carbone. C'est le choix de la matrice qui conditionne le choix du procédé de fabrication et selon que l'on a faire à un polymère thermoplastique, thermodurcissable ou à un élastomère, les conditions de mélange peuvent être très différentes avec pour conséquence une répartition spatiale des inclusions très variables d'un matériau à l'autre.

III.3.2 Influence de la concentration en noir de carbone

L'étude de l'évolution de la permittivité en fonction de la fraction volumique de noir de carbone a permis de mettre en évidence, un phénomène désigné sous le nom de percolation. Ce phénomène a, tout d'abord, été montré expérimentalement lors de mesures de conductivité en courant continu.

III.3.2.1 Percolation de la conductivité en courant continu

Quelle que soit la matrice polymère utilisée et quelles que soient l'origine et les caractéristiques des particules de noir de carbone, la variation de la conductivité des matériaux composites chargés avec la concentration en noir de carbone a toujours l'allure des courbes expérimentales de la figure 1.8 où sont représentés les résultats obtenus avec divers polymères chargés avec le même noir de carbone (Carmona F., 1989). La relation conductivité-concentration bien que monotone, est fortement non linéaire. On peut distinguer trois zones caractéristiques. Aux faibles et fortes valeurs de la concentration, la conductivité augmente lentement lorsque la concentration augmente. Elle est de l'ordre soit de celle du polymère, soit celle de la poudre de noir de carbone, respectivement. La troisième zone intermédiaire est relativement étroite : la conductivité y augmente brutalement de plusieurs puissances de dix lorsque la concentration augmente. Il existe donc une concentration critique pour laquelle les matériaux subissent une véritable transition isolant-conducteur. Ce phénomène est désigné sous le nom de percolation. Il est attribué à l'apparition, à partir de la concentration critique, d'une chaîne ou réseau de particules en contact électrique. Il faut noter que celui-ci ne nécessite pas nécessairement un contact physique entre les surfaces solides des particules. Guillot (1992) a montré qu'une conduction peut résulter de la possibilité pour les électrons de "sauter" d'une particule à une autre à travers un film fin de polymère isolant. Ce phénomène est désigné sous le terme d'effet tunnel.

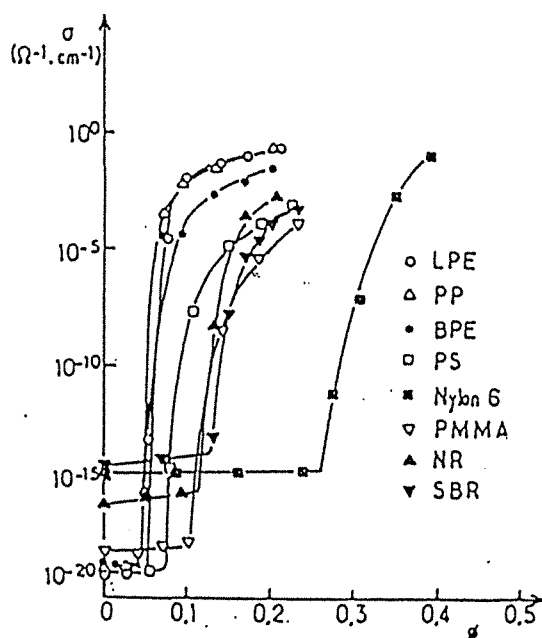


Figure 1.8 : Evolution de la conductivité de divers polymères chargés avec la concentration en noir de carbone d'après Carmona F., 1989 (LPE : polyéthylène basse densité, BPE : polyéthylène haute densité, PP : polypropylène, PS : polystyrène, PMMA : polyméthacrylate de méthyl, SBR : élastomère styrène -butadiène).

III.3.2.2 Percolation de la permittivité dans le domaine des ondes hyperfréquences

Le même phénomène de percolation se reproduit lorsque l'on observe les variations des composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe des matériaux en fonction de la concentration de la charge. La transition est toujours plus importante pour le terme d'absorption, et si l'on considère l'évolution du facteur de pertes, on constate qu'il prend une valeur maximale au environ du seuil de percolation (figure 9, d'après Yacubowicz J. et Narkis M., 1990). On conçoit alors l'importance que revêt la connaissance de la valeur de la concentration critique et la possibilité d'en prévoir théoriquement la valeur pour le contrôle des propriétés d'absorption.

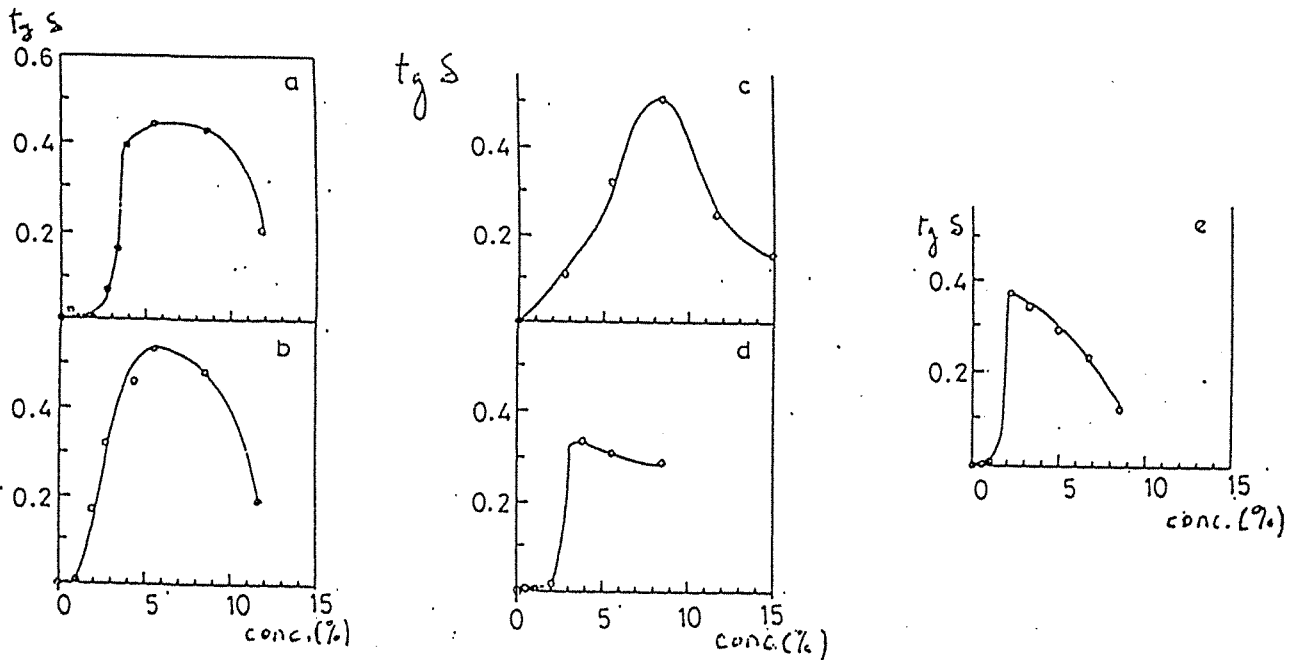


Figure 1.9 : Evolution du facteur de pertes, $tg \delta$, en fonction de la concentration volumique en charge pour différents noirs de carbone d'après Yacubowicz J. et Narkis M., 1990 (a: Conductex 975, b: Conductex 40-220, XC-72, c: Corax L6, d: Ketjenblack EC)

Comme dans le cas de la conductivité, la percolation s'explique par la formation d'un amas infini de noir de carbone au sein du polymère. Ce phénomène n'est pas limité aux matériaux hétérogènes polymère-carbone. Il apparaît dès que dans un milieu hétérogène isolant-conducteur existe un désordre de position en plus du désordre de composition. On le retrouve avec des particules de carbone dans des matrices non polymériques (paraffines, huiles, etc..) et de même dans les polymères chargés avec des particules métalliques (argent, cuivre, billes de verre métallisées). La transition est donc liée d'une part au caractère aléatoire de la répartition d'un constituant dans l'autre, et d'autre part au contraste des propriétés de ces constituants. La théorie qui décrit le mieux la formation d'amas connectés dans des milieux hétérogènes de ce type est la Théorie de la Percolation. Introduite à l'origine en 1956 pour rendre compte des

phénomènes d'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux, elle a été depuis largement approfondie et développée. Elle a donné lieu à de nombreuses applications dans la physique des milieux désordonnés (conduction électrique, diffusion, etc..). Le résultat le plus marquant de cette théorie est la prévision de l'existence d'une composition particulière du milieu pour laquelle apparaît la connectivité à l'infini : c'est le seuil de percolation. Si l'on prend pour variable la composition, ce phénomène est une transition de phase du second ordre à laquelle est associée une divergence des fluctuations locales de connectivité (McLachlan D.S., 1991). Nous reviendrons de façon plus approfondie sur la théorie de la percolation en montrant comment elle peut être utilisée pour modéliser la permittivité globale d'un matériau composite chargé en particules de noir de carbone.

III.3.3 Influence de la structure

L'étude de l'influence de la structure sur la permittivité globale du matériau n'est pas un problème trivial et ceci pour au moins deux raisons :

- la première est liée à la difficulté de réaliser des matériaux modèles. Par exemple, il est parfois très difficile de pouvoir obtenir une dispersion homogène des particules et ceci de façon reproductible. Si l'on veut étudier l'influence de la taille des agrégats élémentaires sur la permittivité d'un matériau, il faut être certain de pouvoir briser complètement les agglomérats d'agrégats qui peuvent se former lors de l'étape de mélange des constituants.

- la seconde réside dans la difficulté d'acquérir à partir des matériaux formés des paramètres pertinents pour caractériser leurs structures. Chaque méthode d'observation présente des inconvénients et des avantages comme nous le montrerons ultérieurement. Il faut multiplier celles-ci pour obtenir une image la plus exacte possible de la structure à différentes échelles et pour en extraire des renseignements quantitatifs sur la répartition spatiale des particules de noir de carbone au sein de la matrice polymère.

III.3.3.1 *Influence de la forme et de la taille des particules*

Les premières études sur les matériaux composites à charges conductrices, ont montré que la forme et la taille des particules ont un impact non négligeable sur la permittivité globale des matériaux composites. Les premiers essais mettant en évidence l'influence de ces deux facteurs ont été réalisés avec des composites contenant des charges à géométrie bien définie. On a ainsi observé sur un polymère chargé avec des particules sphériques de cuivre une augmentation de la permittivité avec la taille de celles-ci. Par ailleurs, il a été montré que certaines géométries permettaient d'abaisser sensiblement le seuil de percolation. L'utilisation de charges à géométrie cylindrique tels que des fibres de carbone pour lesquelles le facteur de forme (rapport de la longueur au diamètre) est supérieur à la centaine, permet d'obtenir des concentrations volumiques critiques de l'ordre du pourcent ou même largement inférieures

(Narkis M. et Vaxman A., 1984). L'utilisation de particules sous forme de disques de faible épaisseur entraînent également une diminution du seuil de percolation (Celzard A., 1993) par rapport à ceux obtenus avec des particules sphériques de même diamètre.

En ce qui concerne la famille des particules de noir de carbone, la situation est relativement complexe. En effet, comme nous l'avons rappelé précédemment, selon leurs modes de fabrication, les noirs de carbone présentent une grande variété de formes et tailles, les agrégats élémentaires pouvant être sous forme de sphères dans les cas les plus simples ou de particules plus ou moins ramifiées de porosités variables. Le plus souvent, la complexité de la forme est telle qu'il n'est pas possible de définir des paramètres dans le cadre de la géométrie euclidienne et l'on fait appel alors au concept de dimension fractale (§ I.1.2.3). La littérature fournit de nombreux exemples de détermination de permittivités de composites réalisés avec une grande variété de noir de carbone. Il ressort de l'observation de l'ensemble des résultats que les seuils de percolation sont d'autant plus bas que la porosité des noirs de carbone est plus grande, ou que l'écart entre la dimension fractale volumique d'un noir de carbone et la dimension 2 est grand. A l'inverse, les plus grandes valeurs des concentrations critiques sont obtenues avec des noirs peu poreux et pratiquement sphériques. Qualitativement, les explications avancées pour interpréter ces résultats sont de deux types. Lorsque les particules sont très poreuses, une fraction plus ou moins importante est "piégée" dans les pores. Le même phénomène se produit lorsque les particules de carbone forment des agrégats, les espaces à l'intérieur jouant le même rôle que les porosités des particules. Une partie du polymère étant en quelque sorte enrobée de carbone conducteur, il en résulte un abaissement du seuil de conduction (par rapport à des sphères sans porosité non agrégées). Un tel effet est analogue à la possibilité de rendre conductrice une poudre de grosses particules isolantes avec une quantité de poudre fine de particules conductrices d'autant plus faible que la différence de taille est plus importante. L'existence de la structure primaire des noirs de carbone a un autre effet lié à l'anisométrie des agrégats. Lorsque celle-ci subsiste dans le polymère chargé, la formation de la chaîne conductrice, à concentration volumique donnée, est favorisée par l'existence d'un grand nombre de ramifications au sein de l'agrégat d'où un abaissement du seuil de percolation. Nous terminerons cette présentation, en abordant un dernier point concernant les méthodes de quantification de la taille et de la forme des agrégats de noirs de carbone dispersés dans la matrice polymère. Cette étape est d'autant plus importante que tous les renseignements acquis à ce stade sur la morphologie de la charge permettront ultérieurement d'affiner les modèles concernant les calculs de la permittivité en prenant en compte la structure réelle du matériau.

L'observation du matériau composite par microscopie optique est une étape qui s'avère indispensable avant de commencer toute étude plus approfondie. Elle permet de vérifier la présence ou non d'agglomérats (constitués d'amas d'agrégats) dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres (Ess J.W., Hornsby P.R. et coll., 1984). A partir de micrographies optiques, il est possible d'en déterminer le diamètre équivalent moyen et le facteur de forme. Il y a une dizaine d'années cette opération était encore réalisée manuellement, l'opérateur repérant

les cotes des particules. Depuis, les progrès réalisés dans le domaine de l'informatique ont permis de mettre au point des systèmes d'analyse quantitative d'images plus ou moins automatisés, qui offrent un gain de temps et de précision dans les calculs appréciables (Ess J.W., Hornsby P.R. et coll., 1986). Pour la visualisation des agrégats individualisés de tailles beaucoup plus petites, le pouvoir de résolution de l'outil d'observation doit être augmenté et il est alors fait le plus souvent appel à la microscopie électronique à transmission (Deraman M. Wan Zin W.M. et coll., 1990 ; Deslandes Y., Whitmore M.D. et coll., 1988) Comme dans le cas précédent, l'analyse d'images est un outil performant pour déterminer les caractéristiques des particules, telles que leur anisotropie, leur dimension fractale, etc... La difficulté majeure de cette méthode réside dans la préparation des coupes. Pour des matériaux hétérogènes de ce type, la formation de plissements de la matrice et la désinclusion d'une partie des charges peuvent fausser les mesures ultérieures. Depuis quelques années, la diffusion des rayons X aux petits angles a été testée pour la caractérisation des matériaux polymère-noir de carbone (Wignall G.D. et Farrar N.R., 1990 ; Young R.J. et coll., 1986) . Dans ce cas, les coupes peuvent faire quelques millimètres d'épaisseur et la structure est alors conservée intacte. La distribution des diamètres équivalents des particules est déterminée indirectement par intégration de l'équation de diffusion, par contre, il n'est pas possible par cette méthode de quantifier la forme des particules.

III.3.3.2 *Influence de la répartition spatiale*

Dans le cas des noirs de carbone, la répartition spatiale des particules est un facteur primordial dans l'expression de la permittivité. Deux cas peuvent se présenter : une répartition homogène et aléatoire des agrégats primaires ou une ségrégation complète de la charge et du polymère. La réalité est intermédiaire entre ces deux cas extrêmes. On observe très souvent une ségrégation partielle du noir de carbone sous forme d'agglomérats, la distribution spatiale des agglomérats et des agrégats complètement dissociés ainsi que la taille des agglomérats dépendant du procédé d'élaboration choisi (Bigg D.M., 1984 ; Carmona F. 1989). L'origine des agglomérats dans le matériau résulte soit de la dissociation incomplète de la poudre de noir de carbone lors du mélange avec le polymère, soit d'une association des agrégats élémentaires qui se produit également pendant l'étape de mélange et selon des processus qui ne sont pas encore totalement identifiés à ce jour. Ainsi, à partir de l'étude de la dimension fractale des agglomérats, Carmona F. (1989) a montré que les agrégats ont tendance à s'associer selon un processus qualifié de cluster-cluster process, qui donne un agglomérat très compact (figure 1.10 a). D'autre part, en utilisant des conditions de mélange et des polymères différents, Salomé L. (1993) a montré que des agglomérats pouvaient se former également par un processus différent qualifié de "tip-to-tip", les agrégats se liant à partir de la pointe de leurs ramifications. Il en résulte un agglomérat beaucoup plus ouvert (figure 1.10 b).

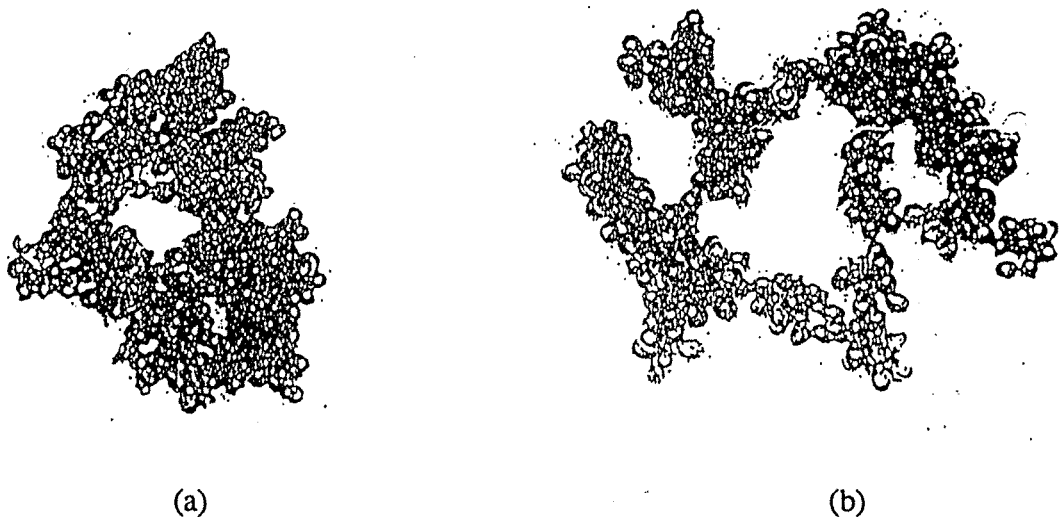


Figure 1.10 : (a) agglomérat constitué à partir d'un processus "cluster-cluster"
 (b) agglomérat constitué à partir d'un processus "tip-to-tip".

Il semblerait que la formation des agglomérats suivant l'un ou l'autre des processus dépendent en grande partie de la nature du polymère employé et des interactions plus ou moins fortes créées entre celui-ci et la charge.

Par ailleurs, des études ont été également menées (Drakopoulou A., Fekete D.L. et coll., 1991) montrant que la cohésion au sein de l'agglomérat formé était fortement liée à la forme des agrégats élémentaires le constituant. La cohésion est alors d'autant plus forte que l'agrégat présente une structure très ramifiée et une nature fractale très développée.

Comme dans le cas précédent, un examen de la littérature dans le domaine de la caractérisation de la structure des composites polymère-noir de carbone permet de recenser les techniques d'observation et de quantification de la dispersion des particules les plus employées à l'heure actuelle. La microscopie électronique à transmission couplée à l'analyse d'image, malgré les difficultés liées à la préparation des échantillons, est une technique souvent utilisée notamment pour obtenir des informations sur la forme des agglomérats, sur le nombre et l'arrangement des agrégats qui les constituent. C'est ainsi que sont réalisées la plupart des études portant sur la détermination des dimensions fractales des noirs de carbone dans une matrice polymère.

Quelques auteurs ont également utilisé la microscopie à balayage pour caractériser l'état de mélange des particules et du polymère. Cette technique ne permet pas, comme dans le cas de la microscopie électronique à transmission, de différencier les zones de compositions différentes par suite du contraste trop faible entre le noir de carbone et la matrice vis-à-vis des électrons réfléchis. Par contre, il semble que l'image de l'état de la surface puisse fournir des indications sur l'état de ségrégation du noir de carbone. Ess J.W. and Hornsby P.R (1986) ont ainsi montré en étudiant le mélange de noir de carbone et d'élastomères que l'état de surface

s'améliorait avec le temps de mélange, rendant compte d'une dispersion plus fine des particules. De leur côté, l'équipe de Chung K.T., Reisner J.H. et coll. (1983) a réussi à mettre en évidence l'état de connectivité des particules de noir de carbone, également par microscopie à balayage, mais en utilisant l'information recueillie à partir des électrons secondaires rétro-diffusés. Le fort contraste de l'intensité diffusée entre les zones isolantes et conductrices est attribué au fort potentiel négatif développé par les particules de noir de carbone. En observant ainsi des composites PVC chargés en noir de carbone à différentes concentrations, Chung et Reisner ont mis en évidence la formation d'un réseau continu de noir de carbone à partir d'une concentration critique.

IV. CONCLUSION

A ce jour, l'ensemble des différents paramètres qui influencent la permittivité d'un matériau composite ont été clairement identifiés. Cependant, il reste encore beaucoup de progrès à réaliser pour établir et comprendre les relations qui existent entre les procédés d'élaboration d'un matériau composite de type polymère-noir de carbone et la structure qui en résulte. D'autre part, si l'on parvient aujourd'hui à bien définir la morphologie des particules du noir de carbone hors de la matrice polymère, la caractérisation de leur état de dispersion dans la matrice polymère est encore difficile, notamment près du seuil de percolation.

CHAPITRE 2

Equipements et Techniques Expérimentales

I. EQUIPEMENTS	27
I.1. Matériels utilisés pour l'extrusion	27
I.1.1. Description de l'extrudeuse	27
I.1.2. Principe de fonctionnement	29
I.2. Matériels utilisés pour l'encapsulation	30
I.2.1. Ultra-homogénéiseur	30
I.2.2. Réacteur	31
I.3. Presse	32
II. REACTIFS	34
II.1. Constituants du mélange pour le procédé d'extrusion	34
II.2. Réactifs pour l'encapsulation	34
III. MODES OPERATOIRES	35
II.1. Mélange par extrusion	35
II.2. Encapsulation	35
IV. METHODES D'ANALYSE	36
IV.1. Tamisage	36
IV.2. Mesure de la conversion des monomères	37
IV.2.1. Mesure par pesée	37
IV.2.2. Mesure par chromatographie en phase gazeuse	37
IV.3. Détermination des masses molaires	38
IV.3.1. Principe	38
IV.3.2. Dispositif expérimental	38
IV.3.3. Préparations des échantillons à analyser	40
IV.3.3. Conditions opératoires	40
IV.4. Détermination de la composition chimique des copolymères	40
IV.5. Etablissement des courbes expérimentales de D.T.S.	41
IV.5.1. Traceur	41
IV.5.2. Méthode de traçage	45
IV.6. Analyse élémentaire	45

IV.7. Analyse thermique différentielle	45
IV.8. Caractérisation diélectrique	46
IV.8.1. Principe	46
IV.8.2. Appareillage.....	46
IV.8.3. Procédure de mesure.....	47
IV.9. Analyse d'images.....	48
IV.9.1. Introduction.....	48
IV.9.2. Obtention des images.....	48
IV.9.3. Dispositif expérimental.....	48
IV.9.4. Traitements des images.....	49
IV.9.5. Mesures des paramètres morphologiques	53
IV.9.6. Caractérisation de la dispersion	54

I. EQUIPEMENTS

Deux procédés ont été étudiés pour l'élaboration des matériaux polymères chargés en noir de carbone : l'extrusion et l'encapsulation par polymérisation en suspension. Dans les paragraphes suivants, nous présentons les équipements utilisés respectivement pour ces deux procédés.

I.1 Matériels utilisés pour l'extrusion

L'extrudeuse utilisée est un Ko-malaxeur Buss de laboratoire, de type PR 46 (figure 2.1).

I.1.1 Description de l'extrudeuse

L'extrudeuse est constituée :

- d'une vis de malaxage (figure 2.2) de type PR adaptée malaxage en phase de haute viscosité. Cette vis est creuse, ce qui permet de réguler sa température par circulation d'un fluide caloporteur

- d'un corps de malaxage (figure 2.1a) muni d'ergots (ou doigts de malaxage) et de deux bagues de contrainte servant de réduction. La double enveloppe du corps permet, comme pour la vis, la régulation en température grâce à la circulation d'un fluide caloporteur. Le fourreau est scindé en deux zones ce qui permet de différencier éventuellement leurs températures : la première zone correspond au premier tiers de la vis, la seconde aux deux tiers restants.

- d'une unité de chauffage (figure 2.1b) à agent caloporteur liquide constituée de trois chaudières qui assurent la conduite thermique des zones opérationnelles de la machine (vis et corps de malaxage).

- d'un variateur réducteur avec moteur (figure 2.1c) et transmission par chaîne pour la production du mouvement de rotation de la vis.

- d'un engrenage d'entraînement (figure 2.1d) pour la production du mouvement de va-et-vient axial de la vis de malaxage.

- d'une trémie à dosage pondéral (figure 2.1e).

- d'une filière ronde à chauffage électrique (figure 2.1f) permettant l'obtention d'un jonc en sortie de vis. Celui-ci est refroidi par passage dans un bain d'eau (figure 2.1g).

- d'une unité de réglage, de mesure et de commande (figure 2.1h).

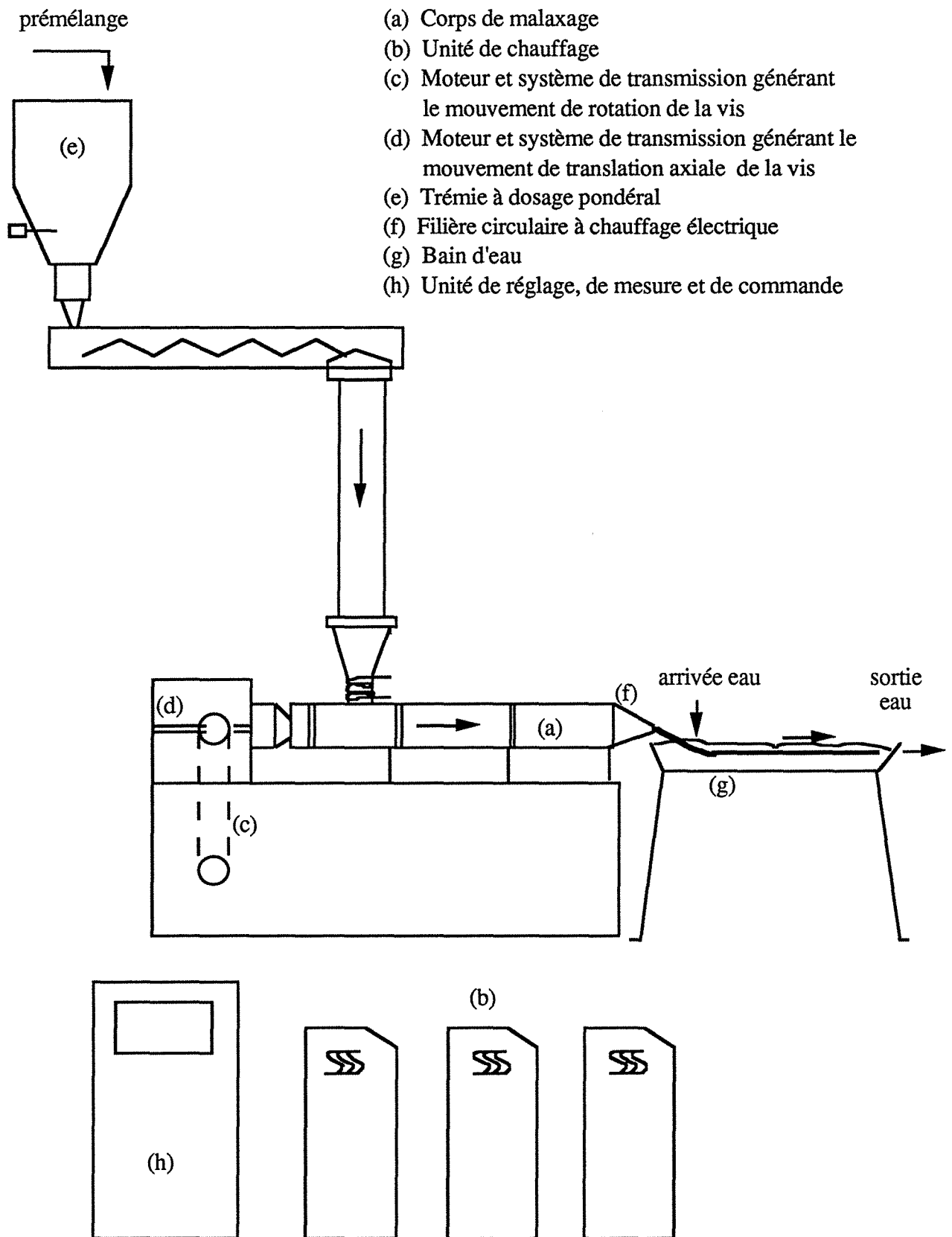


Figure 2.1 : Schéma du Ko-malaxeur Buss.

I.1.2 Principe de fonctionnement

L'extrudeuse Buss appartient au groupe des machines d'extrusion monovis. Toutefois, elle se distingue des monovis conventionnelles par sa construction et son mode de travail particuliers.

En général, les monovis sont constituées d'un filet continu (figure 2.3). Par contre, pour un Ko-malaxeur Buss, à chaque circonvolution le filet de la vis de malaxage est interrompu par trois échancrures (figure 2.4). Le filet continu est remplacé donc par trois ailettes. Trois rangées de dents de malaxage sont montées dans le corps constituant les outils stationnaires travaillant conjointement avec les ailettes.

De plus, contrairement aux extrudeuses mono et double vis, la vis du Ko-malaxeur Buss n'effectue pas seulement un mouvement radial, mais à chaque rotation elle est animée, d'un mouvement de translation axial.

Par le mouvement relatif des ailettes de la vis et des dents de malaxage, il se forme un passage étroit dans lequel le produit est soumis à un cisaillement provoquant une réorientation continue prononcée, ce qui favorise l'homogénéisation du mélange.

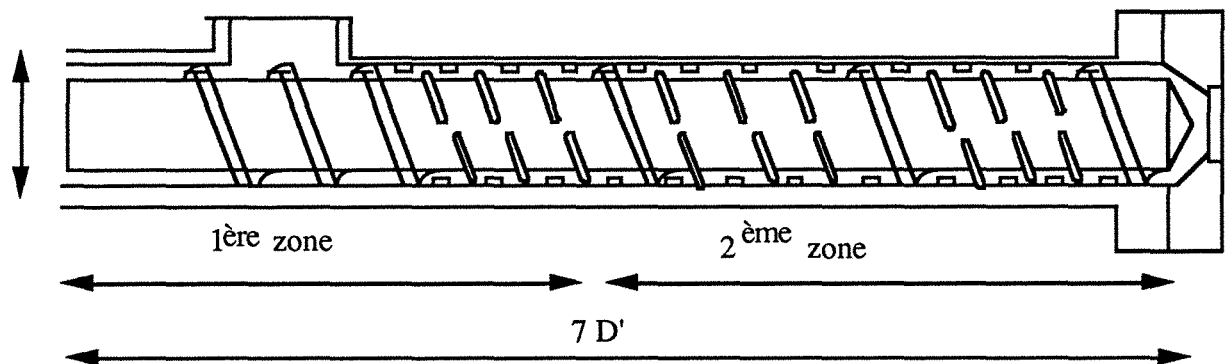


Figure 2.2 : Schéma de la vis d'extrusion.

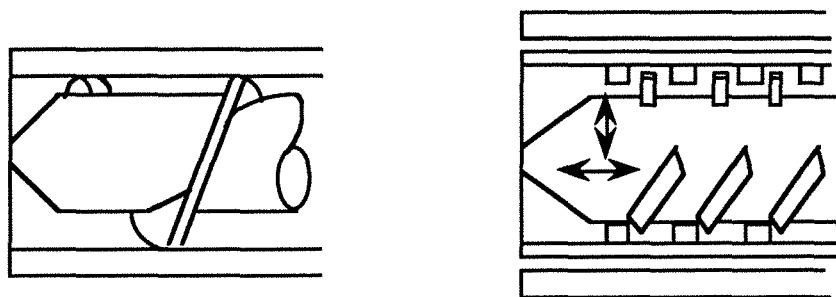


Figure 2.3 : Schéma d'une vis conventionnelle. Figure 2.4 : Schéma de la vis du Ko-malaxeur Buss.

I.2 Matériels utilisés pour l'encapsulation

I.2.1 Ultra-homogénéiseur

Avant d'effectuer la polymérisation, le noir de carbone doit être dispersé au sein de la phase organique. Cette dispersion est réalisée à l'aide d'un ultra-homogénéiseur de type rotor-stator (Ultra-Turrax). Ce type d'agitateur permet d'atteindre des taux de cisaillement très importants (figure 2.6) ; le noir de carbone peut alors être dispersé dans le mélange de monomères sous forme de particules de taille inférieure au micromètre. Une vue en coupe de l'ultra-homogénéiseur est présentée dans la figure 2.5.

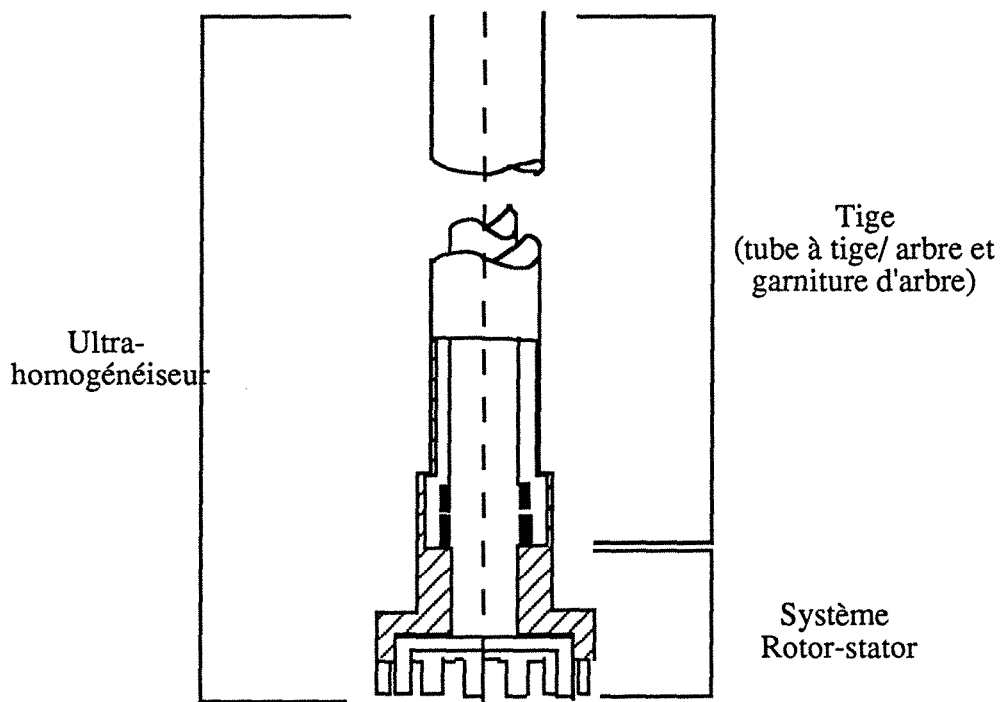


Figure 2.5 : Vue en coupe de l'ultra-homogénéiseur.

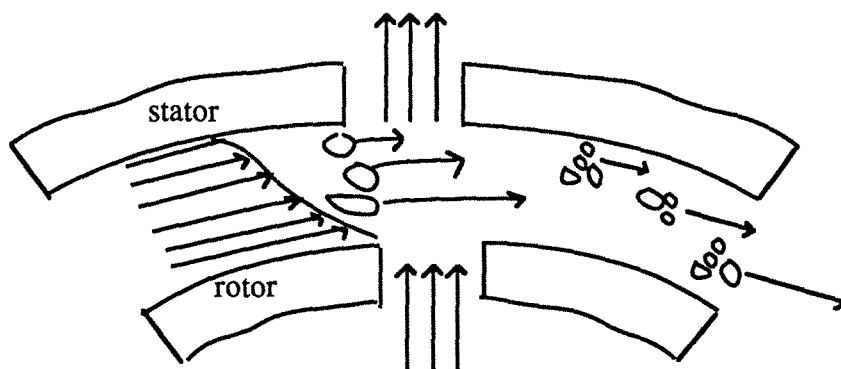


Figure 2.6 : Frottement des matières solides dans le gradient de vitesse de l'interstice entre le rotor et le stator de l'ultra-homogénéiseur.

I.2.2 Réacteur

Les réactions de polymérisation ont été réalisées dans un réacteur en verre d'une capacité de trois litres, thermostaté à l'aide d'une double enveloppe connectée à un régulateur de température (figure 2.7).

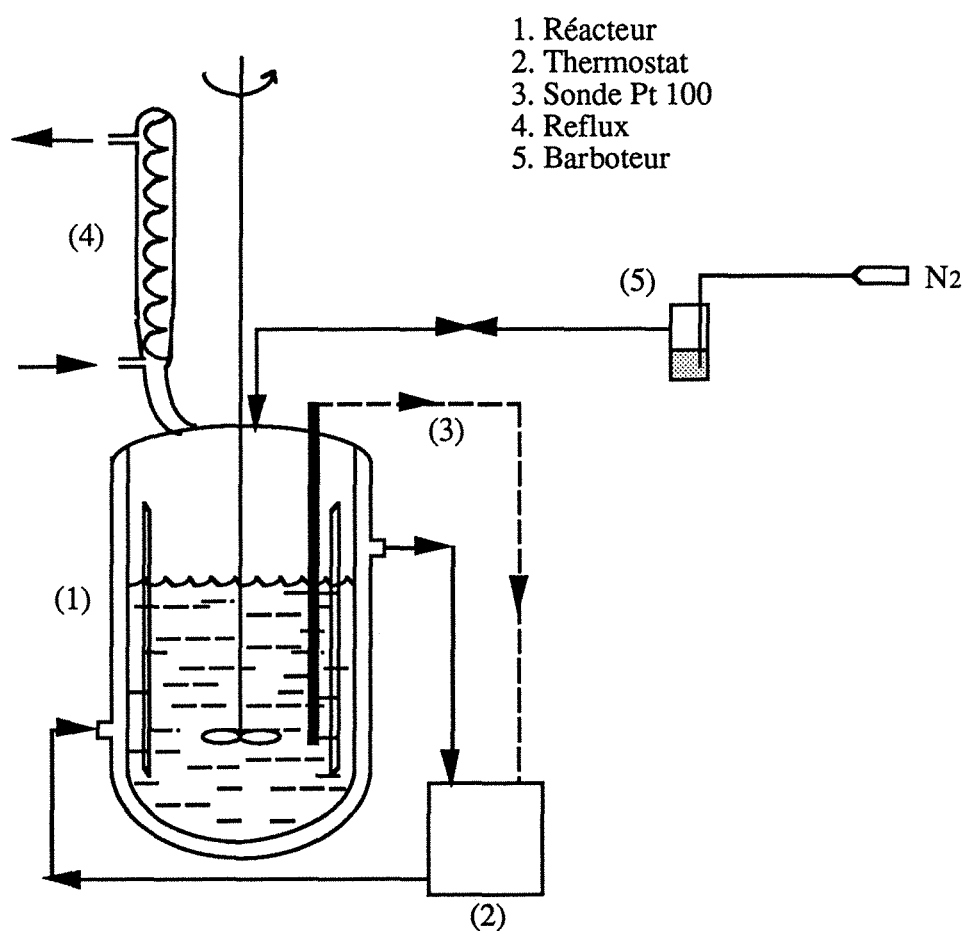


Figure 2.7 : Schéma du réacteur.

L'agitateur, une turbine mixte à quatre pales inclinées à 45° (figure 2.8 (a),(b)), a été choisi afin d'assurer une stabilité optimale de la suspension tout au long de la polymérisation. Ce type de mobile d'agitation permet à la fois :

- de maintenir une turbulence élevée au sein de la cuve
- de développer des taux de cisaillement importants
- d'assurer une bonne circulation du fluide

La turbine est du type "downflow" (PTD), c'est à dire qu'elle provoque une circulation du liquide de la surface vers le fond du réacteur. Une représentation de l'écoulement ainsi engendré est indiquée figure 2.8 (c).

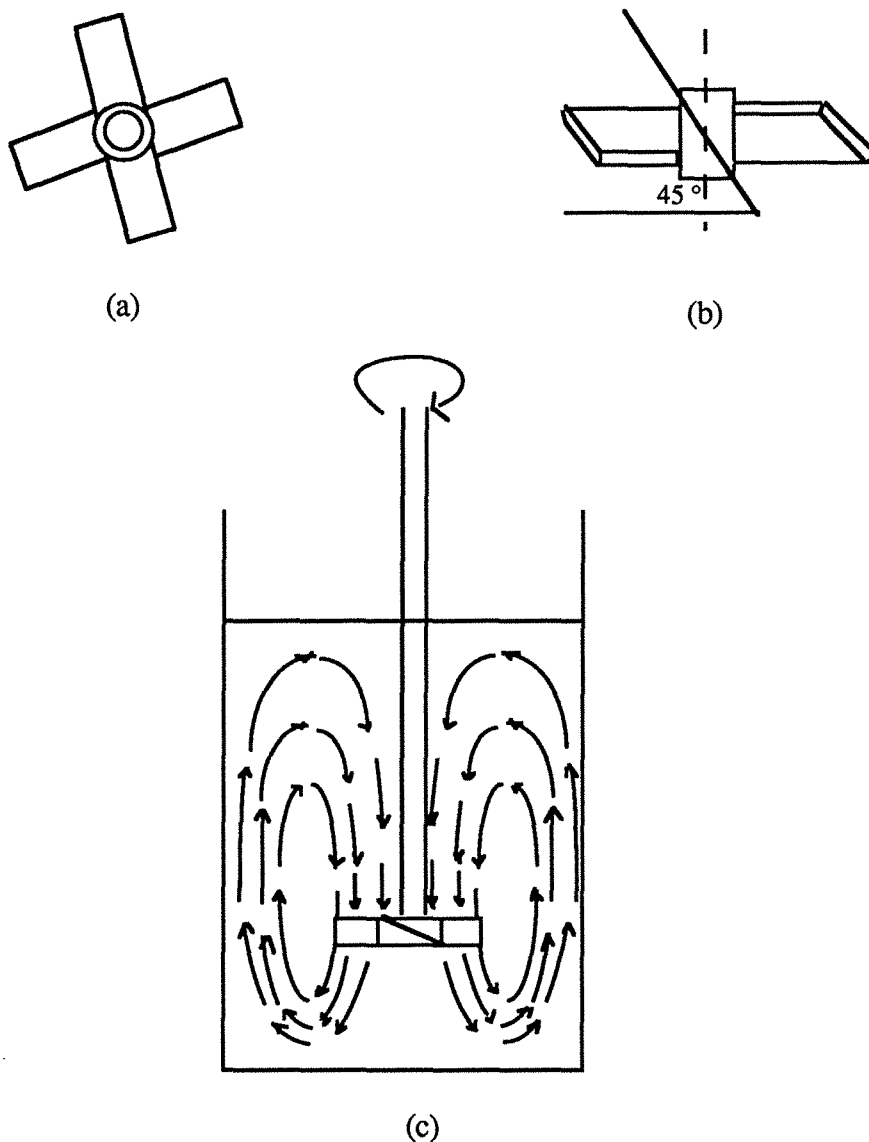


Figure 2.8 : Ecoulement (c) engendré par une turbine à quatre pales inclinées (a : vue de dessus ; b : vue de face).

Un système de chicanes a été placé au sein de la cuve afin d'éliminer le vortex produit à forte vitesse d'agitation. Une description complète du système agitation cuve-agitateur est présentée en figure 2.9.

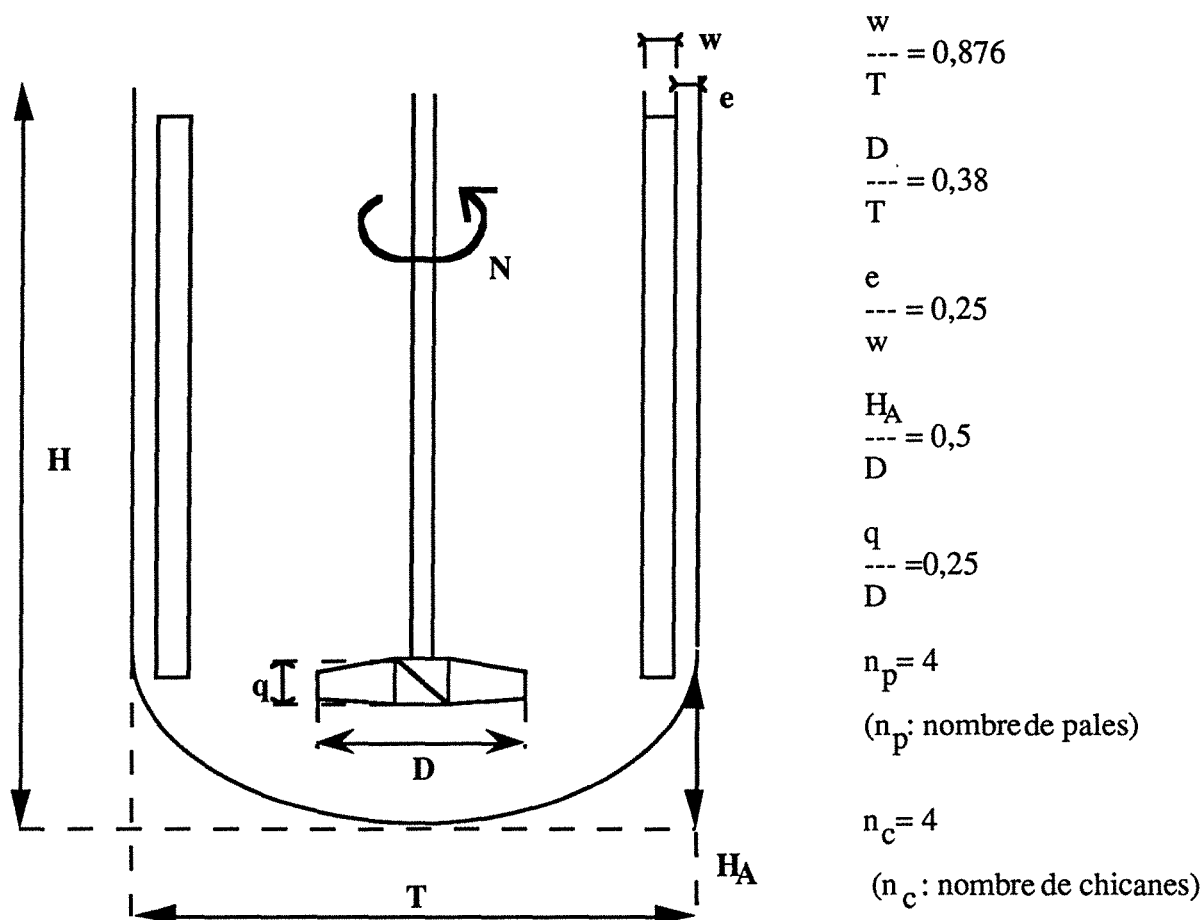


Figure 2.9 : Schéma de l'association cuve-agitateur.

I.3 Presse

Afin de procéder aux mesures de permittivité, les produits obtenus (granulés dans le cas de l'extrusion, billes dans le cas de l'encapsulation) ont été moulés par thermoformage.

A cette fin, on utilise une presse Schwabenthan constituée de deux plateaux réglés en température. La pression de moulage est de 150 bars. Le moule a été dimensionné de manière à obtenir des plaques de 18 cm de côté et 1,5 mm d'épaisseur.

II. REACTIFS

II.1 Constituants du mélange pour le procédé d'extrusion

Les constituants de départ pour les matériaux réalisés par extrusion, sont :

- pour la matrice thermoplastique : un polystyrène d'origine industrielle (Atochem, réf. : Lacqrène 7240) sous forme de granulés et contenant 8 % de polybutadiène.
- pour la charge : quatre variétés de noir de carbone dont les références et les caractéristiques figurent dans le tableau II.1.

Fabriquant	Appellation commerciale	Diamètre de la particule élémentaire (nm)	Surface spécifique (m ² /g)
Degussa	Printex XE2	35	1000
Degussa	Printex L6	18	265
Degussa	Printex L	23	100
Cancarb	N990	290	7

Tableau II.1 : Caractéristiques des noirs de carbone.

II.2 Réactifs pour l'encapsulation

Les réactifs suivants ont été utilisés sans traitement préalable :

- Monomères

Méthacrylate de butyle : MERCK, stabilisé avec 100 ppm d'hydroquinone monoéthyléther, masse molaire : 142,20 g.mol⁻¹.

Styrène : MERCK, stabilisé avec 20 ppm de tert-butyl-4-pyrocatechol, masse molaire : 104,15 g.mol⁻¹.

- Amorceur

Azobisisobutyronitrile : MERCK, masse molaire : 164,21 g.mol⁻¹.

- Stabilisant

Alcool polyvinylique : MERCK, masse molaire moyenne en poids : 72 000 g.mol⁻¹, hydrolysé à 98 %.

Phosphate tricalcique : PROLABO, masse molaire : 310 g.mol⁻¹.

III. MODES OPERATOIRES

III.1 Mélange par extrusion

Les étapes successives du procédé sont:

- le prémélangeage

Le polystyrène sous forme de granulés d'environ 3mm de diamètre est mélangé grossièrement au noir de carbone dans un récipient à l'aide d'une spatule

- l'alimentation

Le mélange est introduit dans une trémie doseuse à débit d'alimentation contrôlable. Un canal vibrant permet d'introduire en continu le mélange dans la vis. Le cône d'alimentation adapté au corps de la vis est refroidi à sa base par circulation d'eau pour éviter une fusion prématurée du polymère.

- la plastification et le malaxage

La zone d'alimentation de la vis est constituée d'un filet continu et permet le transport de la matière plastifiée dans la zone de malaxage et d'homogénéisation où s'effectue l'incorporation du noir de carbone.

- l'extraction

La filière circulaire montée en sortie de l'extrudeuse permet d'obtenir un jonc de section constante ($d = 8 \text{ mm}$) qui est refroidi par passage dans un bin d'eau. Il est ensuite coupé en bâtonnets d'environ 10 cm.

- la granulation

Les bâtonnets sont granulés séparément dans un broyeur puis séchés à l'étuve ($T = 100^\circ\text{C}$).

III.2 Encapsulation

Le mode opératoire suivi pour l'encapsulation de particules de noir de carbone par copolymérisation en suspension, de styrène et de méthacrylate de butyle, comporte les étapes suivantes :

(1) Préparation des solutions de réactifs

- Préparation de la phase aqueuse

les agents stabilisants sont tout d'abord introduits dans la phase aqueuse. L'alcool polyvinylique est dissous à chaud (90°C) dans de l'eau déminéralisée sous agitation magnétique. Après dissolution totale du PVA, le phosphate tricalcique est ajouté à la solution.

- Préparation de la phase organique

le mélange des deux monomères, styrène et méthacrylate de butyle, est effectué sous agitation magnétique. Les particules de noir de carbone sont dispersées dans cette phase organique à l'aide d'un ultra-homogénéiseur (§ I.2.1) pendant dix minutes à 72 000 trs/mn. L'amorceur (AIBN) est ensuite ajouté et la solution refroidie est maintenue pendant une dizaine de minutes sous agitation magnétique.

(2) Polymérisation

La phase aqueuse est introduite dans le réacteur. L'agitation est mise en route tandis que le réacteur est porté de la température ambiante à la température de réaction grâce à un thermostat. La phase aqueuse est purgée sous azote pendant une demi-heure puis la phase organique est introduite dans le réacteur au niveau de la surface du liquide afin d'éviter les projections sur les parois.

(3) Arrêt de la polymérisation

Lorsque le temps de polymérisation est écoulé, le mélange maintenu sous agitation est refroidi jusqu'à la température ambiante. Les billes de copolymère durcies sont ensuite récupérées par filtration sur tamis et lavées à l'eau déminéralisée afin d'éliminer toute trace d'agents stabilisants. Elles sont ensuite séchées à l'étuve sous vide pendant 24 heures.

IV. METHODES D'ANALYSE

Les méthodes d'analyse utilisées dans le cadre des deux procédés sont classées de la façon suivante :

- les quatre premiers paragraphes sont consacrés à la description des méthodes d'analyse utilisées dans le cadre du procédé d'encapsulation.
- dans le cinquième paragraphe, nous précisons la technique employée pour établir les courbes de distribution des temps de séjours (procédé d'extrusion).
- les quatre derniers paragraphes concernent les méthodes d'analyse qui ont permis de caractériser à la fois les matériaux issus de l'encapsulation et ceux issus de l'extrusion.

IV.1 Tamisage

Les billes obtenues par le procédé d'encapsulation sont tamisées à l'aide d'une tamiseuse mécanique (RETSCH) animée d'un mouvement oscillant vertical permettant de fractionner le produit en une gamme de 22 échantillons de tailles variant de 100 μm à 3500 μm . A chaque échantillon, on associe la taille moyenne correspondant au maillage du tamis sur lequel il a été récupéré. La distribution des tailles de particules est représentée par la courbe d'évolution de la fraction massique des échantillons en fonction de leur taille moyenne.

IV.2 Mesure de la conversion des monomères

IV.2.1 Mesure par gravimétrie

Le taux de conversion final des monomères a été déterminé en pesant la masse de billes récupérées après tamisage et séchage. Cependant, la fraction coalescée sur les chicanes et parfois sur les pales de l'agitateur, qui pouvait représenter jusqu'à 5 % de la masse totale des billes, n'a pas été prise en compte. Cette méthode présente donc une assez forte imprécision. Une deuxième manière de déterminer le taux de conversion final a donc été employée, qui consiste à doser par chromatographie en phase gazeuse le ou les monomère(s) résiduel(s).

IV.2.1 Mesure par chromatographie en phase gazeuse

IV.2.1.2 *Principe de la mesure*

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour analyser durant la polymérisation, la quantité de monomère résiduel dans les billes (Guillot, 1968). Un échantillon du milieu réactionnel est prélevé à un instant, t , puis dissous dans un solvant. Une filtration préalable de la solution à injecter est effectuée afin d'éliminer les particules de noir de carbone. Le filtrat est ensuite injecté dans le chromatographe. La volatilisation de la phase liquide de l'échantillon a lieu dans l'injecteur, spécialement conçu à cet effet. Une pré-colonne permet de retenir le polymère.

IV.2.1.2 *Caractéristiques techniques et conditions opératoires*

Technique :

Étalonnage externe avec des solutions de concentrations connues en monomères
Échantillon à analyser injecté à l'aide d'une seringue
Volume injecté : 3 μ l.

Appareillage :

Chromatographe : DELSI NERMAG DN 200
Intégrateur : MERCK D2500
Précolonne en verre garnie de laine de verre
Colonne capillaire CP-TM WAX 52 CB, Chrompack
Détecteur à ionisation de flamme
Injecteur "Inlet" en verre de conception Delsi Nermag,
suivi d'un diviseur (Rapport de division = 70)

Conditions opératoires :

Température d'injection : 170 °C
Température de la colonne : 80°C
Température du détecteur : 200 °C
Gaz vecteur : He, débit 1,7 ml/mn

IV.2.1.4 *Limites de la méthode*

Au cours des analyses, des difficultés techniques de deux ordres sont apparues :

La première est liée au mode de prélèvement de l'échantillon. Au début de la polymérisation, le milieu est suffisamment fluide pour que le prélèvement s'effectue sans problème. Dès que la viscosité des billes augmente (à partir du premier tiers de temps de polymérisation), il se produit un collage des billes à la paroi du tube de prélèvement de l'échantillon.

La seconde difficulté est liée au problème de la purification de l'échantillon avant son introduction dans l'injecteur. Il est possible lors de la filtration, qu'étant donnée la porosité importante des particules de noir de carbone, une partie du monomère reste adsorbée à leur surface.

IV.3. Détermination des masses molaires

IV.3.1 Principe

La distribution des masses molaires est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée en ligne à un photodiffusiomètre aux petits angles et à un réfractomètre différentiel. Le polymère à analyser est mis en solution dans du tétrahydrofurane. La solution obtenue est filtrée avant d'être injectée dans un appareil de chromatographie liquide équipé de colonnes remplies d'un gel poreux qui permet de séparer les macromolécules suivant leur volume hydrodynamique. A la sortie des colonnes, les macromolécules se trouvent fractionnées dans l'ordre de leurs masses molaires décroissantes.

Le photodiffusiomètre mesure le rapport de Rayleigh, tandis que le réfractomètre différentiel mesure la concentration en polymère de la fraction éluée. A partir de ces deux grandeurs, un logiciel approprié fournit les distributions des masses molaires et les masses molaires moyennes en nombre, \overline{M}_n , et en poids, \overline{M}_w .

IV.3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif de C.E.S utilisé (Millipore S.A-Waters) (figure 2.10) est constitué d'une pompe MS10, d'un injecteur U6K, de deux colonnes en série garnies de polystyrène-divinylbenzène (Ultra Styragel linéaire) et d'un four chauffant permettant de régler leur température. Deux détecteurs sont couplés avec ces colonnes : un photodiffusiomètre (Chromatix KMX6), constitué d'une source laser Helium-Neon ($\lambda = 633.10^{-9}$ m) de puissance 2.10^{-3} W, d'atténuateurs calibrés, d'une cellule de mesure et d'un photomultiplicateur, et un réfractomètre différentiel équipé d'un four réglé en température.

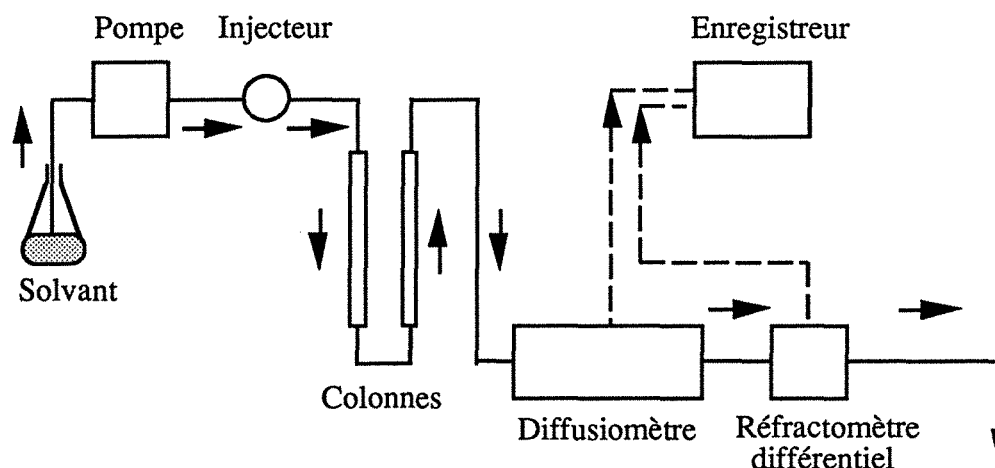


Figure 2.10 : Dispositif de détermination des distributions des masses molaires.

La masse molaire moyenne en poids, \overline{M}_w , des macromolécules en solution diluée est reliée au rapport de RAYLEIGH, R_θ , et à la concentration c par la relation :

$$\frac{Kc(1+\cos^2\theta)}{2\Delta R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2.2)$$

avec

- A_2 : deuxième coefficient du viriel, $m^3 \cdot mol \cdot kg^{-2}$
- c : concentration de la solution, $kg \cdot m^{-3}$
- \overline{M}_w : masse molaire moyenne en poids, $kg \cdot mol^{-1}$
- θ : angle entre les rayons lumineux incident et diffusé.

ΔR_θ est défini par la relation :

$$R_{\theta\text{solution}} - R_{\theta\text{solvant}} \quad (2.3)$$

avec

R_θ : rapport de RAYLEIGH, m^{-1}

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0} \frac{r^2}{v} \quad (2.4)$$

- v : volume diffusant, m^3
- r : distance à laquelle la diffusion est mesurée, m
- I_0 : intensité de la lumière incidente
- I_θ : intensité de la lumière diffusée.

K est donnée par l'expression :

$$K = \frac{4\pi n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4} \quad (2.5)$$

avec

- n_0 : indice de réfraction du solvant
- dn/dc : incrément d'indice de réfraction, $m^3 \cdot kg^{-1}$
- N_A : nombre d'Avogadro, $6.02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
- λ_0 : longueur d'onde, m .

La mesure de l'intensité de la lumière diffusée aux petits angles d'une solution diluée permet de simplifier l'équation précédente comme suit :

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2c \quad (2.6)$$

Connaissant les valeurs de K et A_2 , \overline{M}_w peut être déterminée de façon continue en mesurant ΔR_{θ} et c à chaque instant. Les deux signaux sont acquis en continu sur un enregistreur à deux voies et par un dispositif d'acquisition relié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel de calcul (GPC-LS VISCOTEK version 3.04).

IV.3.3 Préparations des échantillons à analyser

Les mesures permettant la détermination de la distribution des masses molaires nécessitent l'extraction préalable du noir de carbone dispersé au sein du polymère. Pour cela, les produits sont dissous dans du tétrahydrofurane. La solution obtenue est ensuite filtrée sur une membrane en cellulose régénérée (Sartorius SM 116), sous pression d'azote. Le polymère est récupéré par précipitation dans du méthanol ajouté au filtrat. Le volume de méthanol introduit est approximativement cinq fois supérieur au volume de filtrat. Après décantation, la solution est filtrée sous vide sur fritté n°2. Le polymère est ensuite lavé plusieurs fois avec du méthanol, puis séché à l'étuve sous vide, à 70°C.

IV.3.4 Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Chromatographe	Diffusiomètre aux petits angles	Réfractomètre différentiel
Température colonnes : 40 °C	Volume de la cellule : 15 µl	Température : 38 °C
Solvant : Tétrahydrofurane (MERCK)	Tension du photomultiplicateur : 730 mV	Volume de la cellule : 10 µl
Débit de solvant : 1 ml/mn	Constante d'atténuation : $1,436 \cdot 10^{-8}$	Sensibilité : 64
Volume injecté : 25 µl		Facteur d'échelle : 4.

Tableau II.2: Conditions opératoires.

IV.4 **Analyse de la structure chimique par Résonance Magnétique Nucléaire**

L'analyse par RMN du proton est réalisée sur des solutions contenant 3 à 5 % de polymère dans du chloroforme deutérié. La mesure est effectuée à température ambiante à une fréquence de 200 MHz. On enregistre la résonance des 2 protons O-CH₂ du groupement butoxylique O-C₄H₉ et la résonance des 5 protons du noyau benzénique pour le styrène (déplacement chimique : 6,8 ppm). La fraction molaire de chacun des comonomères est alors

obtenue par le rapport de l'aire correspondant à chaque groupement divisée par son nombre de protons.

On obtient la relation suivante :

$$\frac{F_{MtBu}}{F_{St}} = \frac{5}{2} \cdot \frac{S_{O-CH_2}}{S_{\phi}} \quad (2.7)$$

avec F_{MtBu} et F_{St} , respectivement la fraction molaire de méthacrylate de butyle et de styrène dans le copolymère,
 S_{O-CH_2} et S_{ϕ} , respectivement l'aire du pic de résonance des protons O-CH₂ du groupement butoxylique O-C₄H₉ et du noyau benzénique.

IV.5 Etablissement des courbes expérimentales de D.T.S.

IV.5.1 Traceur

IV.5.1.1 *Choix du traceur*

Pour obtenir une distribution des temps de séjour correcte, le traceur utilisé doit satisfaire aux exigences suivantes :

- il ne doit pas perturber l'écoulement du polymère
- il doit être stable dans les conditions d'extrusion
- sa diffusivité moléculaire doit être faible
- il ne doit pas être absorbé ou réagir avec la paroi de l'extrudeuse
- il doit pouvoir être injecté en un temps suffisamment court pour obtenir une injection-impulsion de Dirac
- la détection du traceur doit pouvoir être suffisamment sensible à l'analyse afin de pouvoir mesurer de faibles concentrations.

Un examen de la littérature concernant les méthodes de traçage en extrudeuses montre que divers types de traceurs ont été utilisés à ce jour. Ils peuvent être classés en trois grandes catégories : les colorants, les particules et les polymères modifiés. Le choix des expérimentateurs pour un traceur donné se fait sur la base de différents critères tels que : la facilité d'utilisation, la validité des résultats obtenus (reproductibilité, seuil de sensibilité à la détection, etc...), coût de revient, etc...

- les colorants

Les premières mesures de distribution des temps de séjour en extrudeuse ont été réalisées avec des colorants. Ainsi, Golba (1980), d'une part, et Bigg et Midleman (1974), d'autre part, ont utilisé respectivement le bleu de méthylène et l'érythrosine comme traceurs. La détection est réalisée dans les deux cas par spectrophotométrie dans le domaine ultraviolet ou visible. Cette méthode offre l'avantage de permettre une détection visuelle directe. C'est un

moyen rapide pour obtenir une première approximation du temps de passage moyen du traceur dans l'extrudeuse.

- les particules

Les particules regroupent un vaste ensemble de traceurs. Sans être exhaustif, on peut citer :

- les billes de verre

Weiss et Stomato (1989) ont effectué une série d'expériences de traçage en extrudeuse mono-vis en utilisant des microsphères de verre. La concentration du traceur en sortie est déterminée par analyse thermogravimétrique : le polymère est décomposé à 300 °C et l'on pèse la masse de traceur restant. Les résultats montrent que le temps de séjour dépend considérablement de la taille des microsphères utilisées.

- les poudres radioactives

Ce type de traceur est très largement utilisé. Wolf et White (1976) ont employé du dioxyde de manganèse dans le cadre d'une étude sur le comportement rhéologique du polyéthylène en extrudeuse bi-vis. Le manganèse ^{56}Mn se décomposant en un isotope de l'élément fer ^{56}Fe lorsqu'il est soumis à un flux de neutrons, il est possible de connaître avec précision sa concentration dans le polymère à l'aide d'un compteur Geiger, moyennant un traitement du signal par collimation. L'avantage de l'utilisation d'un traceur radioactif est de permettre des mesures en tout point de l'extrudeuse. Il est donc possible de connaître les profils des distributions de temps de séjours intermédiaires le long de la vis d'extrusion. Cependant, cette méthode requiert des mesures de sécurité très sévères et des coûts d'investissements importants.

- les poudres magnétiques

Ce type de traceur a été utilisé par Eise et col. (1983) et Puaux et col. (1993). L'ajout d'une poudre magnétique, telle que le trioxyde de fer Fe_2O_3 à un polymère permet de changer la perméabilité magnétique du milieu. La détection se fait à l'aide de bobines alimentées par un courant alternatif. La calibration est réalisée en utilisant une résistance variable dans un montage électrique de type pont de Wheastone, qui permet également l'amplification du signal. Les principales difficultés de cette méthode sont la sensibilité à la détection et le temps de réponse du système de détection. En fait, pour pouvoir utiliser cette méthode, une concentration relativement importante en poudre ferromagnétique est nécessaire, ce qui peut modifier les propriétés rhéologiques du fluide étudié.

- les poudres de noirs de carbone

Golba (1980) a développé une méthode employant le noir de carbone comme traceur. Dans ce cas, l'ajout du noir de carbone au polymère modifie sa constante diélectrique. Celle-ci est enregistrée à l'aide d'une cellule diélectrique placée en sortie de l'extrudeuse. L'avantage de cette méthode est de pouvoir mesurer la distribution des temps de séjours en

ligne ce qui permet un gain de temps appréciable par rapport aux méthodes d'analyses qui nécessitent un échantillonnage de l'extrudat.

Les polymères modifiés

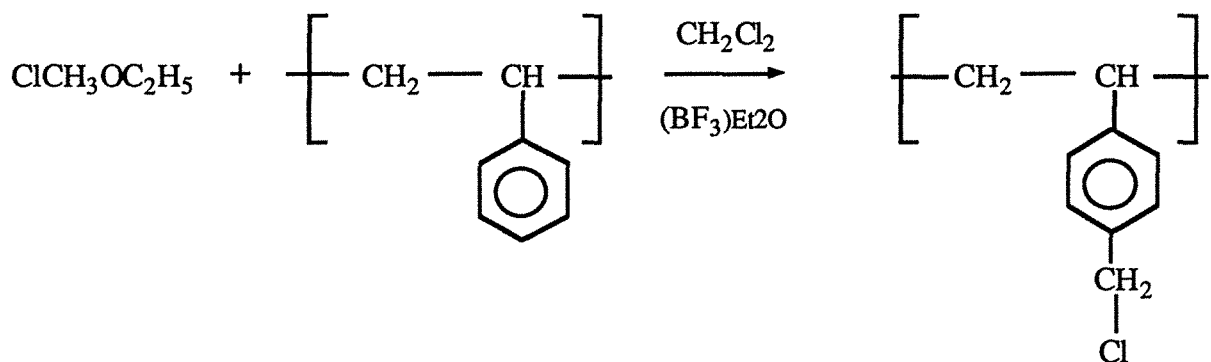
Le large éventail de particules pouvant être utilisées comme traceur permet à chaque expérimentateur de choisir le traceur le plus adéquat pour un polymère donné. Cependant, il existe un débat portant sur la validité des techniques de mesures de distributions de temps de séjour d'un polymère employant des particules comme traceur. En effet, deux questions se posent : l'écoulement des particules est-il représentatif de l'écoulement d'un polymère qui possède des propriétés rhéologiques différentes ? Les particules ne modifient-elles pas l'écoulement du polymère ? Afin de résoudre ces deux problèmes, Lappe et Potente (1986), d'une part, et Weiss et Stomato (1989), d'autre part, ont proposé d'utiliser des traceurs possédant les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide étudié. Ce type de traceur peut être obtenu par modification du polymère étudié.

Ainsi, Cassagnau et col. (1991) ont réalisé une analyse comparative des distributions de temps de séjour du polychlorure de vinyle en utilisant successivement comme traceur de l'anthracène et deux autres traceurs qui sont des polymères modifiés. Ceux-ci sont obtenus respectivement par greffage de groupements thiophénate et anthracène sur la chaîne de polychlorure de vinyle. Les résultats de l'étude montrent que les distributions de temps de séjours peuvent être sensiblement différentes suivant que l'on utilise l'anthracène sous forme libre ou sous forme greffée au polymère et ceci particulièrement au niveau de la dispersion des courbes. Une étude similaire a été menée pour le polystyrène par Weiss et Stomato (1989). La modification du polymère a été réalisée de deux manières différentes : d'une part, par substitution d'atomes d'hydrogène de la chaîne polymère par des atomes de Deutérium, et d'autre part, par addition de groupements sulfonates neutralisés par des tributylamines sur les groupements phényle du polystyrène. Dans le premier cas, la méthode de détection employée est la RMN du proton, dans le second cas on fait appel à une méthode de dosage chimique des groupements sulfonates. Des observations similaires au cas du polychlorure de vinyle ont été notées pour les courbes de distributions des temps de séjour. Il semble donc, à l'examen de ces résultats, que dans le cas des polymères, l'utilisation comme traceur d'un polymère modifié soit plus adéquate que celle d'une poudre.

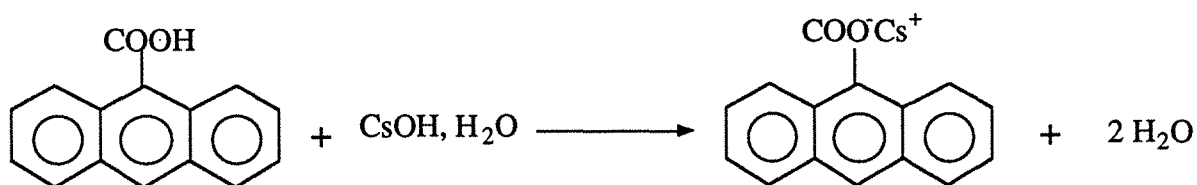
Dans le cadre de notre étude, nous avons donc choisi comme traceurs dans un premier temps, l'anthracène sous forme libre et dans un second temps, l'anthracène greffé sur le polystyrène (ce dernier constituant la matrice polymère lors des expériences de malaxage).

IV.5.1.2 *Synthèse*

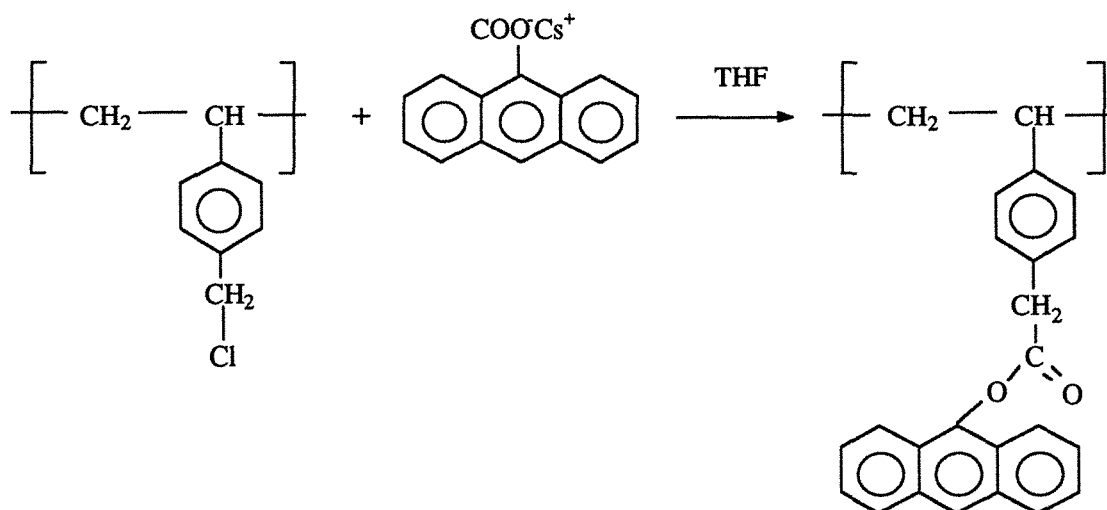
Le traceur à synthétiser est l'anthracène greffé sur le polystyrène. Ce greffage a été réalisé dans les conditions expérimentales suivantes, décrites par ailleurs par Tang et coll. (1988). Les différentes étapes de la réaction sont représentées en figure 2.12.



Réaction 1: Chlorométhylation du polystyrène.



Réaction 2: Préparation du sel de Césium de l'acide anthracène-9-carboxylique.



Réaction 3: Greffage de l'anthracène sur le polystyrène.

Figure 2.12 : Etapes de préparation du polystyrène greffé.

Dans un premier temps, on réalise la chlorométhylation du polystyrène (figure 2.12, réaction 1) : le polystyrène est tout d'abord dissous dans un solvant (dichlorométhane) auquel sont ajoutés successivement le réactif (chlorométhyléthyléther) puis le catalyseur (complexe trifluorure de bore-éther diéthylique). La solution est ensuite chauffée sous reflux pendant 3 heures. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi par un bain de glace et d'isopropanol puis 5 ml de méthanol acidifié sont ajoutés afin de détruire le catalyseur et le réactif excédentaires. Le polystyrène chlorométhylé est isolé par précipitation dans du

méthanol acidifié suivi par une reprecipitation dans du méthanol pur.

D'autre part, on réalise le sel de césium de l'anthracène par réaction de l'acide anthracène-9-carboxylique et de l'hydroxyde de césium monohydraté (figure 2.12, réaction 2).

La dernière étape consiste à effectuer le greffage du sel ainsi préparé sur le polymère (figure 2.12, réaction 3). Un excès de sel de césium d'anthracène est ajouté au polystyrène chlorométhylé. La solution est ensuite chauffée à 60°C pendant 4 heures. A la fin de la réaction, le polystyrène greffé est isolé par précipitation dans du méthanol. Le produit est purifié par redissolution dans du tétrahydrofurane puis reprecipitation à nouveau dans du méthanol.

IV.5.2 Méthode de traçage

IV.5.2.1 *Injection*

L'introduction du traceur a été réalisée suivant une injection de type impulsion de Dirac. Le malaxeur fonctionnant en régime permanent, l'expérience consiste à injecter une quantité donnée de traceur pendant un temps très court devant le temps de passage.

En sortie du malaxeur, des échantillons de l'extrudat sont ensuite collectés, toutes les trente secondes, pendant 20 minutes.

IV.5.2.2 *Détection*

La détection du traceur dans l'extrudat a été réalisée par spectrofluorimétrie. Les spectres de fluorescence en excitation continue ont été obtenus en utilisant un spectrofluorimètre Jobin Yvon, JY 3.

IV.6 **Analyse élémentaire**

Des analyses élémentaires ont été effectuées sur les produits afin de vérifier la teneur en noir de carbone dans les différents matériaux. Les teneurs en carbone et en hydrogène sont déterminées à l'aide de l'appareil de semi-microanalyse. Le pourcentage d'oxygène est obtenu par différence.

IV.7 **Analyse thermique différentielle**

Les mesures de température de transition vitreuse, T_g , sont déterminées à l'aide d'un microcalorimètre à compensation de puissance, D.S.C. 7 PERKIN ELMER.

L'analyse est faite sur des masses d'échantillon de 20 mg. La vitesse de montée en température est fixée à 20°C/mn.

IV.8 Caractérisation diélectrique

Il existe de nombreuses méthodes de mesure des caractéristiques électromagnétiques des matériaux. Dans le domaine d'étude qui nous intéresse (ondes hyperfréquences), la technique retenue est celle dite de mesure en "espace libre".

IV.8.1 Principe

La méthode de détermination en "espace libre" de la permittivité d'un matériau est basée sur la mesure du déphasage et de l'atténuation d'une onde hyperfréquence à la traversée ou à la réflexion de l'onde par le matériau. A partir de ces deux mesures et en résolvant les équations de propagation du champ électromagnétique, il est alors possible de calculer la permittivité du matériau.

IV.8.2 Appareillage

Le schéma d'ensemble du dispositif de mesure, appelé banc de mesure, est donné dans la figure 2.15. Il est équipé d'une antenne d'émission et d'une antenne de réception à réflecteurs ellipsoïdaux à deux foyers, d'un diamètre de 500 mm et d'une distance focale de 1 m. L'échantillon à caractériser, sous forme de plaque carrée de 180 mm de côté, est placé dans un porte-échantillon situé au foyer commun des deux antennes. Pour chaque fréquence de l'onde, le signal envoyé par l'antenne d'émission est comparé au signal transmis ou réfléchi par l'antenne. L'ensemble du système est géré par un ordinateur qui fixe les fréquences de l'onde. Il permet également le positionnement des antennes et du porte-échantillon.

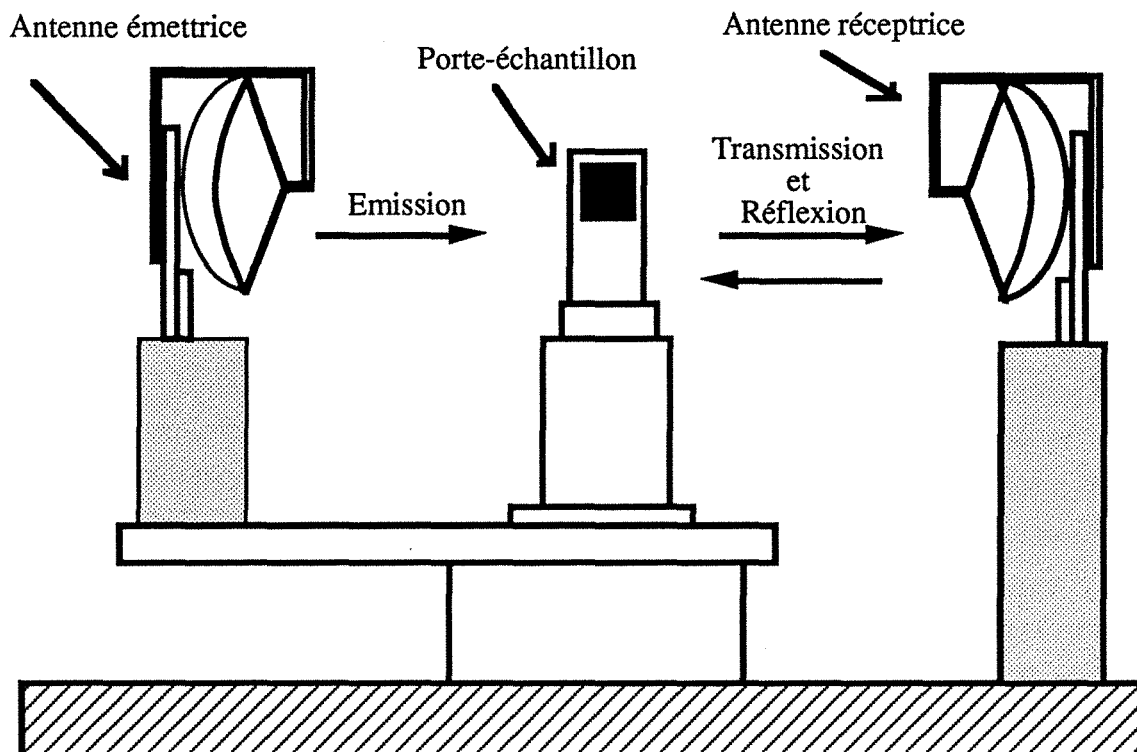


Figure 2.15 : Dispositif de mesure de permittivité des matériaux.

IV.8.3 Procédure de mesure

Pour chaque échantillon étudié, on mesure l'atténuation et le déphasage de l'onde en transmission et en réflexion pour une gamme de fréquence s'étendant de 10 à 18 GHz.

- mesure en réflexion

Une mesure de référence est effectuée avec une plaque métallique parfaitement réfléchissante, dont le coefficient de réflexion est égal à 1. Le matériau à caractériser est ensuite placé dans le porte-échantillon, la face réfléchissante dans le même plan que la plaque métal de référence, et dans l'axe de rotation du porte-échantillon.

- mesure en transmission

Les deux antennes sont positionnées face à face. La référence dans ce cas, est constituée par de l'air, dont le coefficient de transmission vaut 1. La seconde acquisition se fait avec le matériau en place sur le porte-échantillon.

IV.9 Analyse d'images

IV.9.1 Introduction

Les images obtenues par microscopies optique, électronique à transmission, ou électronique à balayage,...) fournissent une description qualitative de la microstructure d'un matériau. L'utilisation de l'analyse d'images permet une quantification objective des morphologies, et autorise la recherche de corrélations entre :

- morphologie et paramètres de synthèse/mise en oeuvre. Ainsi, dans notre travail, l'utilisation de l'analyse d'images permet l'étude de l'influence des conditions opératoires d'extrusion sur la qualité du mélange des particules de noir de carbone et du polymère.

- entre morphologie et propriétés des matériaux. La modélisation de la permittivité des matériaux composites nécessite la connaissance de paramètres structuraux (taille et forme des inclusions, répartition, etc..) qui sont fournis par analyse quantitative d'images réalisées sur des coupes de matériaux.

IV.9.2 Obtention des images

Suivant le type d'échantillon à observer, plusieurs cas se présentent :

- étude des poudre de noir de carbone

La visualisation des granules de poudres de noir de carbone ne nécessite pas de préparation particulière. Celles-ci sont placées directement sous le champ du microscope optique. Pour étudier les agrégats de noir, on effectue une dispersion préalable des granules dans une solution de méthanol par sonication. Leur visualisation est réalisée soit par microscopie électronique à transmission, soit par microscopie électronique à balayage.

- étude des matériaux issus du procédé d'extrusion ou du procédé d'encapsulation

Pour étudier la structure des matériaux composites se trouvant sous forme de billes, d'extrudat ou de plaques, on prélève sur le matériau un échantillon de quelques millimètres de long qui est inclus dans une résine thermodurcissable (l'échantillon est placé dans un moule dans lequel on coule la résine et la polymérisation s'effectue, en étuve, à 60 °C pendant 48 heures). Des coupes d'une épaisseur d'un micromètre, réalisées à l'aide d'un ultra-microtome, sont ensuite observées au microscope optique ou au microscope électronique à transmission.

IV.9.3 Dispositif expérimental

Lorsqu'on utilise la microscopie optique, les images obtenues sont visualisées directement sur un moniteur (Mitsubishi) par l'intermédiaire d'une caméra vidéo (caméra Bosh à tube vidicon) placée sur le microscope. Dans le cas de la microscopie électronique à transmission ou à balayage, on réalise tout d'abord des clichés photographiques qui sont placés sur un banc de reproduction et filmés par une caméra vidéo. Comme dans le cas

précédent, les images sont ensuite visualisées sur le moniteur. Dans un deuxième temps, les images analogiques observées sont numérisées selon le format 512X512 pixels en trame carrée sur une profondeur de 8 bits (256 niveaux de gris) par une carte d'acquisition Matrox. Le traitement des images est alors effectué à l'aide des différents outils disponibles dans un logiciel spécialisé d'analyse d'images (VisilogTM de Noesis) sous Unix, fonctionnant sur station de travail Sun. Un schéma complet du système est donné dans la figure 2.16.

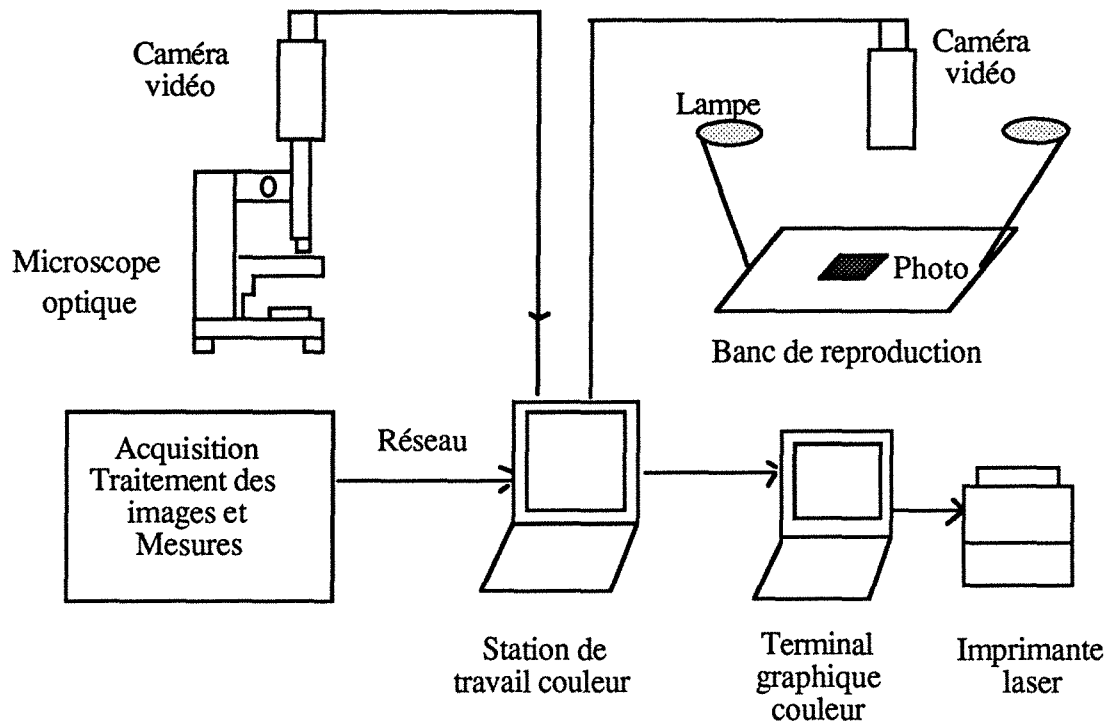


Figure 2.16 : Dispositif d'analyse d'images.

IV.9.4 Méthodes de traitement numérique d'images

Un fois les images acquises, l'extraction des différents paramètres morphologiques s'effectuent après un traitement numérique de l'image, dont nous présentons ici les différents opérations élémentaires.

IV.9.4.1 Binarisation d'images

L'image acquise est une image numérique à 256 niveaux de gris. On peut la représenter comme une matrice carrée de N lignes et N colonnes constituée de N_i ($N \times N$) points ou "pixels". Chaque élément de la matrice contient la valeur de l'intensité lumineuse mesurée en ce point, qui varie entre 0 (pour le noir) et 255 (pour le blanc). L'histogramme des niveaux de gris associé à une image représente la fréquence de distribution en nombre des niveaux de gris occupés.

La binarisation permet d'extraire de l'image les objets sur lesquels porteront la mesure. Ceux-ci se voient donner la valeur de 1 tandis que le fond de l'image reçoit la valeur

0. (figure 2.17). L'obtention de cette image binaire s'effectue par une opération de seuillage : on ne retient de l'image que les pixels ayant un niveau de gris supérieur ou égal à un seuil ng .

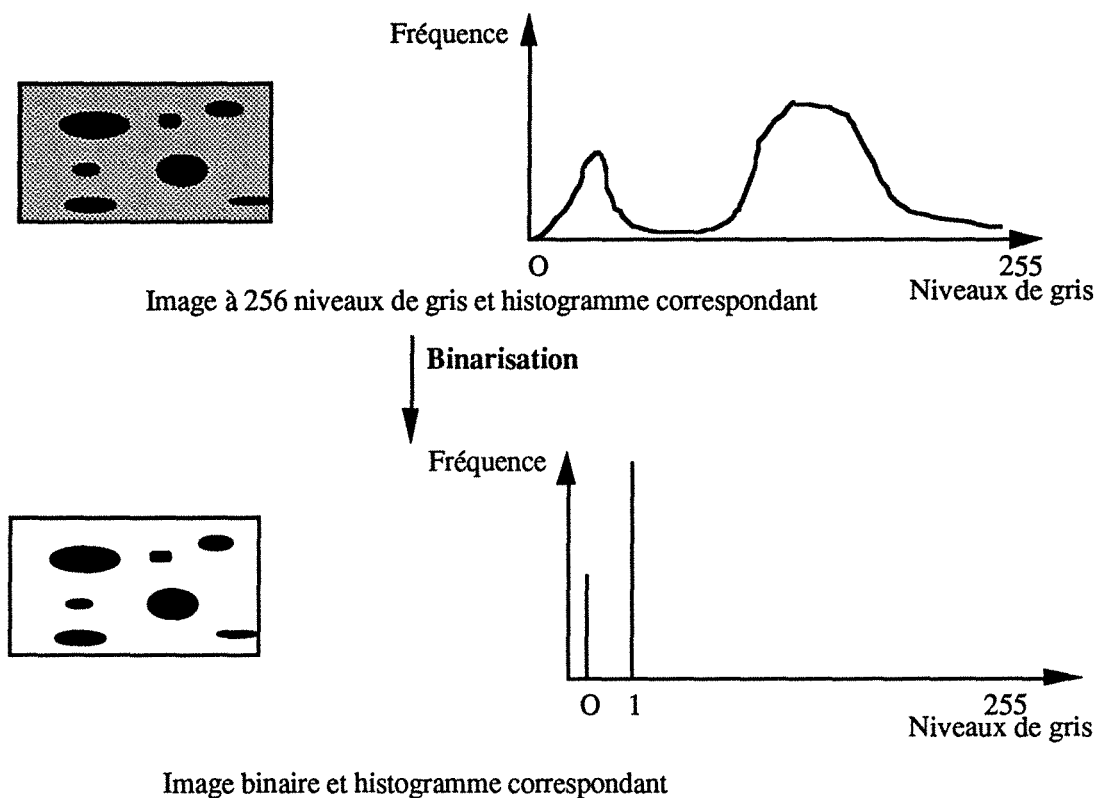


Figure 2.17 : Binarisation d'une image à 256 niveaux de gris.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé deux méthodes de seuillage.

- *étude des poudre de noir de carbone.*

Les images de granules de poudres ou d'agrégat de noir de carbone présentant deux zones très contrastées (les objets et le fond de l'image), le seuillage se fait en repérant directement le minimum sur les histogrammes correspondants.

- *étude des matériaux issus du procédé d'extrusion ou du procédé d'encapsulation*

Les images de ces matériaux présentent en général trois zones, dont le seuil est parfois impossible à repérer directement sur l'histogramme. Nous avons alors utilisé un algorithme de seuillage automatique basé sur la méthode développée par Serra (1982) pour déterminer les seuils supérieurs et inférieurs de chaque zone.

IV.9.4.2 Opérations sur images binaires

- transformations de base

Une image seuillée n'est pas nécessairement exempte de défauts. Pour modifier les images binaires, la morphologie mathématique offre des transformations performantes. Il est ainsi possible de supprimer des particules ou des points isolés, de séparer des objets qui se touchent ou à l'inverse de connecter des objets fragmentés au seuillage, de supprimer des

halos, d'effectuer des corrections d'effet de bords, etc..

Le principe de la morphologie mathématique repose sur la comparaison de la structure inconnue, l'image que l'on étudie, à un ensemble de formes, les éléments structurants dont on maîtrise toutes les caractéristiques et cela au moyen de relations booléennes telles que l'intersection ou l'inclusion. La figure 2.18 donne les principales opérations morphologiques ainsi que les transformations obtenues.

A partir de ces opérations, nous avons construit une série d'algorithmes permettant le traitement automatique des images binaires.

- squelettisation et transformations de voisinage

Dans le cas de l'étude des poudres de noir de carbone, le nombre de ramifications dans un agrégat. a été déterminé par une opération de squelettisation qui permet de réduire les objets à un ensemble de lignes d'épaisseur 1 pixel constituant leur armature (figure 2.19) La définition du squelette est obtenue en pratiquant une série d'ouvertures et fermetures sur l'objet.

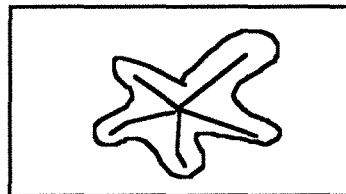


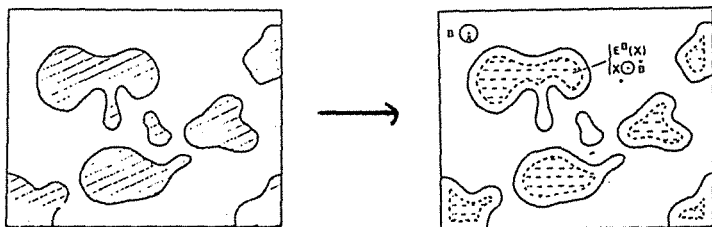
Figure 2.19 : Squelettisation homotypique.

Pour déterminer la zone d'influence des agglomérats, dans les images de matériaux issus du procédé d'extrusion ou du procédé d'encapsulation, nous avons utilisé une méthode de transformation de voisinage, la partition de Voronoï. A partir des images binaires, on effectue une dilatation des objets suivant les règles de croissance suivantes : (1) quand deux grains entrent en contact, la croissance cesse le long du contact et continue partout ailleurs (2) la croissance d'un point est achevée quand elle est arrêtée dans toutes les directions.

L'image obtenue est représentée figure 2.20

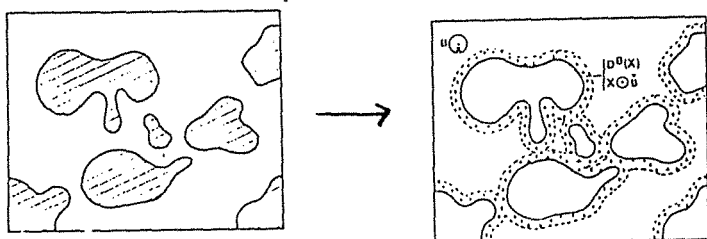


Figure 2.20 : Transformation d'une image par la méthode de la partition de Voronoï.



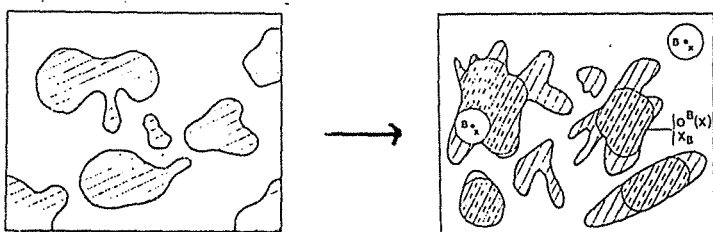
- permet d'enlever les points isolés, les petites particules
- en éliminant les isthmes étroits permet de déconnecter les objets

Erosion d'un ensemble d'objets par un élément structurant circulaire



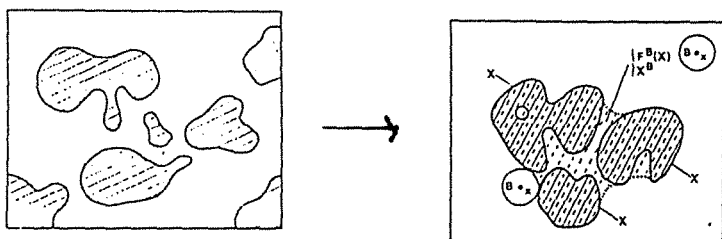
- permet de combler les petits trous et les golfes compris entre deux objets

Dilation d'un ensemble d'objets par un élément structurant circulaire



- contribue essentiellement à adoucir les contours

Ouverture d'un ensemble d'objets par un élément structurant circulaire



- permet de combler les petits trous et les fins canaux internes
- d'effectuer des reconnections en préservant au mieux la forme des objets

Fermeture d'un ensemble d'objets par un élément structurant circulaire

Figure 2.18 : Principales opérations morphologiques.

IV.9.5 Mesures de paramètres morphologiques

Une fois la binarisation et le traitement de l'image binaire effectués; il est possible de déterminer différents paramètres morphologiques du constituant étudié (granules ou agrégats dans le cas de l'étude des poudres, agglomérats dans le cas des matériaux issus des procédés d'extrusion et d'encapsulation).

IV.9.5.1 Proportion et forme

La proportion représente la surface ou le volume occupé par le constituant étudié relativement aux autres constituants du matériau. On obtient facilement la proportion en surface, S, à partir de l'histogramme en niveaux de gris de l'image. Elle est égale à :

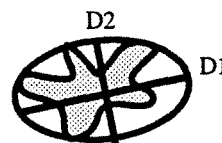
$$S = \frac{\sum_{ng_{inf.}}^{ng_{sup.}} f_i n_i}{255 \sum_0 f_i n_i} \quad (2.8)$$

avec f_i : fréquence du niveau de gris i,
 n_i : niveau de gris i,
 $ng_{sup.}$: niveau de gris supérieur de la zone étudiée,
 $ng_{inf.}$: niveau de gris inférieur de la zone étudiée.

En général, la forme des constituants étudiés n'est pas ronde. Pour en quantifier le caractère plus ou moins rond, nous avons introduit un critère de forme défini de la manière suivante :

$$f = \frac{D_1}{D_2} \quad (2.9)$$

avec D_1 : diamètre du grand axe de l'ellipse équivalente,
 D_2 : diamètre du petit axe de l'ellipse équivalente.



2

IV.9.5.2 Taille

Le paramètre choisi pour caractériser la taille des constituants étudiés est le diamètre équivalent (diamètre égal à celui d'un disque de même surface que le constituant). En utilisant une procédure incluse dans le logiciel d'analyse quantitative d'images, on peut calculer directement la distribution des diamètres équivalents et le diamètre moyen correspondant.

Lorsque l'on étudie la granulométrie des poudres de noir de carbone, les diamètres calculés correspondent aux diamètres maximaux des granules. Par contre, lorsque l'on observe

des coupes de matériaux issus des procédés d'extrusion et d'encapsulation, les diamètres calculés correspondent aux diamètres de sections des particules dans le plan de coupe. Pour réaliser la reconstitution de la granulométrie dans R^3 , on peut utiliser une méthode numérique statistique développée par Johnson-Saltykov (1958) qui nécessite de faire l'hypothèse de particules sphériques.

IV.9.6 Caractérisation de la dispersion

Le problème de la description de la dispersion des particules dans un matériau est complexe. Il est nécessaire de trouver un paramètre ou une fonction permettant de différencier quantitativement des états de dispersion différents. Dans le cadre de notre étude, nous en avons retenu deux : la fonction distribution radiale, et la fonction de répartition des plus proches voisins. Un programme a été réalisé et intégré au logiciel d'analyse d'image afin de déterminer ces deux fonctions pour les images de coupes de matériaux issus des procédés d'extrusion et d'encapsulation. Elles sont ensuite comparées à celles de dispersions modèles dont on connaît les fonctions caractéristiques.

- Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale, $N(P,r)$ est définie de la manière suivante : si l'on considère un ensemble de points, P , et un disque, $B(r)$, de rayon r , centré en un point $P_x \in P$, on appelle fonction de distribution radiale, le nombre moyen de points de l'ensemble P inclus dans le disque $B(r)$, lorsque le centre de celui-ci occupe successivement tous les points p appartenant à P (figure 2.21).

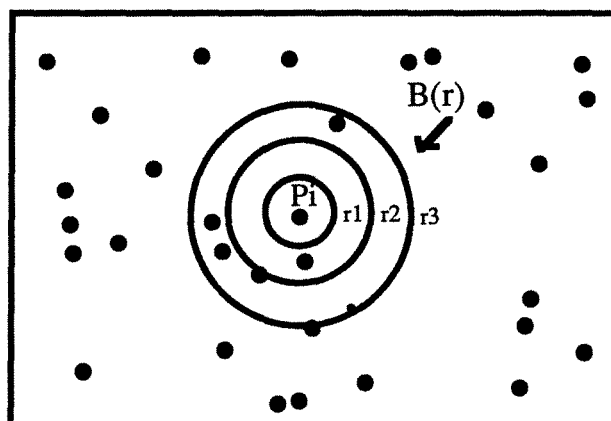


Figure 2.21: Exemple de construction d'une distribution radiale.

A partir de cette fonction, $N(P,r)$, on peut établir trois autres fonctions :

- la fonction de distribution radiale réduite, notée $K(P,r)$, est définie par la relation suivante :

$$K(P,r) = \frac{N(P,r)}{\sigma} \quad (2.10)$$

avec σ : densité moyenne de points de l'ensemble P.

- la fonction de densité radiale, notée $N'(P,r)$, est qui est définie par la relation :

$$N'(P,r) = \frac{dN(P,r)}{dr} \quad (2.11)$$

- la fonction de densité radiale réduite, notée $K'(P,r)$, est qui est définie par la relation :

$$K'(P,r) = \frac{N'(P,r)}{\sigma} \quad (2.12)$$

- *Fonction densité des distances entre plus proches voisins*

Au lieu de s'intéresser à la totalité des points dispersés autour d'un point donné, on peut s'intéresser uniquement aux plus proches voisins des points P_x de l'ensemble P défini précédemment. La fonction de densité des distances entre plus proches voisins, $f_i(P_n,r)$, est définie de telle sorte $f_i(P_n,r)dr$ représente la probabilité pour que i points soient inclus dans le domaine $d(B(r))$ (enveloppe dr du disque $B(r)$).

A partir de cette fonction, on peut calculer la distance moyenne $\bar{r}_i(P_n)$ entre les plus proches voisins :

$$\bar{r}_i(P_n) = \int_0^{\infty} r f_i(P_n, r) dr \quad (2.14)$$

Soit pour le premier plus proche voisin :

$$\bar{r}_1(P_n) = \int_0^{\infty} r f_1(P_n, r) dr \quad (2.15)$$

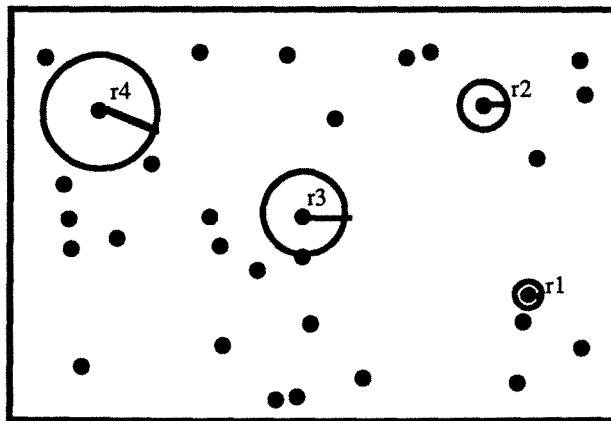


Figure 2.22 : Densité des distances des plus proches voisins.

- *Comparaison avec des modèles probabilistes*

Les diverses fonctions décrites précédemment offrent la possibilité de comparer entre elles la dispersion de différents matériaux mais elles peuvent également être utilisées pour comparer une dispersion expérimentale donnée à des modèles de dispersions dont on connaît des fonctions de distributions. Un bon nombre de ces modèles probabilistes sont calculables à partir d'un modèle de Poisson. Nous allons décrire ce dernier et indiquer les principaux modèles qui en découlent (les schémas associés à chaque modèle sont représentés figure 2.23)

- Modèle poissonien de points

Le modèle poissonien de points est le modèle le plus simple. Il est constitué d'un ensemble de points distribués uniformément dans l'espace de telle sorte que l'implantation de chaque point est indépendante de celle des autres.

- Modèle de centres de boules dures ("hard-core process")

Dans le modèle de centres de boules dures, on implante des points selon un processus de Poisson et le point n'est retenu que s'il se trouve au moins à une distance $2R$ d'un point déjà implanté.

- Modèle d'amas de points ("cluster process")

Dans un modèle d'amas de points, on implante, suivant un processus de Poisson, des points selon une densité θ . Chacun de ces points est le centre d'une boule d'influence de rayon R dans laquelle N points sont implantés aléatoirement, le nombre N étant lui-même aléatoire.

- Modèle booléen

Le schéma booléen se construit en deux étapes :

- 1) on implante des points suivant un processus de Poisson de densité σ
- 2) en chaque point du processus de Poisson, on implante un grain primaire, A_i , dont on connaît la forme (polyèdre, disque, etc..). Le grain primaire est soit un ensemble déterminé (disque ou sphère de rayon r) soit un ensemble aléatoire (disque ou sphère de taille aléatoire). Chaque point du processus de Poisson est donc un germe pour les grains primaires, mais à la différence d'un modèle de sphères dures, il peut y avoir avec le modèle booléen interpénétration des grains entre eux.

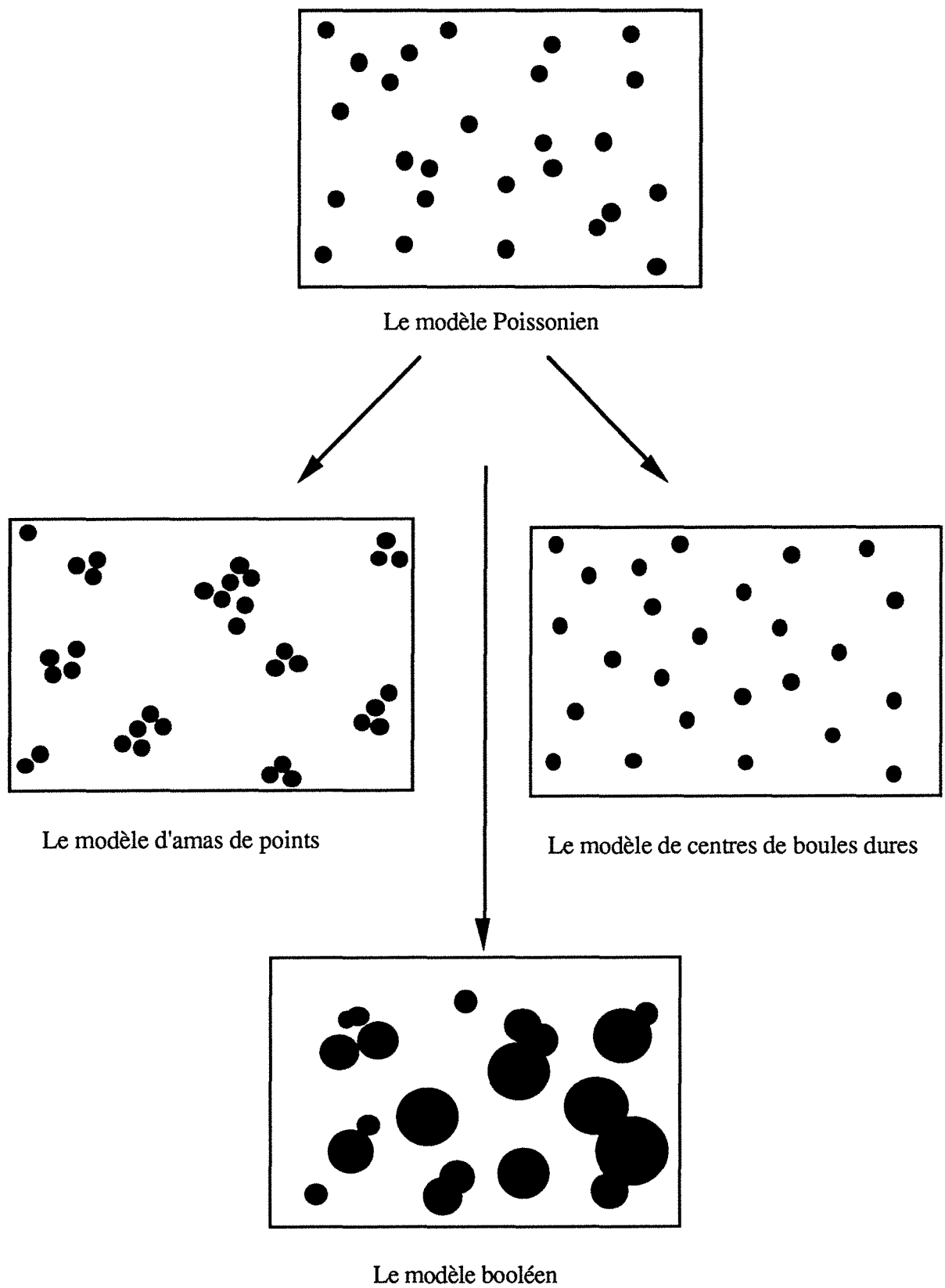


Figure 2.23 : Les différents modèles probabilistes.

Pour établir les fonctions de distribution radiale et distribution des plus proches voisins des modèles, des séries d'images ont été créées en implantant des points suivant les lois de dispersion caractéristiques de chaque modèle et avec une densité de points identique à la densité des agglomérats des images réelles. Les caractéristiques de la fonction de distribution pour chaque modèle sont données dans le tableau II.3.

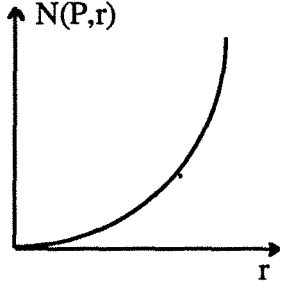
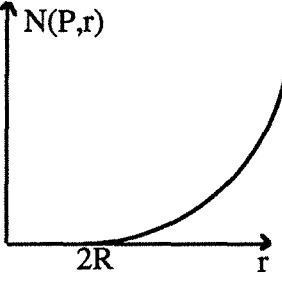
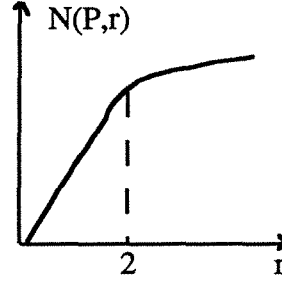
Modèle	Poissonien	De boules dures	D'amas de points
Courbe de distributions radiales			
Caractéristiques	la fonction est une fonction puissance d'ordre deux en r dans un espace à deux dimensions	abscisse origine = $2R$ lorsque r augmente, la fonction devient égale à celle d'un processus poissonien de même densité.	la fonction de distribution présente un palier dont l'abscisse correspond au diamètre d'exclusion

Tableau II.3 : Caractéristiques des courbes de distributions radiales des différents modèles.

PREMIERE PARTIE

Etude du mélange par extrusion

Première Partie

Etude du procédé d'extrusion

Dans le chapitre bibliographique, nous avons souligné l'importance de l'influence de la répartition des particules conductrices de noir de carbone au sein de la matrice polymère sur la permittivité des matériaux composites absorbants les ondes hyperfréquences. L'objectif de cette étude vise le contrôle de cette répartition lors de la mise en oeuvre d'un procédé de mélange par extrusion. Comme nous le verrons, il s'agit là d'un problème très complexe et ce pour différentes raisons.

La description complète de la répartition du noir de carbone au sein du polymère implique la connaissance à la fois de la morphologie (taille, forme, etc..) des particules, de leur localisation spatiale dans le matériau (dispersion, orientation, etc...) et de leur concentration. Le phénomène de percolation vient ajouter une difficulté supplémentaire à la description de la dispersion de la charge, puisque que pour des concentrations en noir de carbone supérieures au seuil de percolation, les particules de noir de carbone ne sont plus individualisables mais forment un réseau continu au sein de la matrice polymère.

Par ailleurs, il est intéressant de connaître les contraintes auxquelles sont soumises les particules de noir de carbone pendant l'extrusion du polymère en fusion. Notons enfin que la détermination de l'écoulement des polymères dans une extrudeuse est un problème qui, à l'heure actuelle, n'est pas encore complètement résolu.

Plusieurs questions seront soulevées au cours des deux chapitres suivants :

Quelles relations existe-t-il entre les paramètres de fonctionnement de l'extrudeuse et la morphologie du matériau obtenu ? Peut-on substituer à ces relations établies généralement de façon empirique des relations reposant sur des bases scientifiques solides ? Enfin, est-il possible de parvenir à un contrôle suffisamment fiable du procédé pour obtenir la dispersion voulue ? Cette dernière question est particulièrement importante pour les producteurs de matériaux composites. En effet, ils doivent non seulement atteindre un objectif qualitatif, mais également quantitatif, ce qui suppose d'optimiser les productions en réduisant le pourcentage de produits hors spécifications.

Pour essayer de répondre à ces interrogations, l'étude des mécanismes de mélange des constituants dans l'extrudeuse est menée de la manière suivante :

Dans un premier temps, nous cherchons à caractériser et modéliser l'écoulement du polymère seul dans l'extrudeuse, à partir de l'analyse des distributions de temps de séjour. Cette étude fait l'objet du chapitre 3.

Dans un second temps, l'extrusion du polymère sera réalisée en présence de noir de carbone. L'observation de la structure du matériau en sortie de filière permettra alors de quantifier l'influence des conditions d'extrusion (vitesse de rotation de la vis, débit d'alimentation) sur la répartition finale de la charge. Un modèle de dispersion du noir de carbone au cours de l'extrusion sera finalement proposé afin de rendre compte de ces résultats. Le chapitre 4 est consacré à l'exposé de ce modèle.

CHAPITRE 3

Analyse de l'hydrodynamique de l'extrudeuse

I.	INTRODUCTION	61
II.	ASPECT THEORIQUE : DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR	61
II.1	Introduction.....	61
II.2	Principe et définitions	61
II.3	Modèles théoriques	62
II.3.1	Modèle de dispersion axiale	63
II.3.2	Modèle d'association de réacteurs	64
II.4.	Travaux antérieurs	66
II.4.1	Extrudeuses monovis	67
II.4.1.1	Caractéristiques	67
II.4.1.2	Modélisation des distributions des temps de séjour	69
II.4.2	Extrudeuses bivis	70
II.4.2.1	Caractéristiques	70
II.4.2.2	Modélisation des distributions des temps de séjour	72
II.4.3	Extrudeuses Buss	75
II.4.3.1	Caractéristiques	75
III.	RESULTATS ET DISCUSSION	77
III.1	Résultats expérimentaux	77
III.1.1	Conditions opératoires	77
III.1.1.1	Zone de fonctionnement de l'extrudeuse	77
III.1.1.2	Choix des paramètres opératoires.....	78
III.1.2	Courbes expérimentales de D.T.S.....	78
III.1.2.1	Influence du traceur	78
III.1.2.2	Courbes expérimentales obtenues avec l'anthracène greffé sur le polymère.....	81
III.2	Modélisation de l'écoulement du polymère	85
III.2.1	Choix du modèle	85
III.2.2	Calcul des courbes théoriques de D.T.S.	87
III.2.3	Paramètres du modèle	88
III.2.3.1	Calcul des paramètres.....	88
III.2.3.2	Influence des paramètres sur le modèle	89
IV.	CONCLUSION	94

I. INTRODUCTION

L'objectif poursuivi dans ce chapitre est la caractérisation et la modélisation de l'écoulement du polymère dans l'extrudeuse de type Buss utilisée dans le cadre de notre étude. Cette dernière possédant des caractéristiques de fonctionnement communes aux extrudeuses monovis et bivis, les modèles développés pour chacun de ces types d'appareils sont présentés. En s'appuyant sur ces résultats et sur l'analyse des distributions de temps de séjour établies expérimentalement, un modèle spécifique de l'extrudeuse Buss a été établi.

II. ASPECT THEORIQUE : DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR

II.1 Introduction

Comme il a été rappelé dans le premier chapitre (§ II.2.1), il existe deux approches d'étude de l'écoulement d'un polymère dans une extrudeuse : l'approche analytique et l'approche systémique. La méthode analytique consiste à résoudre les équations de l'hydrodynamique, telles qu'elles ont été établies par Navier-Stokes. La connaissance exacte des profils de vitesse permet alors de remonter au gradient de pression et au temps de séjour en tout point du système. Cependant, la complexité de la géométrie et du mode de fonctionnement de l'extrudeuse ainsi que la rhéologie du polymère limitent ici la portée d'une telle modélisation. C'est pourquoi, nous avons choisi de privilégier une approche plus globale fondée sur l'étude des distributions des temps de séjour (D.T.S.). En une seule fonction, l'essentiel de l'information sur l'écoulement du polymère est rassemblé, permettant d'établir un modèle hydrodynamique fondé sur l'association de réacteurs idéaux.

II.2 Principe et définitions

Les caractéristiques d'écoulement d'un polymère dans un système déterminé (réacteur, conduite, extrudeuse, etc..) peuvent être déterminées à partir de l'étude des D.T.S. Cette approche de la modélisation des écoulements a été introduite par Danckwerts en 1953. L'établissement des courbes de D.T.S. utilise la méthode des traceurs, qui consiste à marquer les molécules entrant dans le malaxeur et à suivre leur histoire jusqu'à la sortie (figure 3.1). Pour cela, on emploie un traceur qui peut être un traceur radioactif, un colorant, ou tout autre substance décelable par une propriété physique caractéristique telle que la conductibilité électrique, thermique, etc...

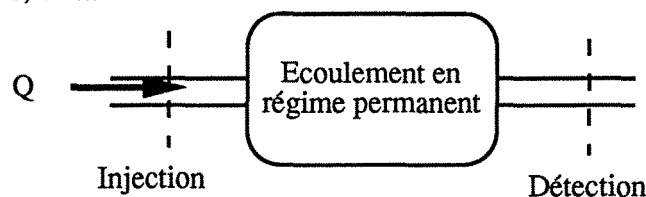


Figure 3.1 : Technique de traçage dans un système en écoulement permanent.

En régime de fonctionnement stabilisé du système étudié, on impose à l'aide du traceur un certain signal à l'entrée et on relève en sortie la réponse du système en fonction du temps. La courbe de distribution des temps de séjour est calculée d'après la courbe de concentration en traceur à la sortie en fonction du temps et les équations établies par Danckwerts (1953). Les distributions discrète et discrète intégrale des temps de séjour sont respectivement définies par les relations (3.1) et (3.2) :

$$E_i = \frac{c_i}{\sum_{i=1}^n c_i \Delta t} \quad (3.1) \quad F_j = \frac{\sum_{i=1}^j c_i \Delta t}{\sum_{i=1}^n c_i \Delta t} \quad (3.2)$$

avec c_i : concentration du traceur dans chaque échantillon (de 1 à n),
 Δt : intervalle de temps entre chaque échantillonnage.

La normalisation des données par rapport au temps de séjour moyen donne respectivement les équations (3.3) et (3.4) :

$$E(\theta) = E(t) \bar{t} \quad (3.3) \quad F(\theta) = F(t) \quad (3.4)$$

avec θ : temps normalisé, $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$ (3.5)

$$\bar{t} : \text{temps de séjour moyen, } \bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i c_i \Delta t}{\sum_{i=1}^n c_i \Delta t} = \sum_{i=1}^n t_i E_i \Delta t \quad (3.6)$$

Outre le temps de séjour moyen, la variance est également un paramètre important de la D.T.S. puisqu'elle caractérise sa dispersion autour de la moyenne, \bar{t} . Elle est définie par :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2 c_i \Delta t}{\sum_{i=1}^n c_i \Delta t} = \sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2 E_i \Delta t \quad (3.7)$$

II.3 Modèles théoriques

Une fois les courbes de D.T.S. expérimentales établies, il s'agit de les confronter à différents modèles théoriques susceptibles de représenter au mieux les résultats obtenus. Le choix d'un modèle particulier s'effectue ensuite en gardant à l'esprit que la relation entre un écoulement déterminé dans un système donné et la D.T.S. correspondante n'est pas univoque. C'est pourquoi, le maximum des informations connues sur la géométrie du système étudié

doivent être intégrées au modèle, qui est validé ensuite pour différents modes de fonctionnement du système.

Les modèles théoriques, que nous allons présenter dans les paragraphes suivants, reposent sur une observation expérimentale commune à toutes les extrudeuses (§ II.3.3.1). La réponse dite impulsionnelle (réponse à une injection-impulsion de type Dirac du traceur) est intermédiaire entre deux cas limites : d'une part le réacteur piston pour lequel l'écoulement se fait par tranches parallèles sans qu'il y ait passage du fluide de l'une à l'autre (temps de séjour unique pour toutes les molécules), et d'autre part le réacteur agité continu dans lequel le mélange est parfait. Les modèles ont pour but de préciser, de façon quantitative, la contribution à l'écoulement global de ces deux types d'écoulement.

II.3.1 Modèle de dispersion axiale

Le modèle de dispersion axiale a souvent été utilisé pour décrire la D.T.S. dans les extrudeuses, au début des années 70 (Todd D.B., 1975 (a) ; Pinto G. et Tadmor Z., 1970). Ses avantages sont de ne posséder qu'un seul paramètre et de donner les équations théoriques de D.T.S. de façon analytique. Il repose sur la superposition d'un écoulement piston convectif de vitesse, V_z , et d'une dispersion axiale obéissant formellement à la loi de Fick et caractérisée par une diffusivité effective, D_L . D_L est un coefficient phénoménologique qui dépend à la fois du fluide étudié, du régime d'écoulement et de la structure géométrique du système. Dans une extrudeuse, la cause de dispersion axiale est le profil radial de vitesse qui s'établit entre le fourreau et la vis (§ III.3.1.2). Suivant ce modèle, l'équation de conservation de la matière se met sous la forme :

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - V_z \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.8)$$

Todd et Irving (1969) ont montré que la solution de cette équation, suite à une injection-impulsion de type Dirac d'un traceur dans une extrudeuse (considérée comme un réacteur semi-ouvert), est donnée par la relation :

$$\frac{C}{C_0} = \sqrt{\frac{P_{eL}}{\pi \tau}} \exp\left(-\frac{P_{eL} (1-\tau)^2}{4 \tau}\right) - \frac{P_{eL}}{2} \exp(P_{eL}) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{\frac{P_{eL} (1+\tau)}{4 \tau}}}\right) \right] \quad (3.9)$$

avec $\tau = \frac{t}{\bar{t}}$,

$$P_{eL} = \frac{D_L}{V_z L}, \text{ nombre adimensionnel de Peclet.} \quad (3.10)$$

Levenspiel (1972) a montré que la variance de la D.T.S, σ^2 , est alors donnée par :

$$\sigma^2 = \frac{2}{P_{eL}^2} \left[P_{eL} - 1 + e^{-P_{eL}} \right] \quad (3.11)$$

La figure 3.2 précise comment, en sortie de l'extrudeuse, la concentration du traceur varie suivant les valeurs du nombre de Péclet. Quand celui-ci est égal à zéro, le modèle est équivalent à un réacteur piston. Lorsqu'il tend vers l'infini, on obtient le modèle du réacteur parfaitement agité.

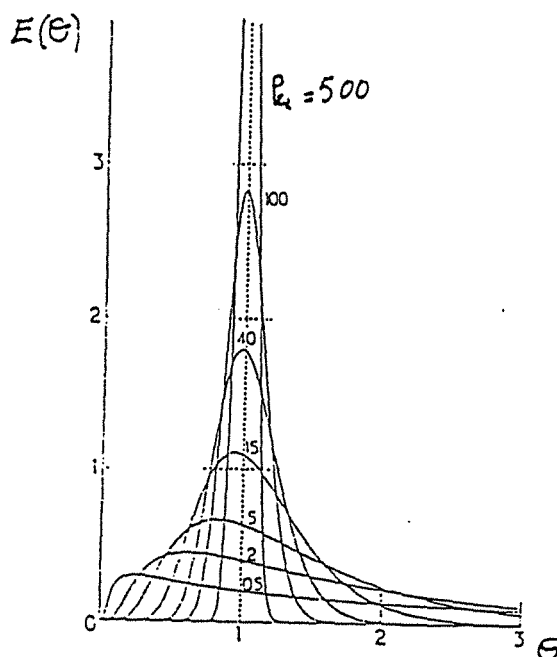


Figure 3.2 : Distribution des temps de séjour en fonction de la valeur du Péclet.

Todd et Irving (1969) ont mis au point une méthode pour déterminer graphiquement la valeur du nombre de Péclet à partir des courbes de D.T.S. La valeur ainsi obtenue leur a permis de quantifier le degré de dispersion axiale dans l'extrudeuse. Ils ont pu ainsi comparer entre elles, selon leur l'efficacité de mélange, différentes extrudeuse bivirus.

II.3.2 Modèle d'association de réacteurs

Ce type de modèle est beaucoup plus souple que le précédent puisqu'il permet, à partir d'associations de modules élémentaires idéaux (i.e. pour lesquels les caractéristiques d'écoulement sont parfaitement connues), de représenter, en choisissant judicieusement le nombre et le type d'associations, un grand nombre de courbes expérimentales de D.T.S. Bien que l'on ne dispose plus alors d'une équation analytique de la D.T.S. du modèle, cette dernière peut être déterminée de manière numérique. A l'heure actuelle, il existe des logiciels qui permettent un calcul rapide de la D.T.S. de tels systèmes d'associations .

II.3.2.1 *Modules élémentaires*

Les modules élémentaires susceptibles d'être associés, sont le réacteur piston et le réacteur parfaitement agité. Les résultats principaux pour ces deux systèmes idéaux d'écoulement sont rappelés dans le tableau III.1.

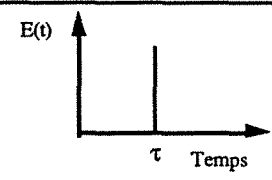
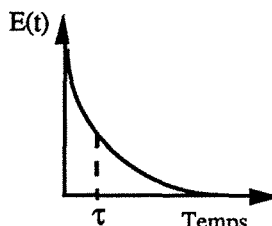
Module élémentaire	Caractéristique	Equation de DTS	Distribution intégrale normalisée	Courbe
Réacteur Piston (RP)	Toutes les molécules ont le même temps de séjour.	$E(t) = \delta(t - \tau)$ $\tau = V/Q$	$F(\theta) = 0 \quad \theta < 1$ $F(\theta) = 1 \quad \theta \geq 1$	
Réacteur Parfaitement Agité (RPA)	La probabilité de sortie est la même pour toutes les molécules.	$E(t) = 1/\tau \exp(-t/\tau)$ $\tau = V/Q$	$F(\theta) = 1 - e^{-\theta}$	

Tableau III.1 : Caractéristiques des écoulements du réacteur piston et du réacteur agité continu.

II.3.2.2 Les différents types d'associations

L'association d'un ou de plusieurs de ces réacteurs idéaux permet de modéliser l'écoulement d'un fluide présentant une D.T.S. intermédiaire entre celles de ces deux systèmes (figure 3.3).

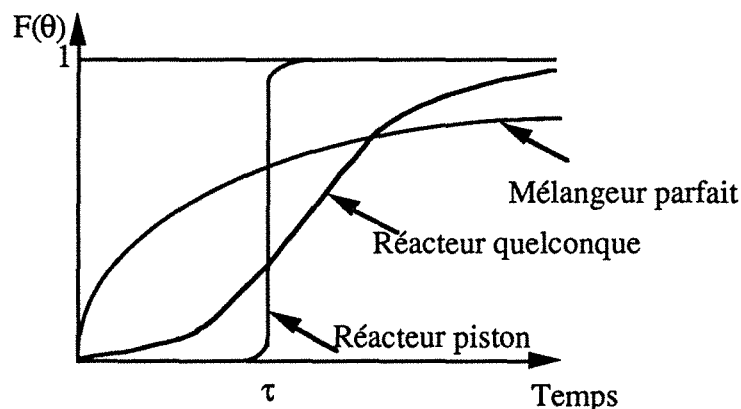


Figure 3.3 : Comparaison des courbes de distributions intégrales des temps de séjour.

A l'heure actuelle, il existe un certain nombre d'associations qui sont devenues classiques. On peut citer :

- le modèle des mélangeurs en cascade (figure 3.4). Ce modèle à deux paramètres, J , nombre de réacteurs et, V , volume des réacteurs, permet de passer progressivement de l'écoulement de réacteur parfaitement agité continu ($J = 1$) à l'écoulement piston (J infini).

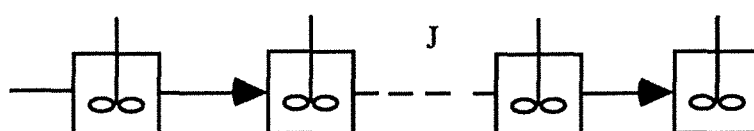


Figure 3.4 : Modèle des mélangeurs en cascade.

- le modèle des mélangeurs en cascade avec échange (figure 3.5). Ce modèle à trois paramètres permet notamment de rendre compte de courbes expérimentales présentant des traînées importantes.

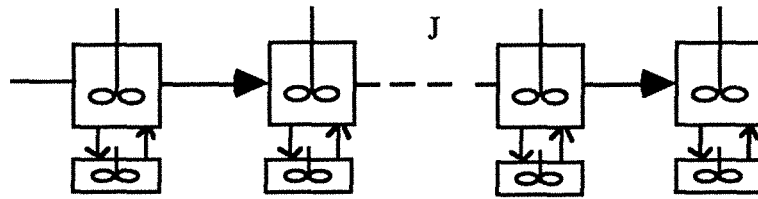


Figure 3.5 : Modèle des mélangeurs en cascade avec échange.

- le modèle "Gamma" (figure 3.6). Ce modèle a été utilisé notamment par Boissonnat (1991) dans la description des écoulements dans des cuiseurs-extrudeurs bivis. Il s'agit de la généralisation du modèle décrit par Wen et Fan (1990) et qui prévoit un court-circuit sur la zone de mélange.

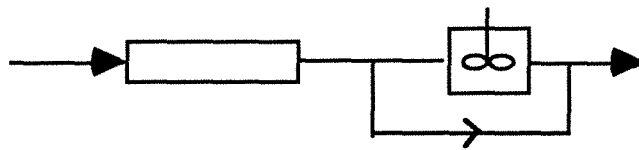


Figure 3.6 : Modèle "Gamma".

En pratique, le nombre de modèles est infini et chaque système particulier fait appel à une nouvelle série d'associations. Ceci sera mis en évidence dans les prochains paragraphes sur la modélisation des écoulements dans les extrudeuses à partir des D.T.S.

II.4 Travaux antérieurs

L'objectif visé ici est de faire le point sur les travaux réalisés jusqu'à présent pour modéliser l'écoulement d'un polymère dans une extrudeuse à partir de l'étude des distributions des temps de séjour. L'examen de la littérature sur ce sujet montre qu'il existe une grande variété de comportements hydrodynamiques, et donc de modèles, liée à la diversité des géométries et des modes de fonctionnement des extrudeuses. En effet, depuis leur création en 1879, les extrudeuses ont été développées de façon à répondre à un nombre croissant de fonctions. On peut citer ici :

- *la mise en forme* (Wippler C., 1989 ; Barbarit A. , 1985) : C'est la première fonction de l'extrudeuse. L'extrusion permet d'obtenir une masse plastique homogène capable de s'écouler, sous l'effet de la pression engendrée, à travers une filière de forme adaptée au profil final souhaité (tubes, barres, feuilles, plaques, etc..). L'extrudeuse doit alors assurer un écoulement du polymère avec un débit important et régulier.

- *la dévolatilisation* : Cette opération est réalisée dans l'extrudeuse placée en sortie d'un réacteur de polymérisation, pour purifier un polymère du solvant et/ou du(des) monomère(s) résiduels. Si la polymérisation se déroule dans l'extrudeuse, il peut être

également nécessaire de débarrasser le polymère de sous-produits volatils. Des zones de décompression doivent être alors aménagées le long de la vis.

- *la réaction* (Maier C., 1993) : L'extrudeuse est considérée comme un réacteur. Les transformations subies sont diverses : réactions de polycondensations, de greffage, etc... L'écoulement doit alors favoriser le contact entre les différents réactifs en augmentant les surfaces d'échanges.

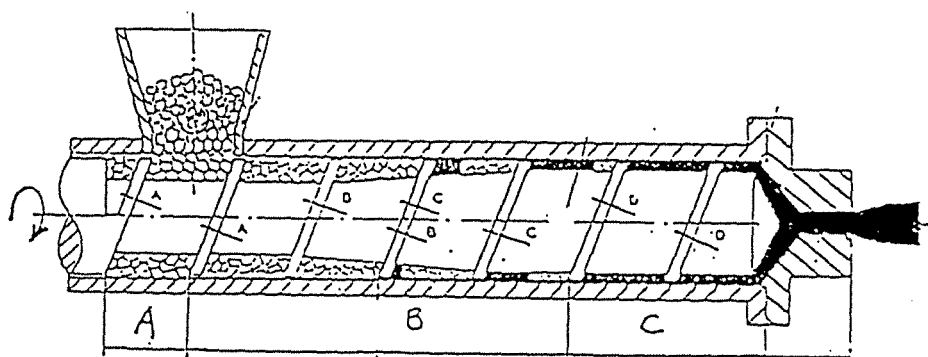
- *le mélange* (Colbert J.A., 1989) : L'extrudeuse permet le mélange d'un polymère et de divers additifs. Il peut s'agir de pigments liquides destinés à colorer les plastiques, de charges solides comme des fibres de verres pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères ou également d'autres polymères pour élaborer des alliages aux propriétés diverses. L'écoulement doit, dans ces conditions, favoriser les mélanges dispersif et distributif entre les différentes phases en présence.

Ce dernier point nous intéressant plus particulièrement dans cette étude, nous soulignerons, dans les paragraphes suivants, les modifications techniques qui ont été apportées aux extrudeuses pour améliorer le mélange. L'extrudeuse de type Buss étudiée ici a été choisie pour ces bonnes fonctions de mélange. Comme elle possède des caractéristiques communes à la fois aux extrudeuses monovis (présence d'une seule vis d'extrusion) et bivis (taux de remplissage pouvant être inférieur à un), nous comparerons entre eux les différents modèles établis pour représenter l'écoulement du polymère dans ces appareils.

II.4.1 Extrudeuses monovis

II.4.1.1 *Caractéristiques*

Dans une extrudeuses monovis, on distingue en général trois domaines d'écoulement du polymère (figure 3.7).



A, zone de transport

B, zone la plastification

C, zone de pompage

Figure 3.7 : Zones d'écoulement du polymère dans les extrudeuses monovis.

A chaque zone, correspond une fonction particulière :

- dans la zone de transport (ou d'alimentation), A, la matière est convoyée sous forme solide. Il est maintenant clairement établi (Zhu F., 1991), que dans cette section de l'extrudeuse, les granulés de polymère progressent, sans mélange, suivant un écoulement de type piston. La longueur de cette zone est égale à environ 2 ou 3 fois le diamètre de la vis.

- dans la zone de plastification, B, le polymère passe de l'état de poudre ou de granulés solides à l'état de polymère fondu. Le mécanisme de fusion a fait l'objet de nombreuses études (Lee K.Y. et Han C.D., 1991 ; Lindt J.T., 1985). A l'heure actuelle, le modèle le plus couramment admis est celui développé par Tadmor (1986). Le polymère se plastifie d'abord au contact du fourreau et forme un film fluide enrobant le solide (A, figure 3.8). Le film ainsi formé s'épaissit peu à peu jusqu'à créer une poche de matière fondue qui s'accumule à l'arrière du filet de la vis et qui augmente au fur et à mesure que le polymère progresse le long de la vis (B, figure 3.8).

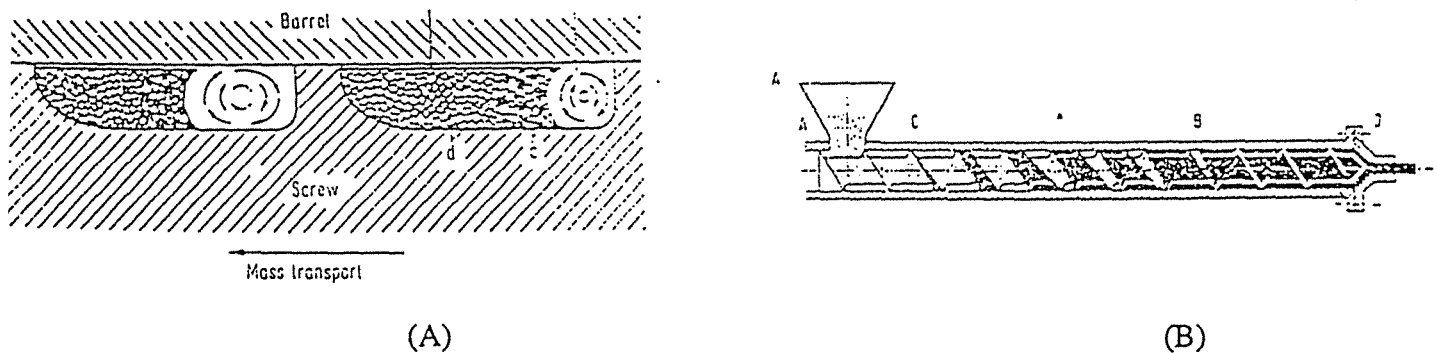


Figure 3.8 : Fusion du polymère dans la zone de plastification (d'après Tadmor (1985)).

- dans la zone de pompage (ou d'extrusion), le polymère subit une mise sous pression. L'écoulement dans cette zone (Piaux J.P. et Ainsier A., 1993 (a)), est la somme d'un écoulement de type Couette dans le sens direct (le polymère glisse entre la paroi fixe du fourreau et la paroi mobile de la vis) et d'un écoulement de type Poiseuille, dû au gradient de pression qui s'établit entre l'entrée de l'extrudeuse et la filière (annexe 1), dans le sens inverse.

Dans le cas des extrudeuses monovis, les trois zones sont considérées comme totalement remplies par le polymère.

Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses modifications techniques ont été apportées aux vis pour améliorer, d'une part le mélange dispersif, et d'autre part le mélange distributif :

- le mélange distributif est favorisé par des profils de vis, qui provoquent la division et la réorientation du flux de polymère (figure 3.9). Nous verrons par la suite (chap. 4, §

III.2.2), comment il est possible de déterminer le nombre de réorientations dans le cas de l'extrudeuse de type Buss utilisée dans le cadre de notre étude.

- le mélange dispersif est quant à lui intensifié par la présence sur la vis ou sur le fourreau d'obstacles à l'écoulement (ergots, barrière). Le polymère, au passage de ces restrictions, subi des taux de cisaillement importants, qui accroissent la dispersion (figure 3.10).

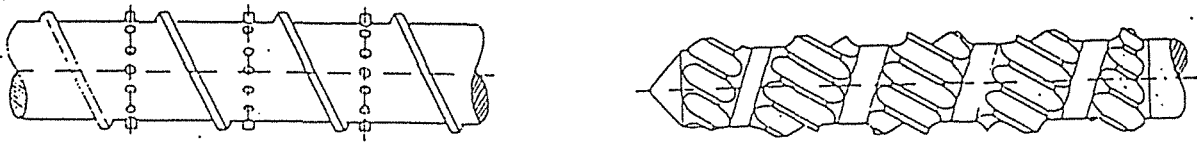


Figure 3.9 : Elements favorisant le mélange distributif dans les extrudeuses monovis.



Figure 3.10 : Elements favorisant le mélange dispersif dans les extrudeuses monovis.

II.4.1.2 Modélisation des distributions des temps de séjour

a - Influence des conditions opératoires sur les D.T.S

Comme nous l'avons souligné précédemment (§ II.2.1), les courbes de D.T.S. obtenues pour les extrudeuses monovis, et cela quel que soit le type de vis choisi, présentent un profil semblable, intermédiaire entre la D.T.S. d'un réacteur piston et celle d'un réacteur parfaitement agité. La figure 11 illustre cette caractéristique : elle représente les D.T.S. obtenues par Kemblowski et Sek (1981) pour l'extrusion du polyéthylène en extrudeuse monovis pour différents débits d'alimentation, vitesses et profils de vis.

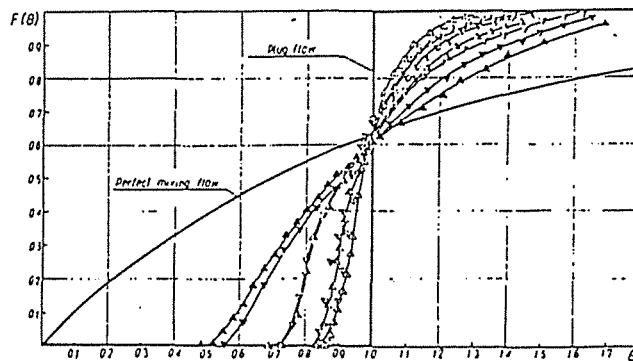


Figure 3.11 : Distribution des temps de séjour dans une extrudeuse monovis (d'après Kemblowski et Sek (1981)).

Lidor et Tadmor (1976) qui ont étudié l'influence de la vitesse et du débit d'alimentation sur le temps de séjour moyen observent une augmentation de ce dernier lorsque :

- la vitesse de rotation de la vis diminue (figure 3.12),
- le débit d'alimentation diminue (tableau II.2).

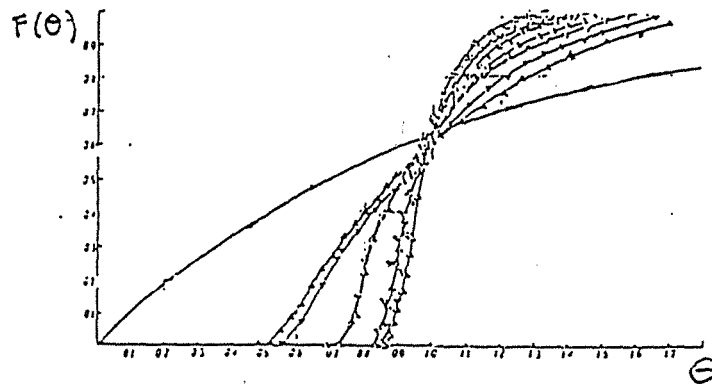


Figure 3.12 : Distribution des temps de séjour dans une extrudeuse monovis pour différentes vitesses de vis (d'après Lidor et Tadmor (1976)).

Diamètre. vis (cm)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	15	15	15	15	15
Débit (kg/hr)	2,5	5	10	15	20	25	50	150	600	200	500
Temps de séjour moyen (s)	59,7	41,4	32,1	21,7	16,2	13,3	538,9	278,1	188,1	146,2	129,6

Tableau II.2 : Variation du temps de séjour moyen en fonction du débit d'alimentation.

b - Modèles de D.T.S.

Pour les extrudeuses monovis. Van Zuillichem (1988), d'une part, et Wolf et White (1986), d'autre part, ont montré que les courbes expérimentales de D.T.S. sont correctement représentées par un modèle associant en série :

- un écoulement de type piston représentant la zone de transport du polymère,
- un écoulement de type piston à dispersion axiale, caractéristique des zones de fluidification et de pompage. Ce modèle dépend d'un paramètre, le Péclet, dont la valeur varie avec les conditions de fonctionnement de l'extrudeuse.

II.4.2 Extrudeuses bivis

II.4.2.1 Caractéristiques

Ce type d'extrudeuse est constitué de deux vis qui tournent dans un fourreau à section en forme de huit. Suivant la disposition des vis l'une par rapport à l'autre et leur sens de

rotation, elles se classent en quatre grandes catégories :

- à vis non pénétrantes co-rotatives,
- à vis non pénétrantes contra-rotatives,
- à vis copénétrantes co-rotatives,
- à vis copénétrantes contra-rotatives.

On distingue, pour les extrudeuses bavis, quatre domaines d'écoulement. Les deux premiers correspondent à ceux définis précédemment pour les extrudeuses monovis (zone de transport et de fluidification). Le domaine de pompage est lui subdivisé en deux zones :

- une première zone où le polymère est complètement fondu mais où la vis est partiellement remplie,
- une seconde zone complètement remplie et dans laquelle le polymère fondu subit une mise sous pression.

Si les extrudeuses à vis non pénétrantes présentent un comportement semblable à celui des extrudeuses monovis (White J.L. et Kim M.H., 1991) (on considère qu'il y a addition des écoulements dus à chaque vis considérée comme monovis), le mode de transport du polymère dans les extrudeuses à vis copénétrantes est tout à fait différent. Ainsi pour les extrudeuses contra-rotatives, l'imbrication des deux vis cloisonne la matière entre les deux vis, dans des zones appelées par Janssen et coll. (1979), chambres en "C" (figure 13.3). La matière confinée dans ces chambres subit sous l'action des flancs de filets une poussée axiale positive. On a alors un écoulement convectif, de type piston, du polymère, par glissement des chambres en "C" le long du fourreau. Lorsque la vis est totalement remplie, il y a, de plus, création d'écoulements de type Poiseuille dans le sens inverse du transport (courants de fuite), qui résultent de la contrepression engendrée par la filière.

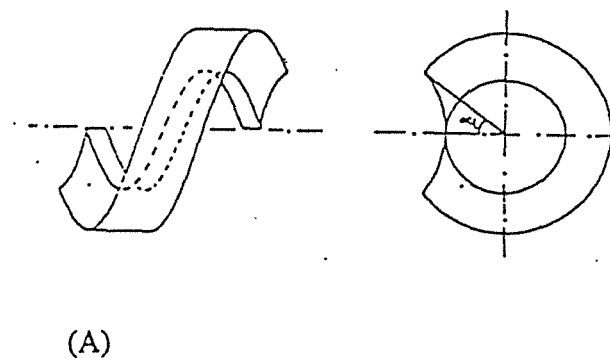


Figure 3.13 : Chambres en "C" définies par Janssen (A) vue de profil, (B) vue de face.

Ce type d'écoulement ne favorisant pas le mélange dispersif, celui-ci est souvent amélioré par des éléments permettant d'augmenter le taux de cisaillement, tels que des disques de malaxage (figure 3.14) ou des sections de vis à pas inverse. La présence de ces éléments provoque une résistance à l'écoulement, qui entraîne une compression locale et par suite un remplissage complet en polymère.

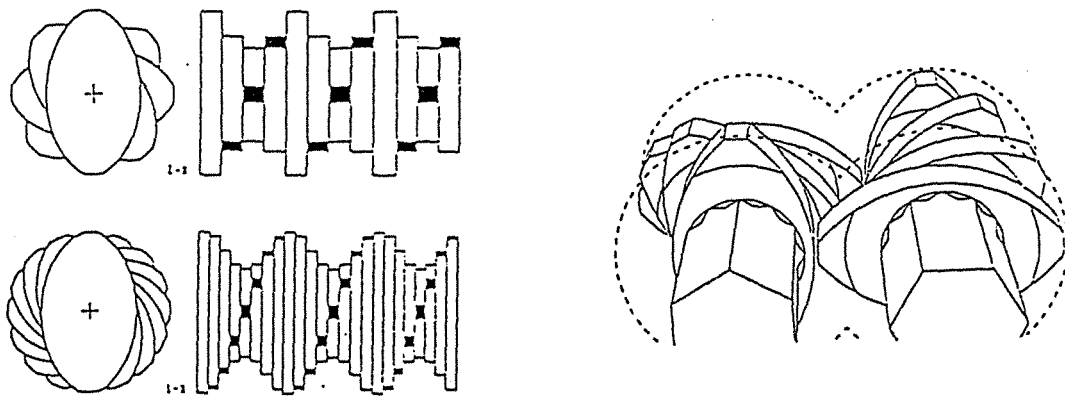


Figure 3.14 : Disques de malaxage pour extrudeuses bavis.

A l'heure actuelle, les vis des extrudeuses bavis sont construites de façon modulaire ce qui permet d'établir un profil de vis adapté à l'application que l'on recherche (plastification, mélange plus ou moins intense, dévolatilisation, etc...) par un arrangement adapté des différents modules élémentaires le long de l'axe des vis. La succession de ces modules provoque une alternance des zones partiellement et totalement remplies dans la zone de pompage et un profil déterminé de la pression le long de l'axe de l'extrudeuse (figure 3.15).

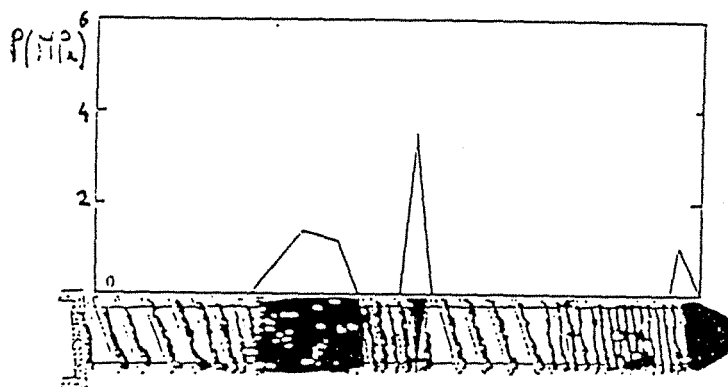


Figure 3.15 : Pression et taux de remplissage le long de l'axe d'une extrudeuse bavis.

II.4.2.2 Modélisation des distributions des temps de séjour

a - Influence des conditions opératoires sur les D.T.S.

Les courbes de D.T.S. des extrudeuses bavis présentent une allure générale semblable à celles des extrudeuses monovis avec cependant, une dispersion plus faible autour du temps de séjour moyen.

L'influence de divers paramètres opératoires sur les D.T.S. a été, comme pour les monovis, largement étudiée (Kao. S.V. Allison G.R., 1984 ; Todd D.B., 1975 ; Wolf D. et coll., 1986). A titre illustratif, nous citerons les travaux de Bounie (1986), qui a étudié l'influence de la géométrie de la vis et des conditions opératoires d'extrusion sur le temps de séjour moyen et sur sa dispersion (tableau III.3).

Paramètres d'extrusion	Eléments de vis à pas positifs		Eléments de vis à pas négatifs (contrefilets)	
	Temps de séjour moyen, \bar{t}	Dispersion σ^2	Temps de séjour moyen, \bar{t}	Dispersion σ^2
Augmentation du débit	\approx à +	\approx à +		
Augmentation de la vitesse de rotation des vis	--	-	+	++
Configuration de la vis : - augmentation du nombre de contrefilets - diminution du volume des chambres-C	+	+	++	++
Restriction de la section de la filière	+	+		

\approx à + : peu ou faible augmentation; + : faible augmentation; ++ : forte augmentation
- : faible diminution; -- : forte diminution.

Tableau III.3 : Influence de la géométrie de la vis et des conditions opératoires d'extrusion sur le temps de séjour moyen et sa dispersion.

b - Modèles de D.T.S.

Comme pour les extrudeuses monovis, la zone de transport du polymère est représentée par un réacteur piston. Pour les zones suivantes de fluidification et de pompage, la modélisation dépend du type de l'extrudeuse bavis. Nous allons en donner ici deux exemples caractéristiques, qui montrent comment sont pris en compte dans les modèles, la géométrie de l'extrudeuse, son mode de fonctionnement et les caractéristiques de l'écoulement qui en résulte.

1^{er} exemple : extrudeuses bavis co-pénétrantes et contra-rotatives

Le modèle établi par Janssen et col. (1979) est le plus couramment admis pour représenter l'écoulement du polymère dans la zone de pompage complètement remplie des vis co-pénétrantes et contra-rotatives. Janssen considère que le polymère se déplace par tranches successives n'échangeant pas de matière, comme dans le modèle de l'écoulement piston (chaque tranche correspondant à une zone géométrique délimitée, la chambre en "C" (§ II.4.2.1). A l'intérieur de chaque tranche, le polymère est supposé parfaitement agité. Les courants de fuite sont représentés par des flux d'échange de matière entre chaque chambre. Le schéma du modèle est donné en figure 3.16 (seuls y figurent les courants de fuite). Il est constitué par deux cascades, en parallèle, de réacteurs parfaitement agités.

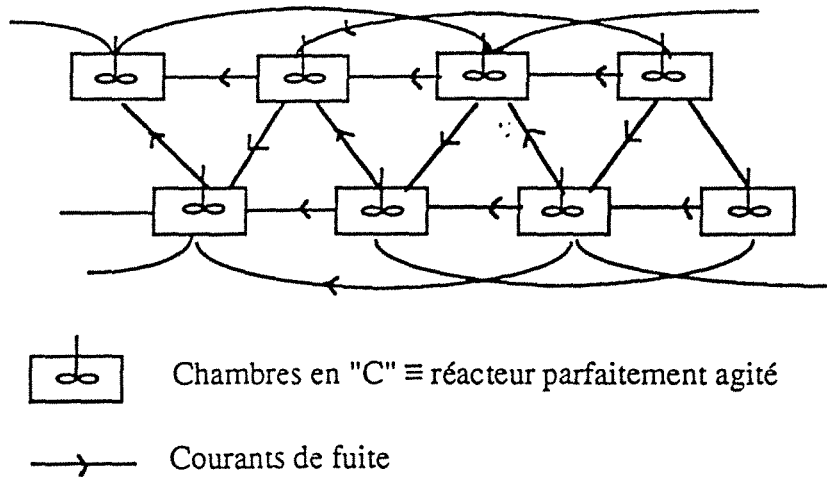


Figure 3.16 : Modélisation de l'écoulement dans la zone de pompage d'une extrudeuses bivia contra-rotative et co-pénétrante.

2ème : exemple extrudeuses bivia co-pénétrantes et co-rotatives

Puax et Ainsler (1993(b)) ont étudié une extrudeuse bivia co-rotative, co-pénétrante et modulaire ce qui leur permet de placer différents éléments de mélange (disques malaxeurs, contre-filets, etc..) le long de la vis (figure 3.17).

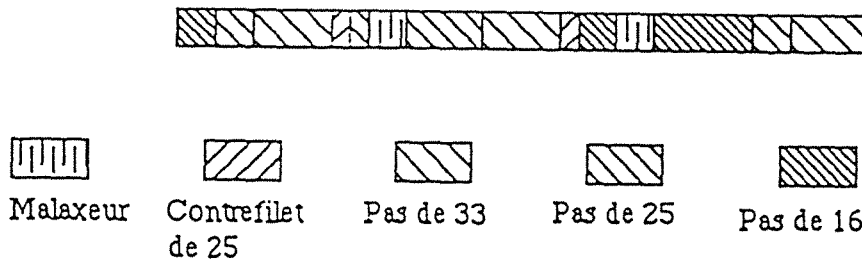


Figure 3.17 : Profil de vis d'une extrudeuse bivia co-rotative, co-pénétrante et modulaire.

La zone de transport est modélisée par un réacteur piston et les zones de fluidification et de pompage par une cascade de N réacteurs agités de volume identique (figure 3.18). N est un paramètre libre du modèle qui est optimisé pour les différentes conditions de fonctionnement de l'extrudeuse. Il n'y a donc pas, comme dans le modèle précédent, identification entre une zone géométrique définie et un réacteur. L'écoulement de type Poiseuille, créé par la présence des éléments de mélange et qui a lieu en sens inverse du transport, est pris en compte par l'intermédiaire d'un taux de recirculation, R . Ce dernier, tout comme N , est un paramètre optimisé.

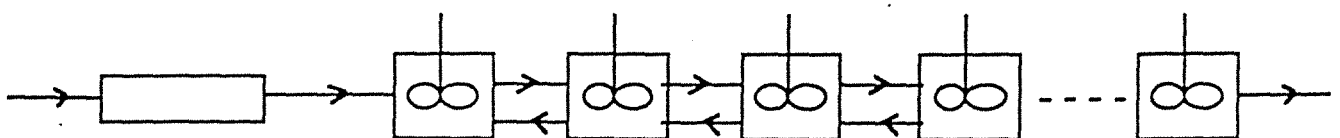


Figure 3.18 : Associations de réacteurs idéaux pour la modélisation de l'écoulement dans les extrudeuses bivia co-rotatives et co-pénétrantes.

Les modèles présentés jusqu'à maintenant, aussi bien pour les extrudeuses monovis que bivis, illustrent bien les différentes démarches adoptées pour la constitution d'un modèle d'association de réacteurs, selon que l'on se trouve dans l'une ou l'autre des situations suivantes :

- (1) il est possible d'établir une identification formelle entre une zone géométrique de l'extrudeuse et un réacteur. Ainsi, la zone d'alimentation est toujours dissociée des zones de fluidification et de pompage et est représentée, dans les modèles, par un réacteur piston. Ceci correspond à une réalité physique, puisque dans cette zone le polymère sous forme solide se déplace suivant un écoulement piston pur. Un autre exemple est le cas des chambres en "C" définies par Janssen pour les extrudeuses bivis contra-rotatives et co-pénétrantes. Comme nous l'avons vu, le modèle fait correspondre un zone délimitée géométriquement et un réacteur.

- (2) il n'y a pas identification entre un réacteur et une zone géométrique. Ainsi, Puaux et coll. pour la modélisation de la zone de fluidification et de pompage, ne font pas la distinction entre les différents modules de géométries diverses. Le volume des réacteurs en cascade est laissé fixe, tandis que leur nombre est variable et constitue un paramètre à optimiser.

II.4.3 Extrudeuses Buss

II.4.3.1 *Caractéristiques*

Le principe de fonctionnement et la géométrie de l'extrudeuse Buss utilisée dans cette étude ont déjà été détaillés au chapitre précédent (chap. II, § I.1). L'écoulement du polymère dans ce type d'appareil est, à l'heure actuelle, encore mal connu. Cependant, les résultats acquis à partir de l'étude des écoulements dans les extrudeuses monovis et bivis peuvent fournir des éléments de comparaison intéressants :

- *comparaison avec les extrudeuses monovis*

Lorsque l'extrudeuse Buss fonctionne comme les extrudeuses monovis, avec un taux de remplissage égal à un, l'écoulement du polymère dans les zones où le filet de la vis est continu (figure 3.6, chap. II, § 2.3), peut également être considéré comme la somme d'un écoulement de type Couette et d'un écoulement de type Poiseuille (§ II.3.1.1). Cependant, il faut y ajouter un écoulement convectif dû au mouvement de translation de la vis, écoulement qui devra être pris en compte dans la modélisation des D.T.S.

- comparaison avec les extrudeuses bavis

L'existence d'un écoulement convectif permet à l'extrudeuse Buss de fonctionner avec des taux de remplissage inférieurs à un, comme les extrudeuses bavis (§ I.3.2.1). Elemans et Meijer (1990) ont mis au point un dispositif pour mesurer la pression le long de la vis d'une extrudeuse de type Buss, ce qui leur permet ensuite de calculer le taux de remplissage de la vis. Le fourreau de la vis est remplacé par un cylindre de Plexiglass et un système de tubes placés le long de la vis, permet de mesurer la pression le long de l'axe. L'étude montre qu'il y a, comme pour les extrudeuses bavis modulaires, alternance entre des zones complètement et partiellement remplies (figure 3.19). Les premières correspondent aux zones avec doigts de malaxage et à la zone située juste en amont de la filière, les secondes aux zones où le filetage de la vis est ininterrompu. Le taux de remplissage de la vis est un facteur important dans le fonctionnement des extrudeuses Buss. Il devra être également pris en compte lors de la modélisation des D.T.S.

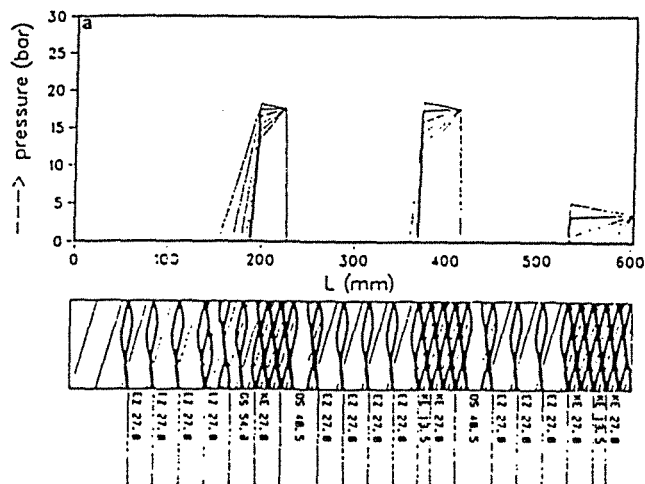


Figure 3.19 : Profil de pression le long de la vis d'une extrudeuse Buss (d'après Elemans et Meijer (1990)).

Pour compléter cette présentation, il faut signaler deux caractéristiques propres à l'extrudeuse Buss :

- (1) dans le domaine de plastification du polymère, le mécanisme de fusion est sensiblement différent de celui décrit précédemment pour les extrudeuses monovis. Jackopin et Franz (1983) ont observé la morphologie du polymère dans cette zone, en refroidissant brutalement l'extrudeuse et en ouvrant le fourreau de la vis. Ils ont constaté que les granulés solides étaient uniformément réparties dans le polymère fondu, leur concentration décroissant progressivement le long de la vis.

- (2) pour améliorer le mélange, le fourreau de l'extrudeuse Buss est équipé sur certaines sections de la vis de doigts de malaxage (figure 1.4, chap. II, § I.1.2). Lorsqu'il y a rotation de la vis, l'espace entre les filets de la vis et le fourreau est constamment balayé par les doigts de malaxage. La présence de ces obstacles a pour effet de provoquer de multiples divisions du flux de polymère, favorisant ainsi le mélange. Le calcul des trajectoires de ces doigts de malaxage a été réalisé par Elemnans et Meijer (1990) (figure 3.20 ; NB : la vis étant choisie comme référentiel fixe, c'est le mouvement des doigts par rapport à la vis qui est représenté).

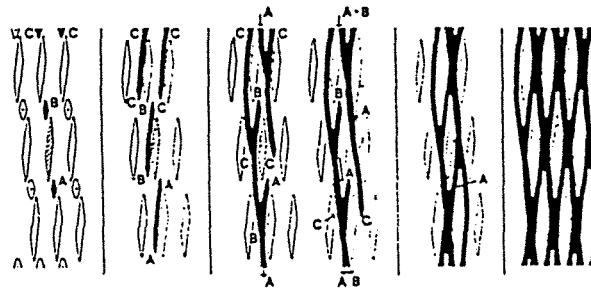


Figure 3.20 : Trajectoire des doigts de malaxage pour une extrudeuse de type Buss.

III. Résultats et discussion

III.1 Résultats expérimentaux

III.1.1 Conditions opératoires

Les mesures expérimentales de D.T.S. ont été réalisées pour différentes combinaisons de la vitesse de rotation de la vis, N , et du débit d'alimentation en polymère, Q . Le choix des différents couples (N , Q) a été réalisé en tenant compte de l'existence d'une zone de fonctionnement de l'extrudeuse.

III.1.1.1 *Zone de fonctionnement de l'extrudeuse*

L'extrudeuse ne peut fonctionner que pour des conditions opératoires bien définies (débit d'alimentation et vitesse de rotation de la vis). Ainsi, pour un débit d'alimentation donné, il existe une vitesse minimale critique de rotation de la vis, au-dessous de laquelle il se produit une accumulation des granules de polymère au niveau du cône d'alimentation de la vis (zone d'accumulation, figure 3.21). A cette vitesse correspond un taux de remplissage de la vis égal à un. La valeur de cette vitesse minimale a été relevée expérimentalement, pour différents débits d'alimentation, ce qui a permis d'établir la courbe caractéristique de pompage de la vis (figure 3.21). Il existe également une vitesse maximale de rotation de la vis, $N_{max.}$, imposée par la puissance maximale du moteur d'entraînement. Les limites des débits d'alimentation sont celles imposées par la trémie doseuse. Le débit minimal, $Q_{min.}$, est de $1,8 \text{ kg.h}^{-1}$ et le débit maximal, $Q_{max.}$, est de $12,2 \text{ kg.h}^{-1}$.

permet de déterminer une zone de fonctionnement de l'extrudeuse (figure 3.21).

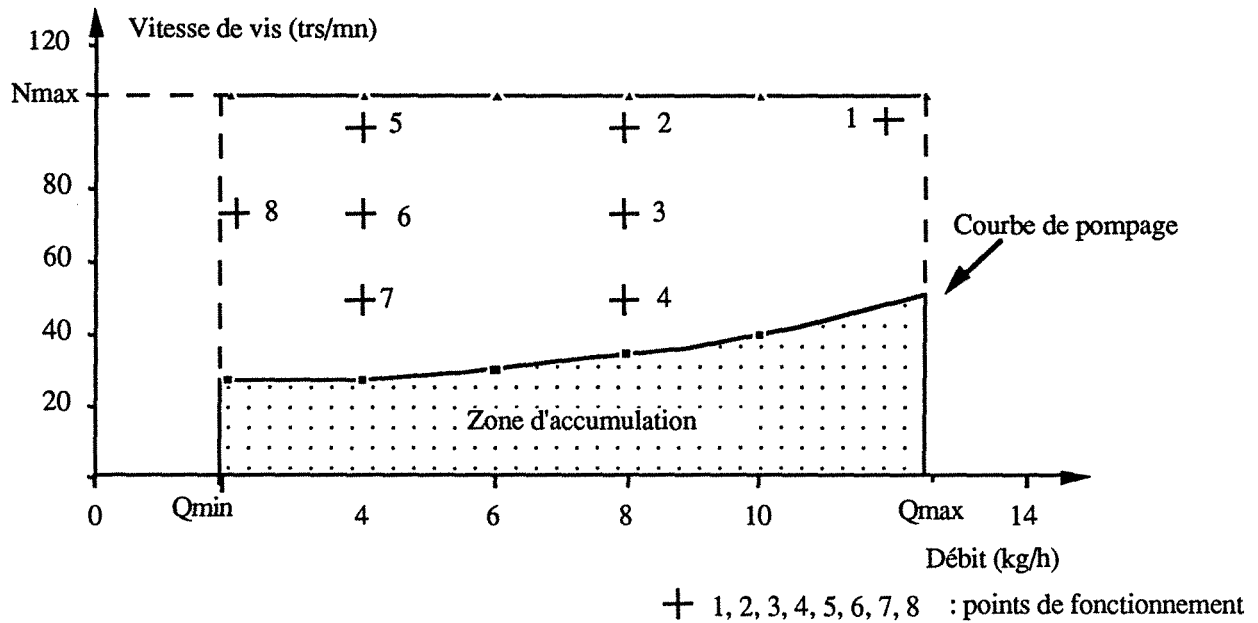


Figure 3.21 : Zone de fonctionnement de l'extrudeuse.

III.1.1.2 Choix des paramètres opératoires

Les points de fonctionnement opératoires choisis pour l'étude des courbes de D.T.S. sont portés sur la figure 3.21. Les valeurs des débits d'alimentation et des vitesses de rotation sont données dans le tableau III.4.

Numéro d'expérience	Débit d'alimentation (kg/h)	Vitesse de rotation de la vis (tr/mn)
1	12	100
2	8	100
3		75
4		50
5	4	100
6		75
7		50
8	2	75

Tableau III.4 : Conditions opératoires pour l'étude des distributions des temps de séjour.

III.1.2 Courbes expérimentales de D.T.S.

III.1.2.1 Influence du traceur

Les courbes de D.T.S. obtenues dans les mêmes conditions opératoires, mais avec des traceurs différents, l'anthracène et l'anthracène greffé sur le polymère (synthétisé selon la méthode décrite dans la partie expérimentale (§ IV.5.1, chap.2)), présentent des différences significatives (figures 3.22 et 3.23) :

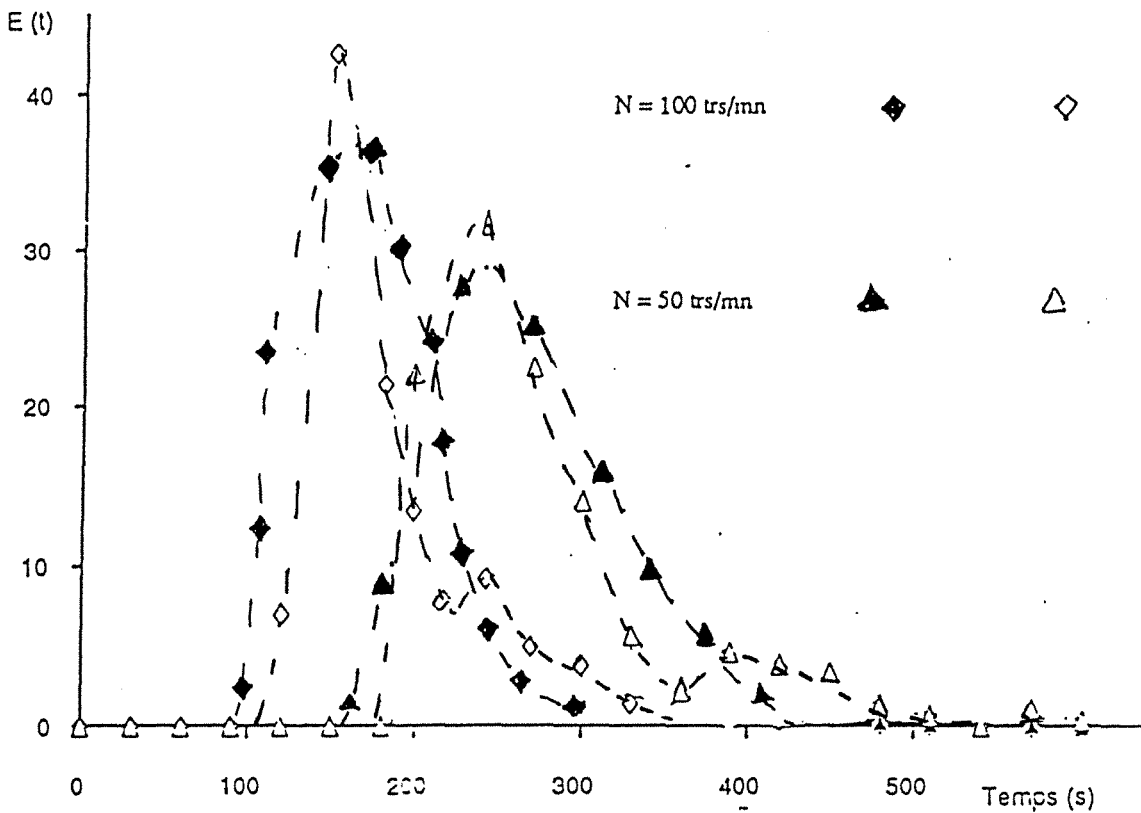


Figure 3.22 : D.T.S. obtenues avec l'anthracène libre et l'anthracène greffé comme traceurs à débit constant ($Q = 4 \text{ kg/h}$) et pour différentes vitesses de vis.

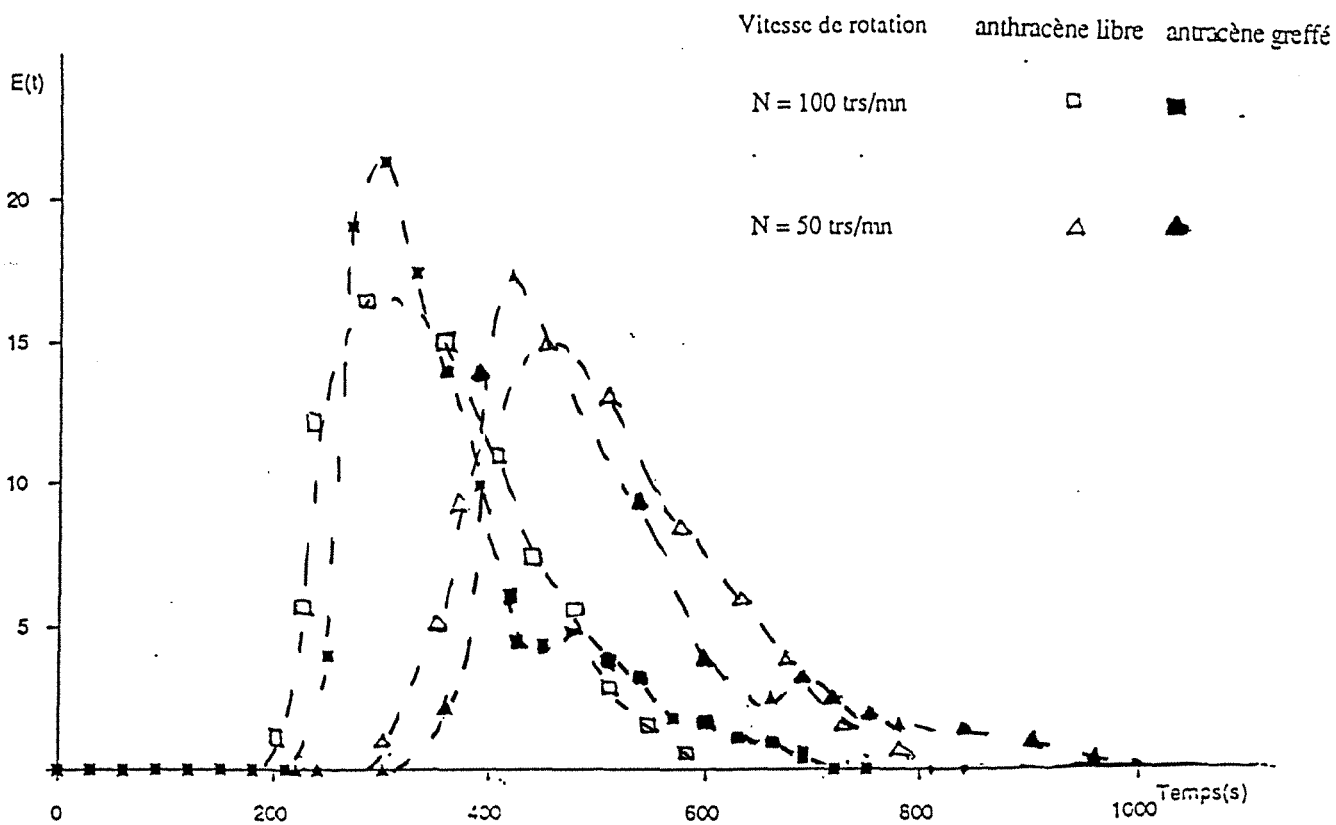


Figure 3.23 : D.T.S. obtenues avec l'anthracène libre et l'anthracène greffé comme traceurs à débit constant ($Q = 8 \text{ kg/h}$) et pour différentes vitesses de vis.

- (1) le temps de séjour minimal est plus faible pour les courbes obtenues avec l'anthracène sous forme libre.
- (2) les courbes obtenues avec l'anthracène greffé sur le polymère présentent deux maximums.
- (3) le temps de séjour moyen est plus important pour les D.T.S obtenues avec l'anthracène greffé (tableau III.5).

Débit (kg/h)	4			8		
Vitesse de rotation de la vis (trs/mn)	50	75	100	50	75	100
Temps de séjours moyen (s) : anthracène libre	419	290	288	272	202	273
Temps de séjours moyen (s) : anthracène greffé	433	302	315	290	215	286

Tableau III.5 : Temps de séjour moyen obtenus avec l'anthracène libre et l'anthracène greffé comme traceurs.

Cassagnau et col. (1991), lors d'une étude comparative réalisée sur les D.T.S. du polychlorure de vinyle dans une extrudeuse bivis, avec un traceur de type anthracène sous forme libre et sous forme greffée au polymère, ont constaté une augmentation du temps de séjour moyen et de la dispersion lorsque le traceur se trouve sous forme libre (tableau III.6 et figure 3.24). Ils attribuent ce phénomène au fait que la dispersion axiale est plus importante pour une particule de petite taille (traceur sous forme libre) que pour une molécule plus grande de polymère (traceur greffé sur polymère). De leur côté, Weiss et Stomato (1989), ont mis en évidence le même phénomène avec le polystyrène (tableau III.7).

On peut souligner, qu'aucun de ces auteurs n'a observé de courbes bimodales pour les systèmes étudiés, en l'occurrence des extrudeuses bivis, et ceci quel que soit le traceur utilisé. L'écoulement dans l'extrudeuse Buss présente donc une particularité due à son mode de fonctionnement original. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le paragraphe suivant.

Polymères	Traceurs	Temps de séjour moyen, \bar{t} (s)	Variance, σ^2
PVC sans plastifiant	Anthracène	148	0,027
	Anthracène greffé sur PVC	141	0,015
PVC avec plastifiant	Anthracène	160	0,030
	Anthracène greffé sur PVC	155	0,024

Tableau III.6 : Comparaison des temps de séjour moyens et de leurs variances pour différents traceurs (d'après Cassagnau et col. (1991)).

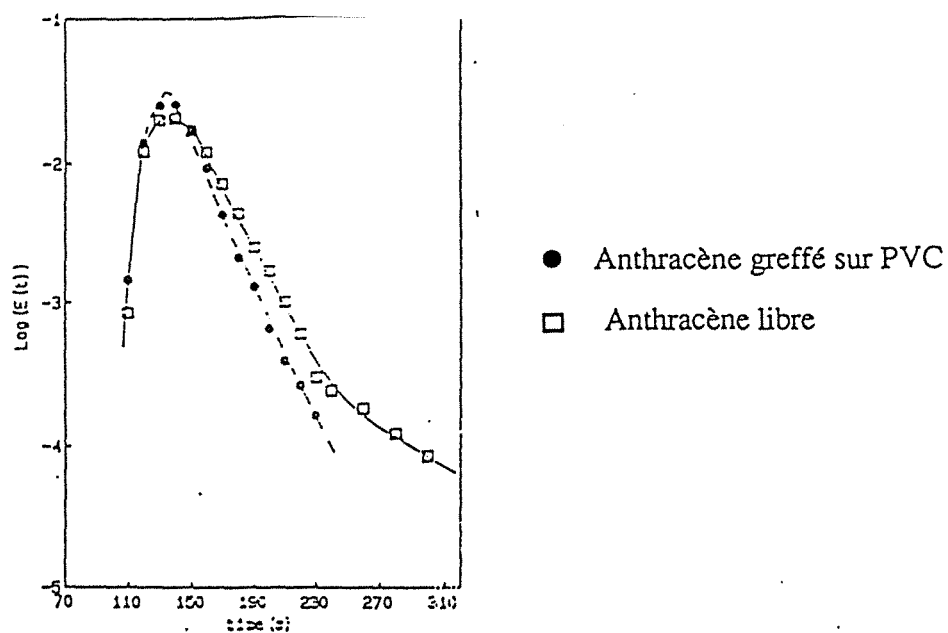


Figure 3.24 : D.T.S. obtenues avec différents traceurs (d'après Cassagnau et col. (1991)) .

Traceurs	Billes de verre		Groupement sulfonate greffé sur polystyrène	
	Temps de séjour moyen, \bar{t} (s)	Variance, σ^2	Temps de séjour moyen, \bar{t} (s)	Variance, σ^2
Vitesse de vis (trs/mn)				
10	3.97	0,28	3,69	0.14
20	3.69	0,37	3,21	0,06
40	2.08	0,19	1,98	0,09

Tableau III.7: Comparaison des temps de séjour moyens et de leurs variances pour différents traceurs et différentes vitesses de vis (d'après Weiss et Stomato (1989)).

Pour conclure, l'ensemble de ces expériences montre qu'il est primordial de réaliser les expériences de traçage avec un polymère présentant les mêmes propriétés rhéologiques que le polymère étudié si l'on veut que la D.T.S. soit représentative de l'écoulement de ce celui-ci.

III.1.2.2 Courbes expérimentales obtenues avec l'anthracène greffé sur le polymère

Compte tenu des observations faites au paragraphe précédent, nous n'utiliserons pour modéliser l'écoulement du polystyrène, que les courbes de D.T.S. obtenues par traçage avec l'anthracène greffé sur le polymère. Plusieurs remarques intéressantes peuvent être faites à partir de l'observation de ces courbes (figures 3.25 à 3.28).

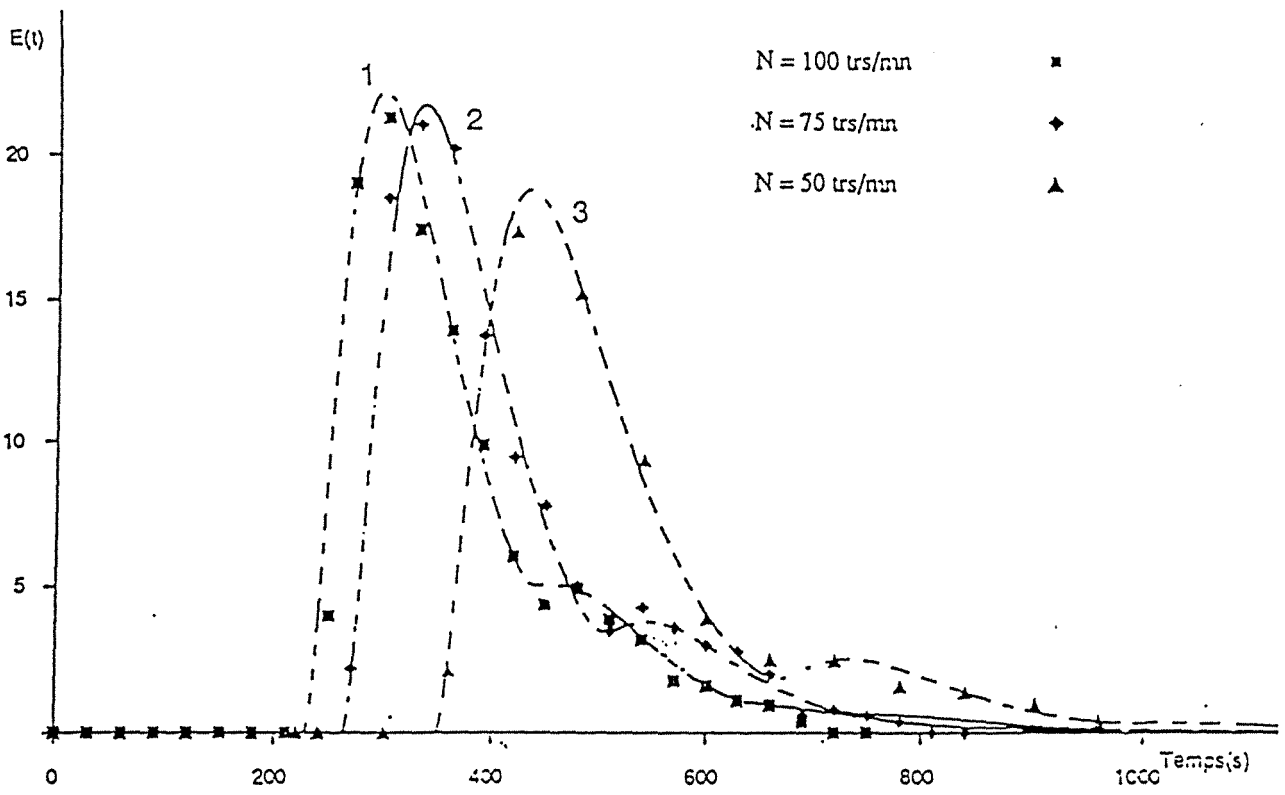


Figure 3.25 : Courbes de distributions des temps de séjours expérimentales pour différentes vitesses de rotation de la vis et pour un débit d'alimentation égal à 4 kg/h.

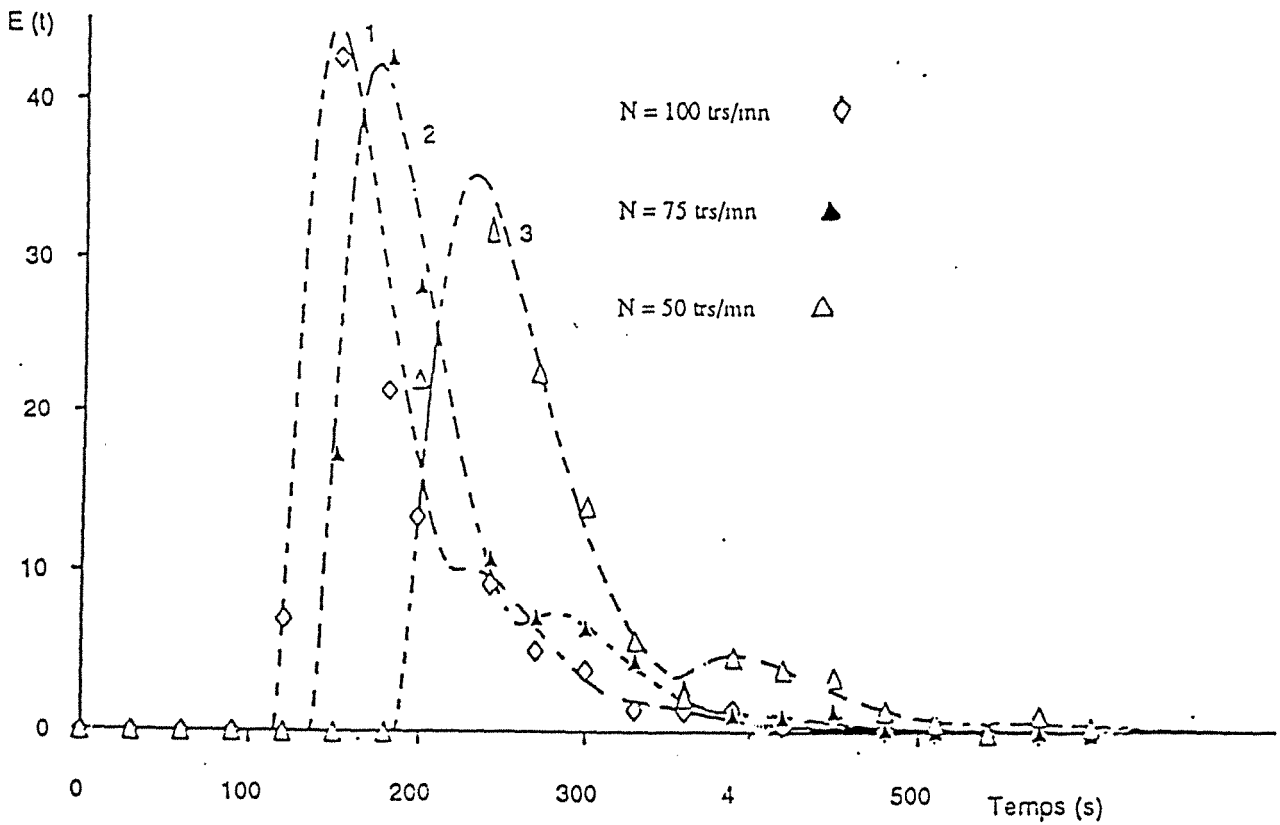


Figure 3.26 : Courbes de distributions des temps de séjours expérimentales pour différentes vitesses de rotation de la vis et pour un débit d'alimentation égal à 8 kg/h.

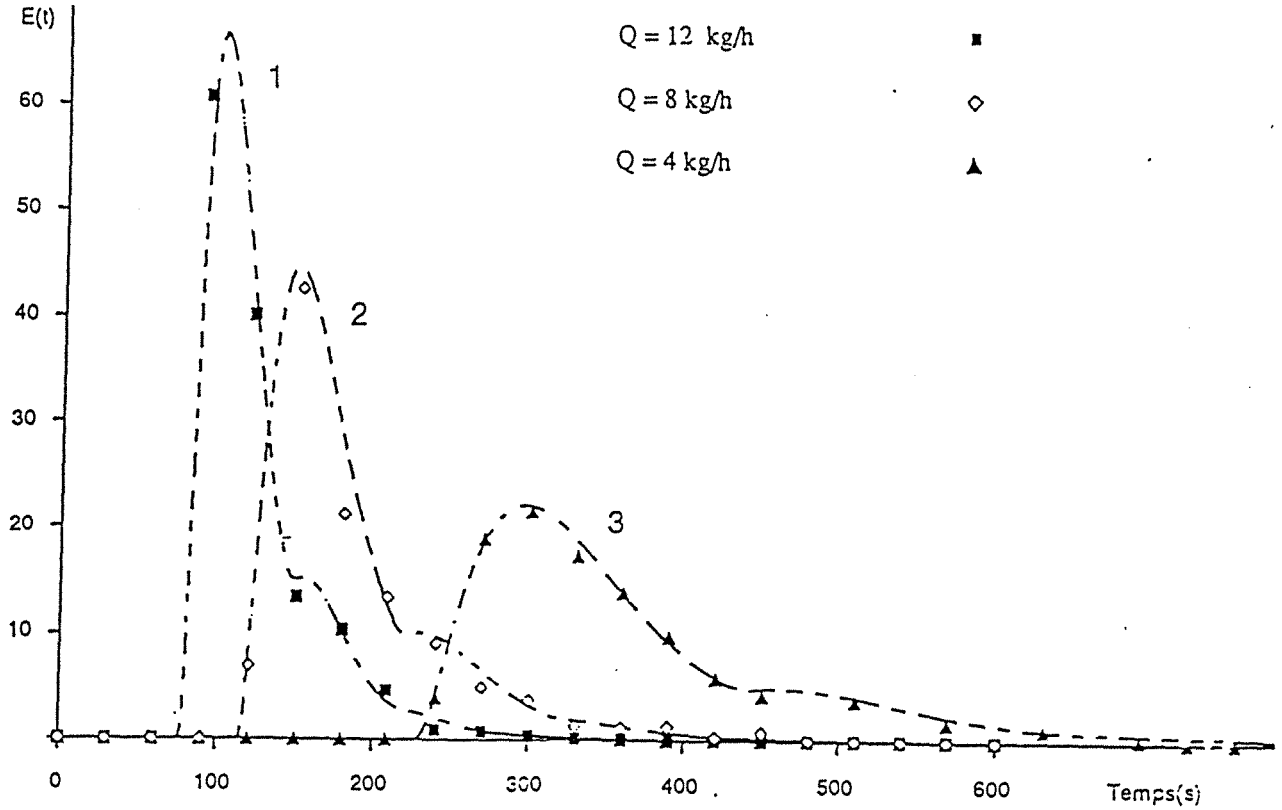


Figure 3.27 : Courbes de distributions des temps de séjours expérimentales pour différents débits d'alimentation et une vitesse de rotation de la vis égale à 100 trs/mn.

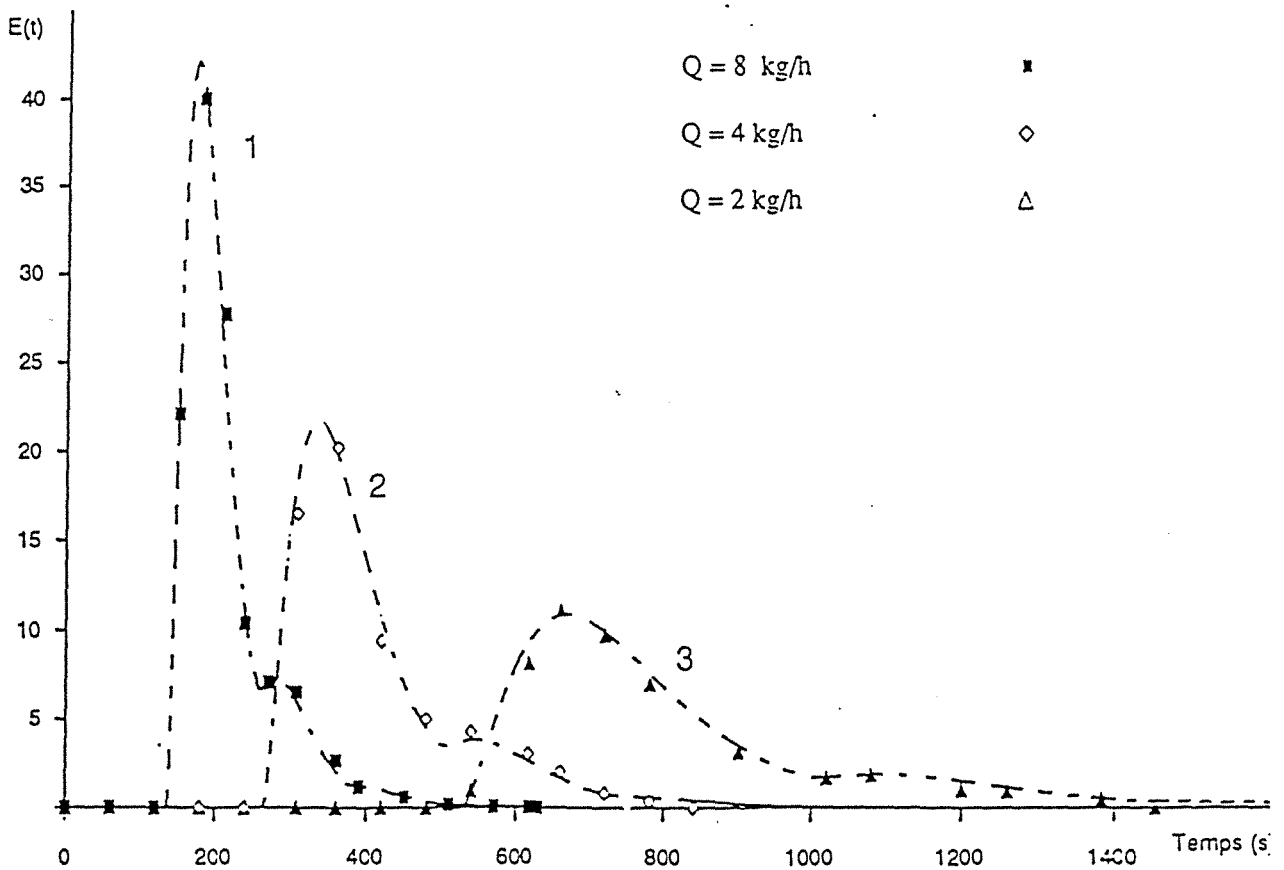


Figure 3.28 : Courbes de distributions des temps de séjours expérimentales pour différents débits d'alimentation et pour une vitesse de rotation de la vis égale à 75 trs/mn.

- les temps de séjour moyens calculés à partir des courbes D.T.S. établies à débit d'alimentation constant et pour différentes vitesses de rotation de la vis (figures 3.25 et 3.26 pour $Q = 4 \text{ kg/h}$ et $Q = 8 \text{ kg/h}$ respectivement) diminuent lorsque la vitesse de rotation augmente (tableau III.8). Physiquement, cela signifie que le volume effectivement occupé par polymère diminue lorsque la vitesse de rotation augmente. Lorsque l'on établira le modèle théorique d'écoulement, il sera tenu compte de ce fait, par l'intermédiaire du taux de remplissage de la vis d'extrusion, f , défini de la manière suivante :

$$V_{\text{eff}} = f V \quad (3.12)$$

avec f : taux de remplissage,

V_{eff} : volume effectivement occupé par le polymère (m^3),

V : volume de la vis (m^3).

Numéro d'expérience	Débit d'alimentation (kg/h)	Vitesse de rotation de la vis (trs/mn)	Temps de séjour moyen (s)
1	12	100	124
2	8	100	192
3		75	218
4		50	227
5		100	373
6	4	75	412
7		50	533
8		75	828

Tableau III.8 : Temps de séjour moyen des DTS réalisées dans différentes conditions opératoires.

Le volume occupé par le polymère, V_{eff} , peut être déterminé expérimentalement, à partir du temps de séjour moyen issu des D.T.S. expérimentales, et en utilisant la relation suivante issue du bilan de matière :

$$V_{\text{eff}} = Q \bar{t} \quad (3.13)$$

avec \bar{t} : temps de séjour moyen (s),

Q : débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Cette relation a été utilisée par Bigio et Boyd (1985) pour calculer le taux de remplissage dans des extrudeuses bivi. Cependant, elle ne fournit qu'une valeur moyenne qui ne tient pas compte de la variation du taux de remplissage le long de la vis (figure 3.19). Comme nous ne disposons pas de manomètre pour mesurer la pression le long de la vis, nous ne sommes pas en mesure de déterminer le profil exact du taux de remplissage.

- comme on a pu le constater auparavant, l'ensemble des courbes expérimentales de D.T.S. sont des courbes bimodales et cela quelles que soient les conditions opératoires (figures 3.25 à 3.28). Ce phénomène est généralement constaté lorsqu'il existe un courant de recyclage sur une ou plusieurs zones du système étudié ou qu'il existe deux courants de matière parallèles. Dans le cas de l'extrudeuse Buss, ce courant de recyclage correspond, d'une part au mouvement convectif de reflux d'une fraction du polymère lors du mouvement oscillant de la vis, et d'autre part à l'écoulement de Poiseuille engendré par les gradients de pression le long de l'axe de la vis .

- les temps de séjour moyens calculés à partir des courbes de D.T.S. établies à vitesse de rotation constante et pour différents débits d'alimentation (figures 3.27 et 3.28, pour $N = 100$ trs/mn et $N = 75$ trs/mn respectivement) décroissent linéairement lorsque le débit d'alimentation augmente (tableau III.7) mais ne lui sont pas directement proportionnels. Ceci serait le cas si l'extrudeuse se comportait comme un réacteur piston idéal pour lequel le temps de séjour moyen est égal au temps de résidence :

$$\bar{t} = \tau = \frac{V}{Q} \quad (3.14)$$

avec \bar{t} : temps de séjour moyen (s),
 τ : temps de résidence (s),
 V : volume de l'extrudeuse (m^3),
 Q : débit d'alimentation ($m^3.s^{-1}$).

Lors de l'établissement du modèle, il faudra donc déterminer les différentes zones de l'extrudeuse pour lesquelles on a, soit un comportement de type réacteur piston, soit un comportement de type réacteur parfaitement agité.

III.2 Modélisation de l'écoulement du polymère

L'objectif est d'établir un modèle représentatif de l'écoulement du polymère dans l'extrudeuse à partir des D.T.S. expérimentales. Le choix de ce modèle se fonde sur l'observation de la configuration réelle de l'extrudeuse et prend en compte la circulation du polymère et les courants d'échange de matière. Les observations faites ultérieurement à partir des D.T.S. expérimentales vont permettre de déterminer les paramètres du modèle de façon pertinente.

III.2.1 Choix du modèle

La représentation de l'écoulement du polymère dans l'extrudeuse par le modèle

d'associations de réacteurs idéaux est donné figure 3.29. Il a été établi selon une démarche qui combine l'identification des zones géométriques à un ou plusieurs réacteur(s) et l'optimisation de paramètres (§ II.3.2.2).

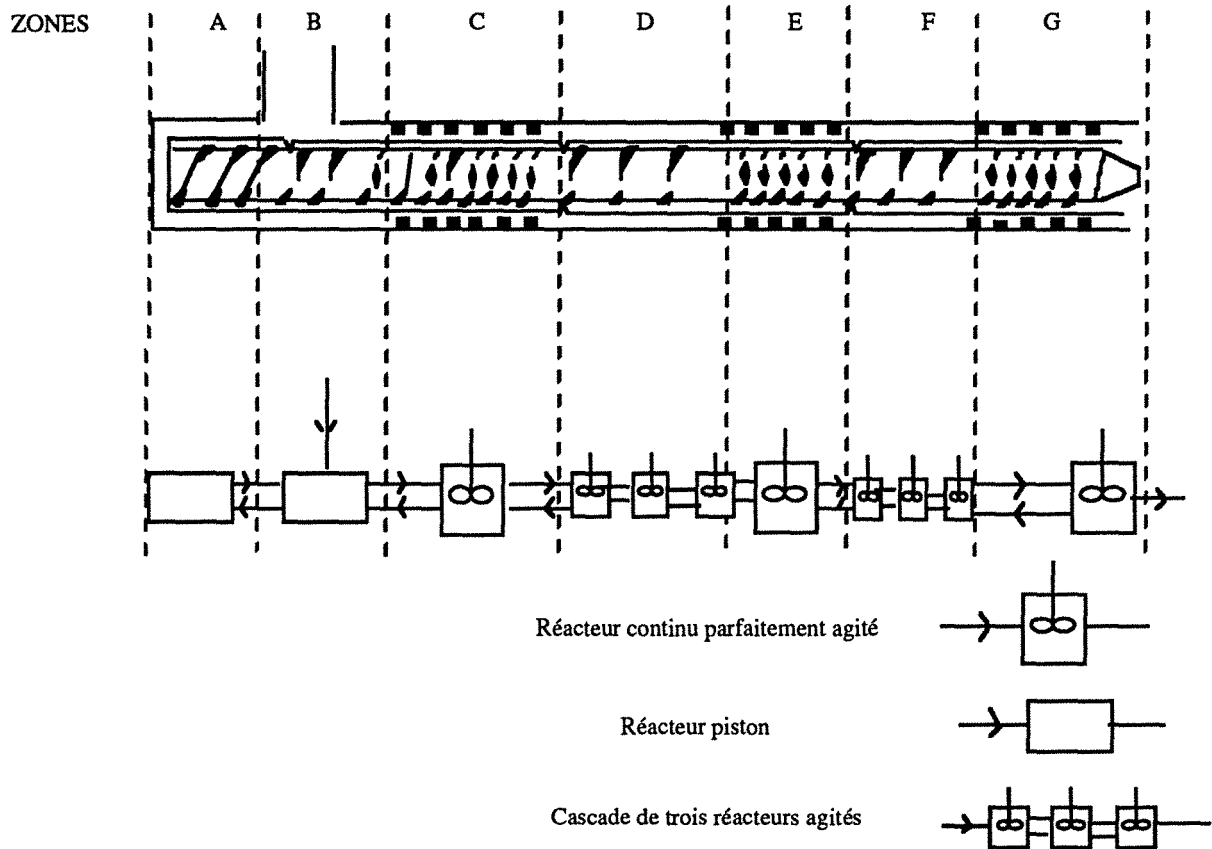


Figure 3.29 : Modèle d'association de réacteurs idéaux permettant de simuler le comportement hydrodynamique du polymère dans l'extrudeuse.

Le domaine de transport du polymère sous forme de granulés correspond aux deux premières zones A et B, auxquelles est associée une série de deux réacteurs piston.

Les zones suivantes correspondent aux domaines de plastification et de pompage. On a fait le choix de distinguer les zones à filetage continu de la vis (D et F) et les zones avec doigts de malaxage pour lesquelles le filetage est interrompu (C, E, G). A chacune de ces trois dernières, qui correspondent aux zones de mélange le plus intense, a été associé un réacteur parfaitement agité. Pour les deux premières, afin de tenir compte de la différence d'intensité de mélange, a été associée une cascade de trois réacteurs agités, dont le volume est égal au tiers du volume de la zone (une cascade de réacteurs permet, en faisant varier le nombre de réacteurs, de simuler un écoulement intermédiaire entre un réacteur agité et un réacteur piston).

Le mouvement oscillant de la vis ainsi que l'écoulement de Poiseuille, sont pris en compte dans le modèle, par l'intermédiaire d'un courant de recyclage du polymère entre les zones précédemment déterminées. Le taux de recyclage est défini par la relation suivante :

$$r = \frac{Q_{\text{recyclage}}}{Q} \quad (3.15)$$

avec r : taux de recyclage,
 $Q_{\text{recyclage}}$: débit de recyclage ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),
 Q : débit d'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Dans les cas où les conditions opératoires ne permettent pas un remplissage complet de la vis, le volume de la zone occupée effectivement par le polymère est déterminé à partir de la relation 3.12 (II.5.1.2). Cependant, les trois zones C, E et G seront considérées comme toujours totalement remplies car situées en amont d'obstacles (bagues de restriction pour les zone C et E ; filière pour la zone G) provoquant une résistance à l'écoulement et donc une compression locale.

III.2.2 Calcul des courbes théoriques de D.T.S.

Le calcul des courbes théoriques de D.T.S. correspondants au modèle défini précédemment, a été effectué à l'aide d'un logiciel développé au laboratoire (D.T.S., version 2.1). Son utilisation nécessite de traduire l'association des réacteurs idéaux sous forme d'un réseau constitué de noeuds (élément du réseau où la somme algébrique des débits volumiques est partout nulle) et de branches comportant les modules élémentaires (figure 3.30).

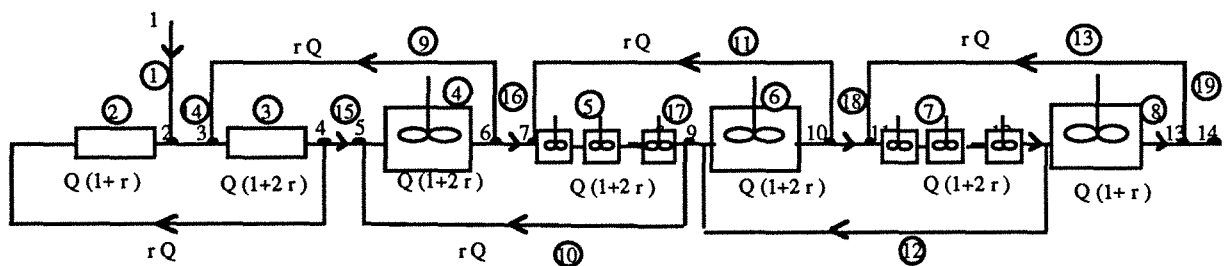


Figure 3.30 : Réseau d'association de modules élémentaires.

Un bilan de matière effectué à chaque noeud permet de déterminer les débits effectifs dans chaque branche. A partir du schéma ainsi établi, le logiciel réalise la résolution numérique, par Transformée de Fourier Rapide, des équations de bilans en régime transitoire qui conduisent à l'établissement des courbes de distributions des temps de séjour théoriques.

III.2.3. Paramètres du modèle

III.2.3.1 Calcul des paramètres

Le modèle d'écoulement établi précédemment fait intervenir deux paramètres : le taux de recyclage, r , et le taux de remplissage, f . Un nombre plus élevé de paramètres constituerait un nombre de degrés de liberté bien trop élevé au regard de la seule information contenue dans les courbes de D.T.S (temps de séjour moyen, variance et maximums des temps de séjour).

Numéro d'exp.	Débit d'alim. (kg/h)	Vitesse de rotation (tr/mn)	Taux de recyclage r	Taux de remplissage f	Temps de séjour moyen (s)	Variance (s^2)
1	12	100	0,09	0,55	126	151
2	8	100	0,09	0,60	188	123
3		75	0,08	0,65	215	110
4		50	0,07	0,75	231	320
5		100	0,09	0,60	376	220
6	4	75	0,08	0,75	416	360
7		50	0,07	0,80	529	691
8	2	75	0,07	0,63	833	

Tableau III.10 : Paramètres du modèle.

Le taux de remplissage, pour les conditions opératoires définies précédemment (tableau III.4), est déterminé expérimentalement à partir de la relation 3.12 (tableau III.10). Pour calculer le débit volumique, Q , à partir du débit massique d'alimentation, nous utiliserons, pour les zones A et B de transport, la densité du polymère sous forme de granulés solides et pour les zones suivantes, de C à G, la densité du polymère fondu déterminée pour la température d'extrusion. Les valeurs du taux de recyclage, r , ont été déterminées, après ajustement, dans le domaine réel, des courbes expérimentales et des courbes théoriques. Les résultats de l'optimisation de r figurent dans le tableau III.10.

Pour connaître la valeur du taux de remplissage et du taux de recyclage en n'importe quel point de la zone de fonctionnement de l'extrudeuse, une optimisation a été réalisée à partir des valeurs calculées précédemment, pour obtenir une relation entre ces paramètres, la vitesse de rotation de la vis et le débit d'alimentation. On a ainsi déterminé numériquement les relations suivantes (3.16 et 3.17) pour :

- le taux de remplissage

$$f = A + B \exp(-a N) + C \exp(-a N^2) + B \exp(-a Q) + C \exp(-a Q^2) \quad (3.16)$$

avec N : vitesse de la vis (trs/mn),
 Q : débit d'alimentation (kg/h).

A partir de l'équation (3.16), on peut tracer les courbes d'isoremplissage de la zone de fonctionnement de l'extrudeuse (figure 3.31).

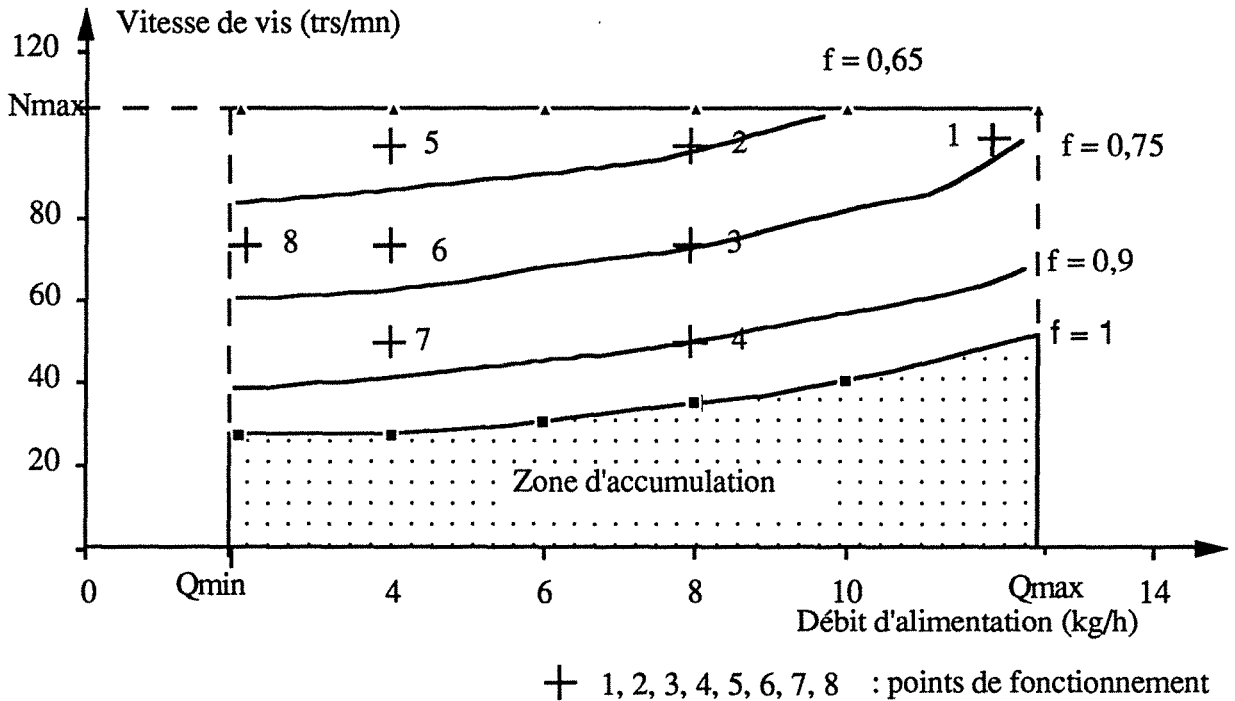


Figure 3.31 : Courbes d'isoremplissage de la zone de fonctionnement de l'extrudeuse.

- le taux de recyclage

$$r = aN + bQ \quad (3.17)$$

avec N : vitesse de la vis (trs/mn),
 Q : débit d'alimentation (kg/h).

A vitesse de rotation de la vis constante, le taux de remplissage varie linéairement en fonction du débit d'alimentation.

III.2.3.2 Influence des paramètres sur le modèle

Taux de recyclage

La figure 3.32 montre les différentes courbes théoriques obtenues pour un débit d'alimentation Q et un taux de remplissage f donnés, ($f = 0,65$; $Q = 8$ kg/h) lorsque le taux de

recyclage croît.

La prise en compte dans le modèle de courants de recyclage permet effectivement d'obtenir des courbes théoriques de D.T.S. bimodales pour certaines valeurs de r . Ainsi, lorsque le taux de recyclage r croît, la différence entre les deux maxima de la courbe décroît jusqu'à devenir nulle pour un taux de recyclage supérieur à 0,4. On ne discerne alors plus qu'un seul maximum (courbe 1, figure 3.32). Les valeurs du paramètre r permettant de rendre compte des D.T.S. expérimentales sont situées entre 0,07 et 0,09 (tableau III.10).

La présence de deux maxima pour les courbes de D.T.S. traduit le fait qu'une fraction de polymère séjourne pendant un temps plus important dans l'extrudeuse. Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait que lors du reflux de polymère provoqué par le mouvement oscillant de la vis, seule une fraction du polymère est entraîné. Cela implique pour celle-ci une "histoire" de mélange différente au sein de l'extrudeuse. Ce phénomène peut être la source d'inhomogénéités au sein du produit fini, lorsqu'une charge telle que le noir de carbone est incorporée au polymère.

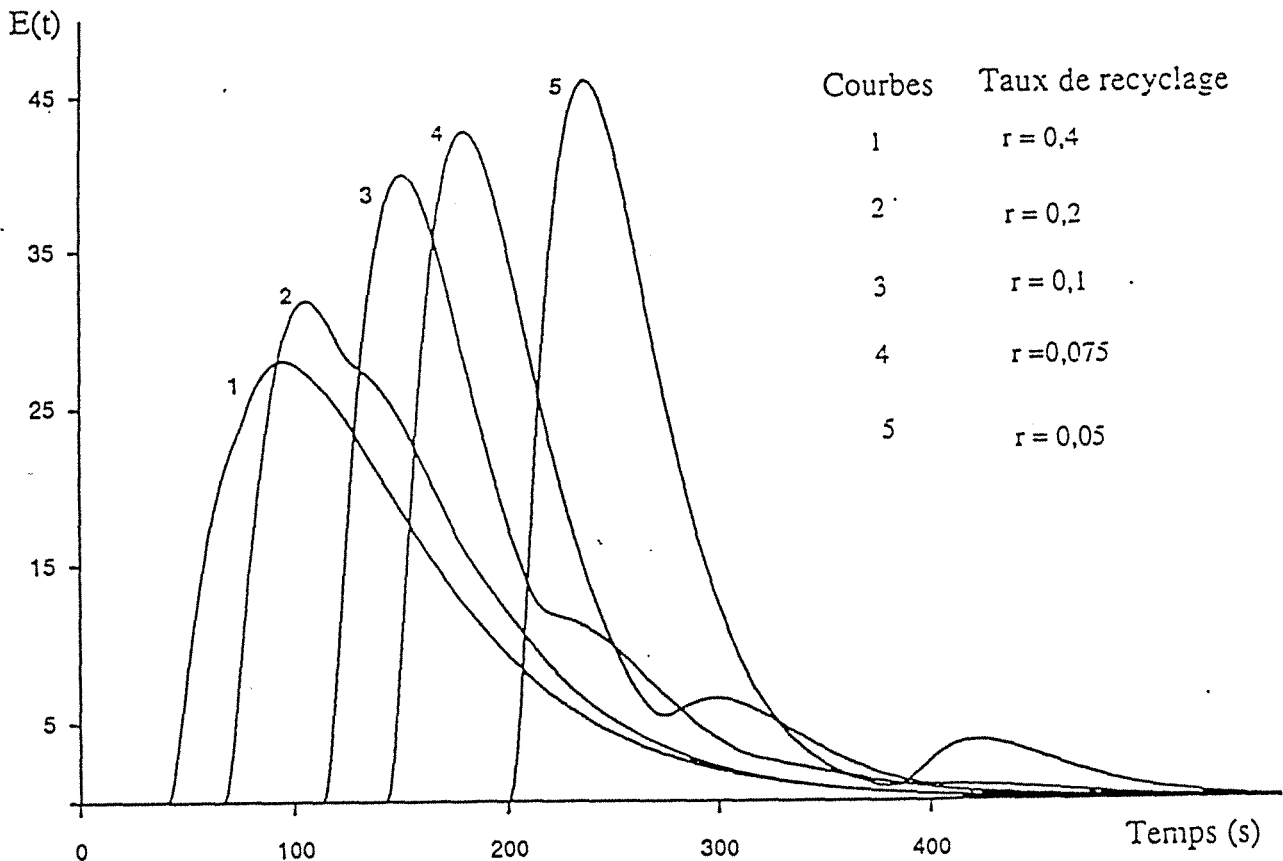


Figure 3.32 : Evolution des courbes de distributions des temps de séjours pour différents taux de recyclage.

Débit d'alimentation : $Q = 8 \text{ kg/h}$

Taux de remplissage : $f = 0,65$

Taux de remplissage

La sensibilité du modèle au taux de remplissage, f , a été également étudiée. Les figures 3.33 et 3.34 montrent les différentes courbes obtenues pour un débit d'alimentation Q et un taux de recyclage r donnés, lorsque le taux de remplissage croît. On constate un accroissement des temps de séjour moyens lorsque le taux de remplissage augmente (tableaux III.11 et III.12). Ce phénomène est dû à l'augmentation du volume parcouru par le polymère.

Taux de remplissage	Temps de séjour moyen (s)	Variance (s ²)
0,55	376	111
0,60	409	121
0,65	443	131
0,70	477	141
0,80	545	161
1	677	196

Tableau III.11 : Temps de séjour moyen et variance en fonction du taux de remplissage f
 $D = 4 \text{ kg/h}$ $r = 0,075$

Taux de remplissage	Temps de séjour moyen (s)	Variance (s ²)
0,55	188	56
0,60	205	61
0,65	222	66
0,70	238	71
0,80	272	80
1	339	98

Tableau III.12 : Temps de séjour moyen et variance en fonction du taux de remplissage f
 $D = 8 \text{ kg/h}$ $r = 0,075$

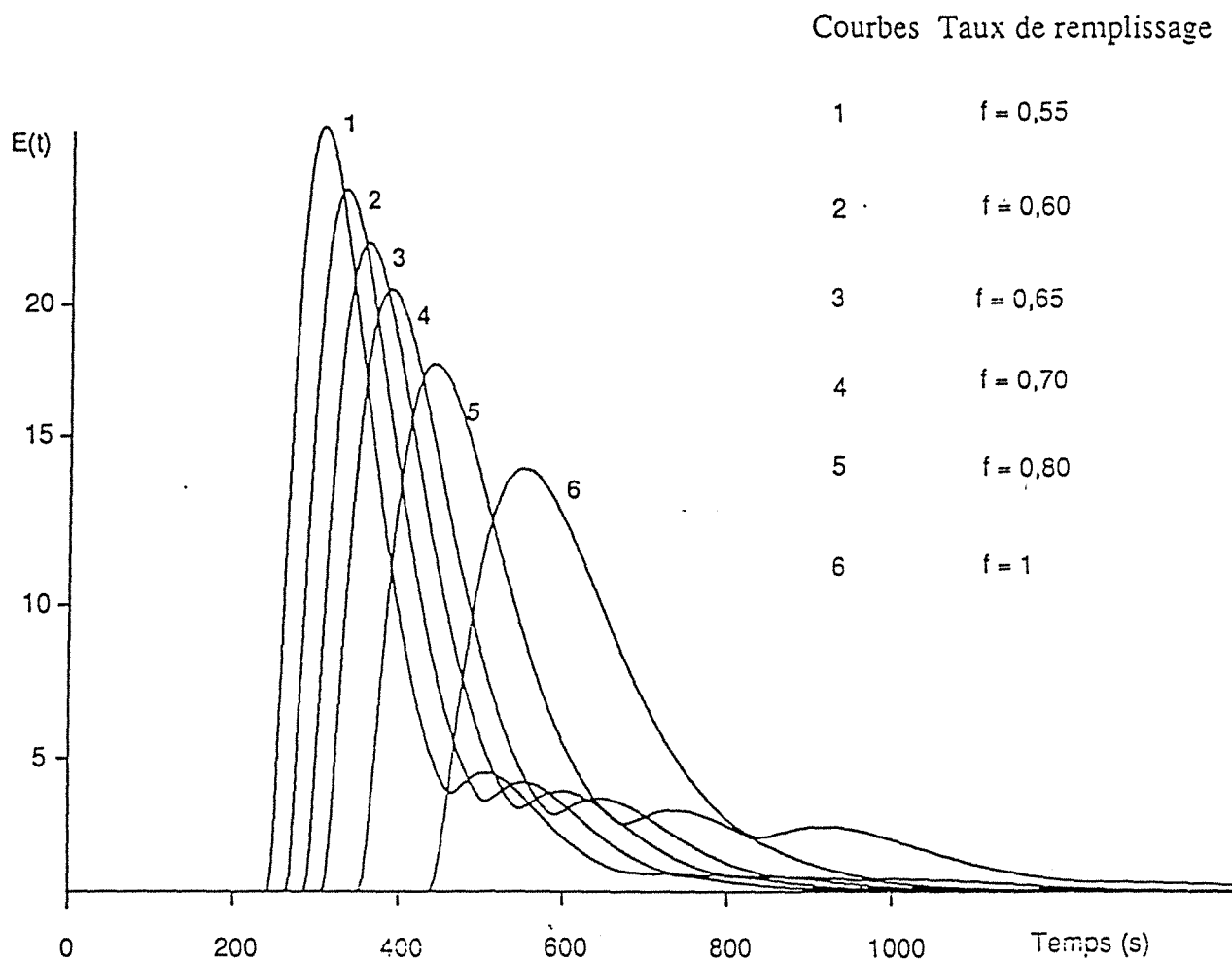


Figure 3.33 : Evolution des courbes de distributions des temps de séjours pour différents taux de remplissage.

Débit d'alimentation : $Q = 4 \text{ kg/h}$

Taux de recyclage : $r = 0,075$

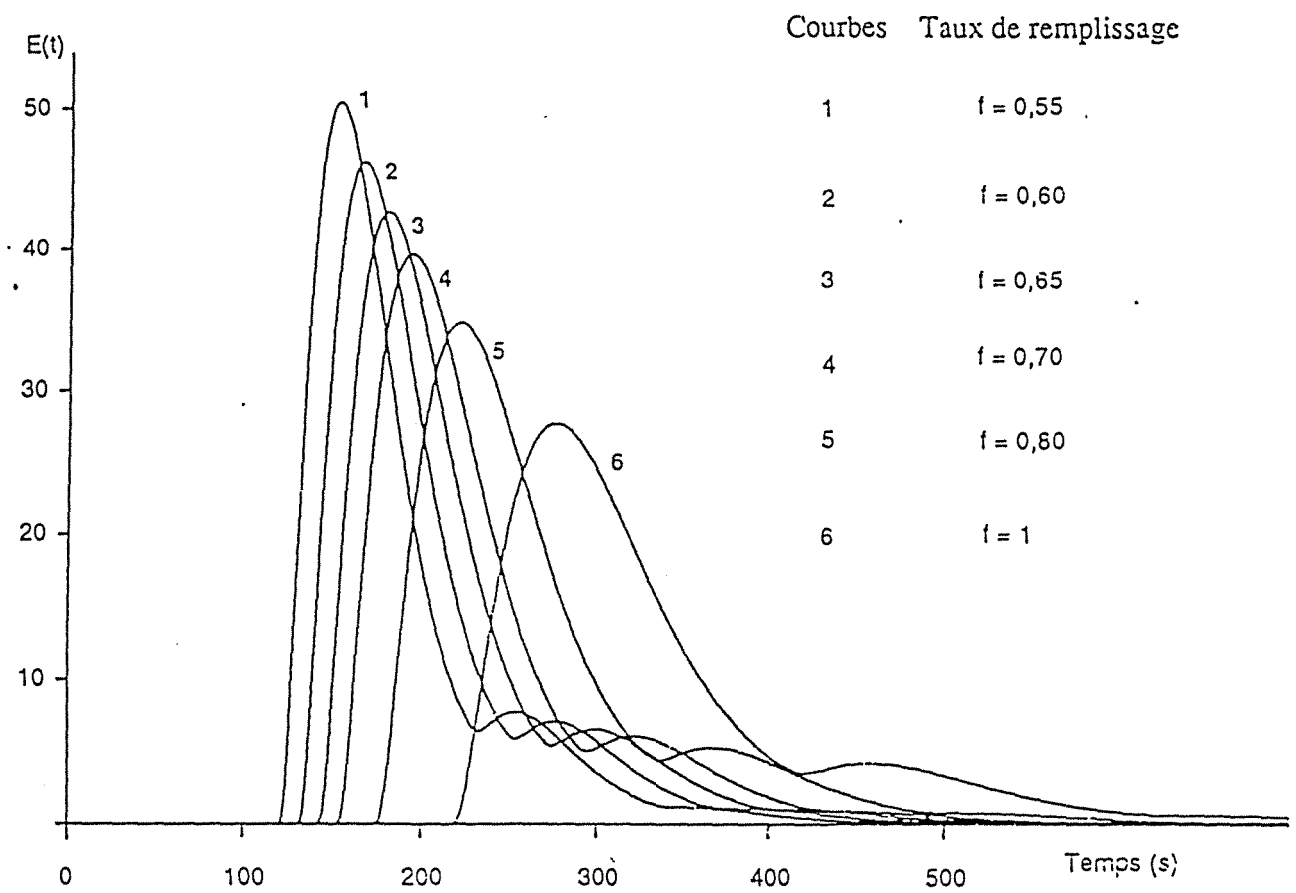


Figure 3.34 : Evolution des courbes de distributions des temps de séjours pour différents taux de remplissage.

Débit d'alimentation : $Q = 8 \text{ kg/h}$

Taux de recyclage : $r = 0,075$

IV. Conclusion

L'écoulement du polymère dans l'extrudeuse Buss a été modélisé par une association de réacteurs idéaux. Déterminé à partir d'un nombre limité de points opératoires, le modèle ainsi établi permet de calculer la D.T.S. du polymère en tout point de la zone de fonctionnement de l'extrudeuse. Il prend en compte, au maximum, la géométrie de l'extrudeuse et son mode de fonctionnement. Cependant, comme nous l'avons souligné précédemment, la relation entre un écoulement déterminé et un modèle n'est jamais univoque. Dans notre cas, on peut faire les quelques remarques critiques suivantes:

- si la présence d'un courant de recyclage permet effectivement de représenter des courbes bimodales, le taux de recyclage est un paramètre dont il faut optimiser la valeur. Il n'est pas possible, à l'heure actuelle, de le déterminer expérimentalement. Par conséquent, une confrontation entre valeurs théoriques et expérimentales, qui aurait apporté une validation supplémentaire du modèle, n'est pas encore envisageable.

- le taux de remplissage de la vis est déterminé expérimentalement en moyenne, pour la vis complète. Or, il existe un profil du taux de remplissage que nous n'avons pas établi. Le modèle fait donc appel à certain nombre d'hypothèses concernant le volume occupé effectivement par le polymère durant l'extrusion, hypothèses qu'il conviendrait de confirmer par la suite.

- puisque le modèle théorique permet de calculer les D.T.S. en n'importe quel point du système, une vérification expérimentale du modèle, pour chaque zone de l'extrudeuse pourrait être réalisée. Il faudrait disposer pour cela d'un traceur radioactif greffé sur le polymère, ce qui permettrait grâce à un compteur Geiger de déterminer la D.T.S en tout point le long de l'axe de l'extrudeuse.

CHAPITRE 4

Etude du mélange de particules de noir de carbone et d'un polymère au cours du procédé d'extrusion

I. INTRODUCTION	95
II. ASPECT THEORIQUE	95
II.1. Le mélange dispersif	95
II.1.1. Forces de cohésion dans les particules	96
II.1.2. Forces de dissociation	98
II.1.3. Mécanismes de dispersion du noir de carbone	100
II.1.3.1 Fluides de faible viscosité	101
II.1.3.2 Fluides de forte viscosité	101
II.1.4. Modélisation du mélange dispersif dans l'extrudeuse	102
II.1.4.1 Principe	102
II.1.4.2 Hypothèses du modèle	102
II.1.4.3 Analyse qualitative de l'influence des conditions opératoires sur la dispersion	104
II.2. Le mélange distributif	105
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX	109
III.1. Caractérisation des poudres de noir de carbone	110
III.1.1. Granulométrie	110
III.1.2. Structure	110
III.2. Caractérisation par analyse d'image des matériaux élaborés	119
III.2.1. Analyse de la structure générale du matériau	119
III.2.2. Etude de la taille des agglomérats	124
III.3. Influence des conditions opératoires sur la répartition des particules de noir de carbone	125
III.3.1. Influence sur la taille des agglomérats	125
III.3.1.1 Calculs effectués à partir d'un premier jeu de paramètres ..	126
III.3.1.2 Etude de la sensibilité du modèle aux paramètres	130
III.3.2. Influence sur dispersion des agglomérats	131
III.4. Discussion	131
IV. CONCLUSION	132

I. INTRODUCTION

L'écoulement du polymère seul dans le malaxeur ayant été caractérisé, l'objectif visé à présent est la modélisation du mélange, au cours de l'extrusion, entre ce même polymère et les particules de noir de carbone. Dans le cas considéré, le mélange correspond à deux opérations distinctes pouvant se produire simultanément ou successivement et qui sont :

- d'une part, la réduction de la taille des particules (le noir de carbone, dont les agrégats élémentaires sont de dimension micrométrique, étant introduit dans l'extrudeuse sous forme de poudre constituée de granules millimétriques),

- d'autre part, la distribution spatiale dans la matrice polymère des particules de noir de carbone (la particule pouvant être un granule de poudre, un agglomérat ou un agrégat élémentaire).

Dans le cadre de ce travail, l'étude de ce mélange, à la fois dispersif et distributif, est réalisé en trois étapes :

- les principaux aspects théoriques du mélange sont analysés,

- puis, le mélange du polymère et des particules de noir de carbone est effectué dans différentes conditions opératoires d'extrusion. L'étude par analyse d'images de la structure du matériau composite en sortie de l'extrudeuse permet, dans un premier temps, d'établir les corrélations existantes entre les paramètres opératoire du procédé et la dispersion des particules de noir de carbone dans la matrice polymère.

- en s'appuyant sur ces résultats, un modèle de dispersion des particules de noir de carbone dans le polymère, au cours du procédé d'extrusion, est ensuite proposé.

II. ASPECTS THEORIQUES

II.1 Le mélange dispersif

L'objectif ultime du mélange dispersif est d'obtenir, à partir des granules constituant la poudre de carbone, les agrégats primaires (figure 4.1). On peut rappeler ici (§ I.3.1, chap. I), qu'un granule de poudre de carbone est considéré comme un amas d'agglomérats, qui résultent eux-mêmes de l'association d'agrégats. L'agrégat est quant à lui, constitué de particules sphériques élémentaires de noir de carbone.

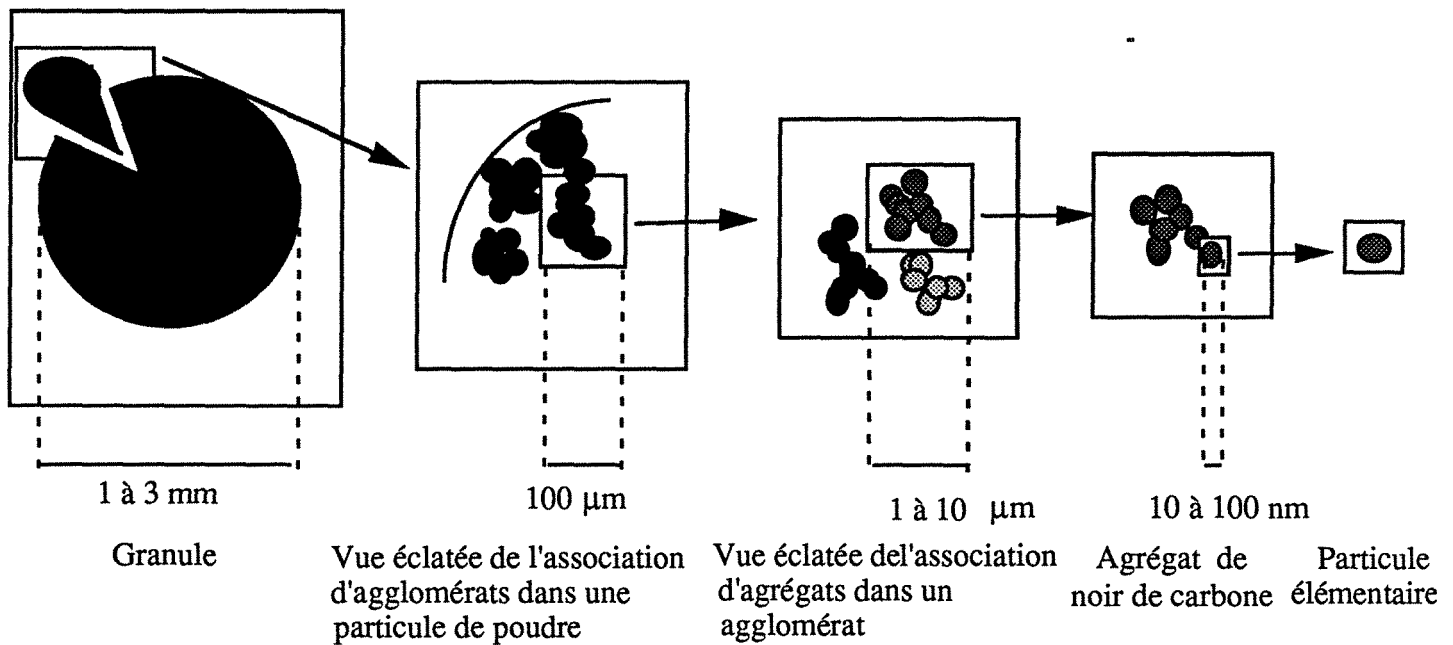


Figure 4.1 : Différents états de dispersion de la poudre de noir de carbone.

Si l'on veut analyser et par la suite modéliser la dispersion de la poudre, il faut pouvoir répondre aux questions suivantes:

Quelles sont les forces qui assurent la cohésion des particules de poudre de noir de carbone ?

Sous l'action de quelles forces, vont-elles se dissocier ? Et par quels mécanismes ?

II.1.1 Forces de cohésion dans les particules

Les noirs de carbone font partie de la famille des poudres inorganiques pulvérulentes. La cohésion de ce type de matériau a largement été étudiée (Rietma K. 1991 ; Thornton C., 1993). Les agrégats élémentaires étant de dimension micrométrique, les forces de gravité, qui tendent à les séparer, décroissent rapidement (selon une puissance trois par rapport au diamètre des particules), tandis que les forces d'adhésion augmentent suivant une puissance de un ou deux. Si l'on fait le bilan de ces forces de cohésion, on trouve dans l'ordre d'intensité croissante :

- *les forces d'imbrication mécaniques*

Elles dépendent de la forme des particules (figure 4.2).



Figure 4.2 : Imbrication de deux particules.

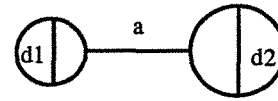
- les forces électrostatiques

Pour deux particules sphériques, l'expression de ces forces se met sous la forme suivante :

$$F \propto \frac{\pi}{4} \epsilon_0 \epsilon_r V^2 \frac{\bar{d}}{a} \quad (4.1)$$

avec V : différence de potentiel au contact,

ϵ_0 : permittivité du vide



ϵ_r : permittivité relative de l'air,

\bar{d} : rayon moyen, $d = \frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2}$

a : distance entre les deux particules.

Ces forces sont importantes dans le cas des particules de noir de carbone qui sont très conductrices et présentent une différence de potentiel au contact importante, due à la polarisation de la surface des particules.

- les forces de Van der Waals

Pour deux particules sphériques, l'expression de ces forces se met sous la forme suivante :

$$F \propto \frac{\bar{d}}{a} \quad (4.2)$$

Les forces électrostatiques et de Van Der Waals sont des forces qui agissent à courte distance. Dans le cas de la poudre de noir de carbone, ces forces assurent la cohésion des agrégats en agglomérats, et des agglomérats en granules. Il existe un deuxième type de forces, qui font intervenir une liaison physique. Ce sont :

- les ponts liquides

Ils s'établissent lorsque la poudre présente un certain taux d'humidité et engendrent des forces de cohésion par l'intermédiaire des forces de tension interfaciale ou par surpression capillaire. Ces forces sont à l'origine de la cohésion des granules. En effet, la granulation du carbone s'effectue en présence de 50 % d'eau. Cette opération est suivie d'une opération de séchage et le pourcentage résiduel d'eau dans la poudre est inférieur à 1 %. On peut donc considérer ces forces comme négligeables pour la poudre séchée.

- les ponts solides

Les agrégats du noir de carbone sont formés de particules primaires qui ont fusionné entre elles, de manière irréversible, au cours du procédé d'élaboration du noir de carbone (Prado G. et Lahaye J., 1973). Ces agrégats ne peuvent donc pas être dissociés sous l'action de forces de cisaillement simple.

II.1.2 Forces de dissociation

Un granule de poudre placé dans un fluide en écoulement est soumise à un certain nombre de forces qui, si elles sont supérieures aux forces de cohésion, vont provoquer dans un premier temps la dissociation des amas d'agglomérats, puis celle des agglomérats eux-mêmes jusqu'à obtenir les agrégats. Ess et Hornsby (1986) ont exprimé ces forces, en représentant schématiquement un agglomérat par l'association de deux particules de rayons différents placées, soit dans un flux de cisaillement simple, soit dans un flux élongationnel. Ils ont montré en particulier, que les forces de dissociation dépendent de l'orientation des particules par rapport à l'écoulement.

Ainsi, dans un écoulement de type Couette (cisaillement simple), la force maximum de séparation est obtenue lorsque l'axe commun des particules forme un angle de 90° avec le flux (figure 4.3 (a)). Elle s'exprime sous la forme suivante :

$$F_{\max} = 3 \pi \tau r_1 r_2 = 3 \pi \mu \dot{\gamma} r_1 r_2 \quad (4.3)$$

avec $\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement,
 μ : viscosité du fluide,
 τ : taux de cisaillement,
 r_1 : rayon de la particule 1,
 r_2 : rayon de la particule 2.



Figure 4.3 : Orientation des particules : (a) à 90° par rapport à l'écoulement
 (b) dans le sens de l'écoulement.

D'après la relation 4.3, on constate qu'à vitesse de cisaillement constante, la force de dissociation diminue quand la taille des particules diminue. Si la force de cohésion des particules reste constante, la dissociation aura lieu jusqu'à ce qu'une taille minimale soit atteinte. Pour réduire encore la taille de l'agglomérat, il est nécessaire alors d'augmenter la vitesse de cisaillement.

Dans un écoulement de type élongationnel, la force maximum de séparation est obtenue lorsque l'axe des particules est aligné dans le flux (figure 4.3 (b)). Elle est donnée par la relation :

$$F_{\max} = 6 \pi \tau r_1 r_2 = 6 \pi \mu \dot{\epsilon} r_1 r_2 \quad (4.4)$$

avec $\dot{\epsilon}$: vitesse d'élongation.

A partir des deux relations précédentes, on peut déduire des informations intéressantes sur les paramètres qui permettent d'améliorer le mélange dispersif :

- d'après les relations 4.3 et 4.4, les forces de dissociation sont directement proportionnelles à la viscosité du fluide. D'un point de vue pratique, cela signifie qu'il faut travailler dans l'extrudeuse, à la température la plus proche de la température de fusion du polymère pour que la viscosité, et par conséquent la dispersion, soit la plus grande possible.

- la comparaison des relations 4.3 et 4.4. montrent qu'à taux de cisaillement constant, la force de dissociation dans un écoulement de type élongationnel est deux fois plus importante que dans un écoulement de cisaillement simple. Cependant, en réalité, il est plus facile de générer des écoulements de cisaillement de forte intensité. C'est ce qui est réalisé dans les extrudeuses. L'écoulement de type Couette se produit dans la zone de plastification et de pompage (§ II.4.1.1., chap.3), tandis que l'on observe l'écoulement élongationnel en sortie d'extrudeuse, au niveau de la filière. Hannachi et Mitsoulis (1990) ont réalisé une simulation des champs de vitesse de l'écoulement se produisant dans une conduite présentant une diminution brusque du diamètre (cas similaire à une filière d'extrudeuse). On montre qu'il y a effectivement une variation de la vitesse le long des trajectoires du fluide (figure 4.4), ce qui est caractéristique d'un écoulement élongationnel.

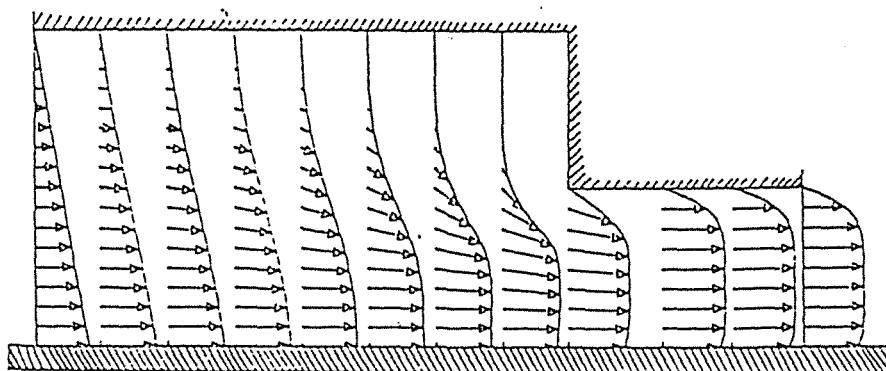


Figure 4.4 : Ecoulement élongationnel dans une filière d'extrusion (d'après Hannachi et Mitsoulis (1990)).

Pour conclure, une dernière remarque peut être faite. Il a été montré (Rauwendaal, 1986) que la dissociation d'un agglomérat dépend non seulement de l'intensité de la force appliquée mais aussi du temps pendant lequel celle-ci est exercée. Cela implique que le temps de séjour des agglomérats dans les zones de l'extrudeuse où sont situés les différents éléments dispersifs (ergots, etc...) doit être suffisamment long pour assurer la dissociation complète.

II.1.3 Mécanismes de dispersion du noir de carbone

Une étude très complète a été menée par Rwei, Manas-Zloczower et Feke (1988, 1990, 1991 et 1992) pour caractériser les mécanismes de dispersion du noir de carbone dans un fluide soumis à une contrainte de cisaillement simple : le mélange du noir de carbone et du fluide est réalisé dans un rhéomètre cône-plateau. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de leurs travaux, puis nous montrerons comment le modèle de dispersion qu'ils proposent, peut être appliqué à la dispersion du noir de carbone dans le polymère en écoulement continu dans une extrudeuse.

L'étude de Rwei et coll. s'est déroulée en deux étapes. Dans un premier temps, elle a porté sur la dispersion du noir de carbone dans des fluides newtoniens liquides à température ambiante, puis elle a été étendue au cas des polymères fondus.

II.1.3.1 Fluides de faible viscosité

Les auteurs ont observé deux mécanismes distincts de dispersion du noir de carbone qu'ils désignent sous les termes de rupture et d'érosion :

- la rupture

Pour que la rupture de la particule ait lieu, le taux de cisaillement doit atteindre une valeur minimum appelée seuil critique (Pandya J.D. et Spielman L.A., 1982). Ce processus est caractérisé par la scission des granules de poudre en un petit nombre de fragments de grande taille. La distribution des diamètres de ces fragments suit alors une loi log-normale.

- l'érosion

Ce mécanisme de dispersion, plus graduel que la rupture, est initié pour des taux de cisaillement plus faibles (Powell R.L. et Mason S.G., 1982). L'érosion est caractérisée par le détachement de petits fragments, de la surface extérieure des granules. La distribution des diamètres de ces fragments est de type Gaussienne. Rwei et coll. proposent, pour ce processus, une cinétique d'érosion suivant une loi du premier ordre. La vitesse d'érosion d'un granule de poudre se met alors sous la forme suivante,

$$-\frac{dR^3}{dt} = \langle a \rangle^3 \left(\frac{R}{\langle a \rangle} \right)^2 \dot{\gamma} \quad (4.5)$$

avec k_1 : constante de vitesse du processus d'érosion,

$t^* = t \dot{\gamma}$: temps de mélange adimensionnel,

$\langle a \rangle$: diamètre moyen des fragments érodés,

R : diamètre d'un granule de poudre.

D'autre part, Rwei et coll. ont montré expérimentalement que la taille des fragments érodés est proportionnelle à la taille de la particule initiale ($\langle a \rangle = b R$, où b est une

constante). L'équation (4.5) se simplifie alors de la manière suivante :

$$-\frac{dR}{dt^*} = k_1 \propto k_1 \langle a \rangle \quad (4.6)$$

L'intégration de la relation précédente conduit alors à l'équation :

$$\ln \frac{R(t)}{R_0} = b k_1 t^* = K t^* \quad (4.7)$$

où K est une constante de vitesse modifiée ($K = b k_1$) qui dépend du taux de cisaillement appliqué et de la cohésion de la particule.

Avant d'aborder le cas de la dissociation du noir de carbone en milieu visqueux, on peut essayer de donner une interprétation physique de la dissociation des poudres de noir de carbone selon le double mécanisme de rupture et de dissociation. Si l'on se réfère à la description de la structure d'un granule de poudre de noir de carbone (figure 4.1), les processus de rupture et d'érosion peuvent se justifier de la manière suivante :

- la rupture correspondrait à la dissociation des agglomérats constituant la granule, celle-ci se brisant suivant des lignes de fracture, le long desquelles les forces de cohésion sont les plus faibles (figure 4.5) ;

- le mécanisme d'érosion correspondrait, quant à lui, à la dissociation de l'agglomérat en agrégats. Si l'on fait l'hypothèse, justifiée par les relations 4.1 et 4.2 exprimant les forces de cohésion, que ces dernières augmentent quand la taille de la particule diminue, on peut expliquer que la dissociation ne peut se produire que par arrachement, de la surface de l'agglomérat, d'un ou plusieurs agrégats (figure 4.5).

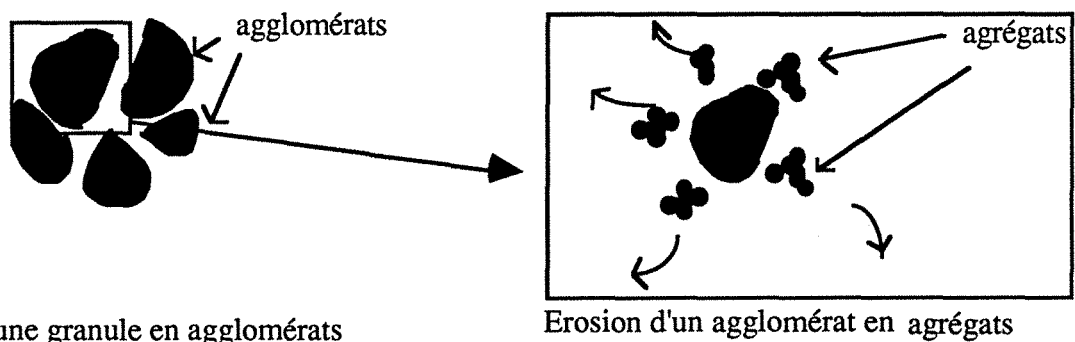


Figure 4.5 : Mécanismes de rupture et d'érosion.

II.1.3.2 Fluides de forte viscosité

En utilisant le même rhéomètre que pour les expériences précédentes, mais muni cette fois d'une enveloppe thermostatée, Rwei et coll. ont étudié la dispersion du noir de carbone dans des polymères fondus (polystyrène et polyéthylène haute densité). En appliquant un taux

de cisaillement supérieur à la valeur critique, ils observent que dans les tous premiers instants de mélange, la dispersion s'effectue selon un processus de rupture. Après cette courte période, seule l'érosion se produit suivant une cinétique identique à celle définie pour les liquides de faibles viscosités.

II.1.4 Modélisation du mélange dispersif dans l'extrudeuse

II.1.4.1 *Principe*

Notre objectif est d'appliquer le modèle d'érosion développé par Rwei et coll. à la dispersion de particule de noir de carbone sous l'action des contraintes engendrées par l'écoulement du polymère dans l'extrudeuse. Il serait ainsi possible, à partir de l'équation 4.7, de calculer la taille finale des agglomérats après mélange. Cependant, cela nécessite la connaissance de plusieurs paramètres tels que :

- la taille initiale des granules de poudre, R_0
- la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$
- la durée de l'érosion, t
- la constante cinétique, K .

Un certain nombre d'hypothèses, que nous allons préciser dans le paragraphe suivant, devront être faites pour déterminer les valeurs de ces paramètres.

II.1.4.2 *Hypothèses du modèle*

- Hypothèses sur la taille initiale, R_0

Si l'on considère que le premier processus de dispersion qui a lieu est la rupture des granules de poudre de noir de carbone, la taille initiale, R_0 , doit correspondre à la taille des fragments obtenus après scission des granules et non pas à la taille initiale des granules. Ce processus de rupture commence très certainement avant l'introduction de la poudre dans l'extrudeuse. En effet, le prémélange de poudre de noir de carbone et de polymère sous forme de granulés, circule tout d'abord dans la trémie doseuse et est entraîné par une vis d'alimentation jusqu'à l'entrée de l'extrudeuse (figure 4.6). Les particules de noir de carbone sont alors soumises à des forces de frottements avec les granulés solides de polymère, la vis d'alimentation et les parois du réservoir. Ces forces de frottement sont la cause de la dissociation par rupture des particules. Elles sont également présentes au niveau de la vis de l'extrudeuse dans la zone de fusion du polymère.

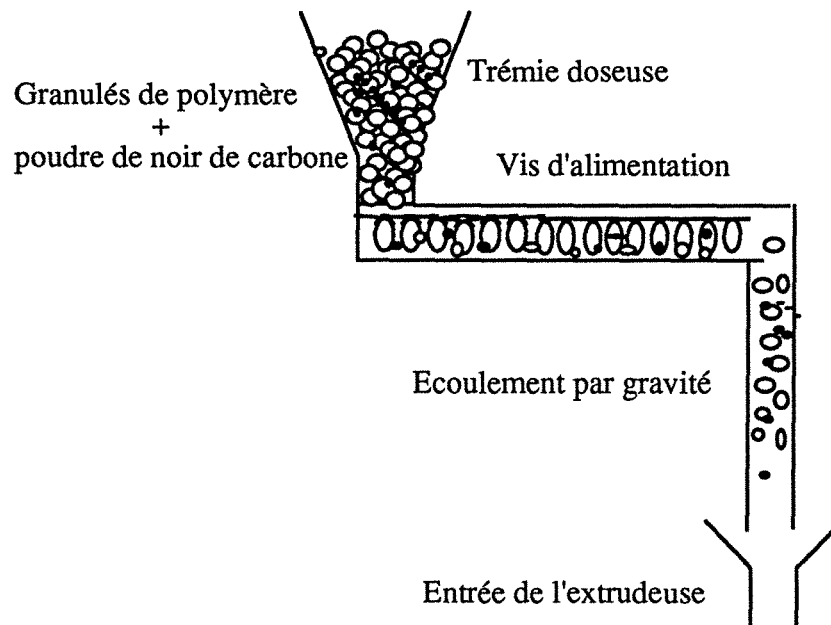


Figure 4.6 : Circulation du mélange polystyrène et noir de carbone avant l'entrée dans l'extrudeuse.

- Hypothèses sur la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$

Pour calculer $\dot{\gamma}$, nous prendrons une valeur moyenne, $\bar{\dot{\gamma}}$, définie en considérant qu'entre la paroi fixe du fourreau et la surface de la vis animée de la vitesse $V = \pi D N$, il se crée un cisaillement de type Couette tel que :

$$\bar{\dot{\gamma}} = \frac{\pi D N}{e} \quad (4.8)$$

avec D : diamètre de la vis,

N : vitesse de rotation de la vis,

e : distance vis-fourreau.

Il s'agit là d'une valeur moyenne car, en réalité, il existe un profil de vitesse (annexe 1, chap. 3) qui engendre un profil de vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma} = \frac{dv(x)}{dy}$).

- Hypothèses sur la durée de l'érosion

La durée de l'érosion correspond au temps de séjour de la particule de noir de carbone dans l'extrudeuse. Nous utiliserons donc le modèle de D.T.S établi précédemment pour intégrer l'équation (4.6) pondérée sur l'ensemble des temps de séjour.

- Hypothèses sur la constante cinétique K

Cette constante dépend de la force de cohésion des agglomérats et donc de la nature des particules. Rwei et coll. ont introduit un paramètre adimensionnel, α , qui permet de corréliser les constantes cinétiques de différents types de particules. α représente le rapport du

taux de cisaillement appliqué à la force de cohésion des particules :

$$\alpha = \frac{\eta \dot{\gamma}}{k \Phi^4} \quad (4.9)$$

avec η : viscosité du fluide,

k' : constante qui rend compte des forces d'interaction particule-particule,

Φ : densité des particules.

A α constant, la valeur de K est identique pour tous les types de particules.

Une fois les valeurs de R_0 , t , $\dot{\gamma}$ et K établies, le calcul de la variation de la taille s'effectue en utilisant, d'une part, le modèle établi pour l'écoulement du polymère, et d'autre part, l'équation de la cinétique d'érosion. Puisqu'il s'agit d'une cinétique d'ordre un, la taille de la particule en sortie de l'extrudeuse est donnée par la relation suivante :

$$R = R_0 - \int_0^{\infty} R_0 [1 - \exp(-\dot{\gamma} K t)] E(t) dt \quad (4.10)$$

Si l'on connaît la fonction de distribution de la taille initiale des particules, $f(R_0)$, on peut également calculer la distribution des tailles de particules en sortie de l'extrudeuse, $F(R)$, à partir de la relation 4.11,

$$F(R) = f(R_0) - \int_0^{\infty} f(R_0) (1 - \exp(-\dot{\gamma} K t)) E(t) dt \quad (4.11)$$

et la moyenne correspondante :

$$\bar{R} = \int_0^{\infty} R F(R) dR \quad (4.12)$$

avec $f(R_0)$: fonction de distribution de la taille des particules en entrée de l'extrudeuse.

II.1.4.3 *Analyse qualitative de l'influence des conditions opératoires d'extrusion sur la taille des particules en sortie de l'extrudeuse*

A partir de la connaissance de

- l'équation analytique de la cinétique d'érosion des particules

et

- des variations de la fonction distribution des temps de séjours, $E(t)$, avec les conditions opératoires d'extrusion (§ III.1.2.2, chap.3),

il est possible d'analyser qualitativement les variations de la taille des particules en sortie de l'extrudeuse.

Si l'on considère l'équation de la cinétique d'érosion (4.6) et l'expression de $\bar{\gamma}$ (4.8), on constate que la taille des particules diminue lorsque la vitesse de rotation de la vis augmente.

L'étude des variations de la fonction $E(t)$ (§ III.1.2.2, chap. 3) avec les conditions opératoires d'extrusion, a mis en évidence deux phénomènes :

- (1) à débit constant, le temps de séjour moyen diminue lorsque la vitesse de rotation augmente. Par conséquent, on aura pour une vitesse de rotation, N_2 , supérieure à N_1 , une taille de particule en sortie de l'extrudeuse, d_2 , supérieure à d_1 .
- (2) à vitesse de rotation constante, le temps de séjour moyen diminue lorsque le débit d'alimentation augmente. La conséquence sur la taille des particules est similaire au cas précédent. On aura pour un débit d'alimentation, D_2 , supérieur à D_1 , une taille de particule, d_2 , supérieure à d_1 .

Globalement, il résulte de ces observations que :

- il doit exister une vitesse de rotation pour laquelle la taille des particules en sortie de l'extrudeuse est minimale
- l'augmentation du débit d'alimentation entraîne toujours une augmentation de la taille des particules.

Cette analyse qualitative de l'influence des conditions opératoires d'extrusion sur la taille des particules en sortie de l'extrudeuse doit être confirmée, par la suite, par les résultats expérimentaux.

II.2 Le mélange distributif

La distribution spatiale du noir de carbone dans la matrice polymère résulte de l'éloignement des particules produites après dispersion complète ou partielle de la poudre. La problématique du mélange distributif est donc celle du mouvement de particules solides dans un polymère fondu en écoulement. Dans un premier temps, il faut préciser quelles sont les contributions respectives des mouvements de convection et des phénomènes de diffusion au mouvement global des particules. Il s'agit en d'autres termes de déterminer l'échelle du mélange : à l'échelle moléculaire, l'homogénéisation est assurée par le mouvement individuel des particules, à une échelle supérieure, elle est le résultat du mouvement convectif d'un ensemble de particules C'est la valeur du nombre adimensionnel de Péclet, qui permet de quantifier le caractère globalement convectif ou globalement diffusif du transport :

$$Pe = \frac{u \Delta c / X}{D_{diff} \Delta c / X^2} = \frac{u X}{D_{diff}} \quad (4.13)$$

avec u : vitesse du flux,

X : longueur caractéristique,

D_{diff} : coefficient de diffusion des particules de noir de carbone dans le polymère fondu.

Dans le cas des polymères fondus, pour lesquels la viscosité est importante, le coefficient de diffusion des particules, D_{diff} , est très petit. Les valeurs du Péclet sont donc très élevées et le mélange par diffusion est négligeable. Le mouvement des particules de noir de carbone dans le polymère fondu est donc essentiellement convectif.

Dans un second temps, il faut préciser la taille des ensembles de particules qui assurent le transport convectif. Si l'écoulement est de type turbulent, les particules se déplacent par paquets formant des agrégats. Par contre, si l'écoulement est de type laminaire, les particules se groupent suivant une structure de type lamellaire et le mouvement se fait par glissement des couches les unes par rapport aux autres. C'est la valeur du nombre adimensionnel de Reynolds, ($Re = \frac{\text{force d'inertie}}{\text{force visqueuse}}$), qui permet de définir le régime d'écoulement. Il est donné par la relation suivante :

$$Re = \frac{\rho u^2}{\mu u / X} = \frac{\rho u X}{\mu} \quad (4.14)$$

avec ρ : masse volumique du fluide,
 μ : viscosité du fluide,
 u : vitesse du flux,
 X : longueur caractéristique.

Dans ce cas aussi, c'est la valeur de la viscosité du polymère fondu qui va déterminer le régime d'écoulement. Celle-ci étant importante, le nombre de Reynolds est faible et par conséquent, le polymère en écoulement est en régime laminaire. Nous avons vu précédemment que deux types d'écoulements laminaires existent dans l'extrudeuse : l'écoulement de Couette et l'écoulement élongationnel. Deux particules de noir de carbone placées dans ce type d'écoulement vont se séparer dans la direction axiale (figure 4.7, cas de l'écoulement en cisaillement simple).

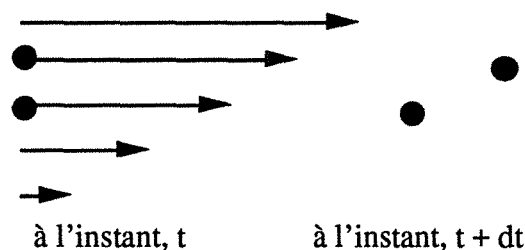


Figure 4.7 : Eloignement de deux particules dans un écoulement de Couette.

Pour ces deux types d'écoulement, l'éloignement des particules se fait dans une seule direction. Le mélange distributif est donc amélioré si l'on crée dans l'écoulement des changements de direction prononcés des vecteurs vitesse, par réorientations du polymère qui se déplace par glissement de couches parallèles. Pour calculer l'efficacité du mélange distributif, Bigio (1985) a introduit la notion de nombre de réorientations du flux de polymère

et définit, à travers la relation (4.15), une efficacité de mélange :

$$\text{M.E.} \approx \left(\frac{1}{nr} \gamma \right)^{nr} \quad (4.15)$$

avec M.E. : indice d'efficacité de mélange (Mixing efficiency),
nr : nombre de réorientations,
 γ : cisaillement, $\gamma = \int \dot{\gamma} dt$.

Dans le cas d'extrudeuses bi-vis co-rotatives et interpénétrées, Elemens et Meijer (1990) ont déterminé le nombre de réorientations subies par le polymère. En postulant que le flux de polymère est complètement réorienté, lorsque la matière, à chaque rotation de la vis, passe d'une vis à l'autre, le nombre de réorientations, nr, s'exprime par la relation suivante :

$$nr = n N \bar{t} \quad (4.16)$$

avec N : vitesse de rotation de la vis,
n : nombre de pas de vis,
 \bar{t} : temps de séjour moyen.

Le temps de séjour moyen, \bar{t} , étant donné par la relation 4.17,

$$\bar{t} = \frac{f \pi D L H}{Q} \quad (4.17)$$

avec D : diamètre de la vis,
L : longueur de la zone,
H : profondeur de la vis,
f : degré de remplissage,
Q : débit volumique.

le nombre de réorientation, nr, s'écrit alors :

$$nr = \frac{2 f \pi D N L H}{Q} \quad (4.18)$$

Dans le cas de l'extrudeuse Buss, la détermination du nombre de réorientations a été effectuée par Elemens et Meijer (1990) pour les zones avec doigts de malaxage. En conservant les mêmes notations que précédemment, le temps de séjour moyen, \bar{t} , dans une telle zone est donné par la relation :

$$\bar{t} = \frac{\pi D L H (1 - ne)}{Q} \quad (4.19)$$

avec e : profondeur relative de la vis.

Le filet de la vis dans cette zone étant interrompu trois fois, le temps de parcours moyen, \bar{t}_{pass} , d'un doigt de malaxage entre deux portions de filet est donné par :

$$\bar{t}_{pass} = \frac{1/3 \pi D}{1/3 \pi DN} = \frac{2}{3N} \quad (4.20)$$

Le nombre de réorientations peut alors se mettre sous la forme :

$$nr = \frac{\bar{t}_{pass.}}{\bar{t}} = 3/2 \pi D L H (1 - ne) \frac{N}{Q} \quad (4.21)$$

Cette analyse n'est valide que si un seul doigt de malaxage est présent dans la zone. Cependant, dans une extrudeuse Buss on peut placer p doigts de malaxage sur le fourreau de la vis. Dans le cas où la vis est totalement remplie (avec $L = \pi D \tan \Phi$, Φ : angle entre le filet de la vis et la vis), l'expression du nombre de réorientations prend la forme suivante :

$$nr = 3/2 \pi^2 D^2 H \tan \Phi (1 - ne) \frac{N}{Q} \quad (4.22)$$

Dans le cas où la vis est partiellement remplie, le nombre de réorientations tient compte de la longueur de vis remplie et nr est égal à :

$$nr = 3/2 \pi D L H \tan \Phi (1 - ne) \frac{N}{Q} \quad (4.23)$$

Les relations 4.22 et 4.23 sont très utiles pour indiquer comment varie l'efficacité du mélange en fonction des conditions opératoires d'extrusion. On constate ainsi que le nombre de réorientations s'accroît lorsque la vitesse de rotation de la vis et le degré de remplissage augmentent. Par contre, il décroît lorsque le débit d'alimentation augmente. Puisque l'efficacité de mélange (équation 4.15) passe par un maximum avec le nombre de réorientations, il doit donc exister des conditions de fonctionnement optimales, permettant d'atteindre une efficacité de mélange maximale dans les zones de mélange des extrudeuses Buss.

Toutes les conditions opératoires étant identiques par ailleurs, la relation (4.15) permet également de quantifier la différence d'efficacité de mélange entre deux extrudeuses de types différents.

III.2.4 Conclusion

Le mélange, dans une extrudeuse, de particules solides et d'un polymère est une opération complexe à modéliser. Dans le cas des poudres de noir de carbone, l'analyse est rendue encore plus difficile puisque la répartition finale des particules dans la matrice est la résultante des actions de mélange dispersif et distributif.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour réaliser l'étude expérimentale du mélange de la poudre de noir de carbone et du polymère au cours du procédé par extrusion, deux séries de matériaux ont été élaborées :

- une première série de mélanges (Série A) a été réalisée, pour des conditions opératoires d'extrusion fixées, avec des poudres de noirs de carbone de type différents et pour différentes fractions volumiques (tableau IV.1).

Conditions opératoires :

Débit d'alimentation : 8 kg /h,

Vitesse de rotation de la vis : 75 trs/mn.

Type de carbone	Printex XE2				Printex L				Printex L6		Cancarb N990	
Frac. vol. (%)	2,5	5	7,5	10	2,5	5	7,5	10	2,5	7,5	2,5	7,5

Tableau IV.1 : Fractions volumiques du noir de carbone dans les différents composites de la série A

- une deuxième série de mélanges (Série B) a été réalisée pour différentes conditions opératoires, (tableau IV.2), mais avec un même type de noir de carbone et pour une même fraction volumique.

Charge :

Noir de carbone : Printex XE2,

Fraction volumique : 5 %.

Numéro d'expérience	Débit d'alimentation (kg/h)	Vitesse de rotation de la vis (tr/mn)
1	4	50
2		75
3		100
4	6	75
5	8	50
6		100
7		100

Tableau IV.2 : Conditions opératoires d'extrusion.

L'étude du mélange s'est déroulée comme suit :

- dans un premier temps, les quatre poudres de noir de carbone ont été caractérisées, à la fois au niveau de leur granulométrie et de leur structure fine (caractérisation des

agglomérats, des agrégats et des particules élémentaires) ;

- dans une seconde étape, la structure de matériaux obtenus dans des conditions opératoires d'extrusion identiques (série A), a été analysée en fonction du type de noir de carbone utilisé et de sa fraction volumique dans le mélange ;

- puis, l'influence des conditions de fonctionnement de l'extrudeuse sur la répartition des particules de noir de carbone au sein de la matrice polymère a été étudiée ;

- enfin, la modélisation du mélange dispersif a été réalisée, permettant notamment de calculer la taille des agglomérats dans la matrice.

III.1 Caractérisations des poudres de noir de carbone

Avant l'opération de prémélange avec le polymère sous forme de granules et son introduction dans l'extrudeuse, la poudre de noir de carbone se présente sous forme de granules quasi-sphériques, dont le diamètre moyen varie entre un dixième de millimètre et un millimètre, suivant le type de noir. Cette présentation du noir sous forme de poudre facilite les opérations de stockage et de manutention, opérations qui seraient rendues très difficiles en raison du caractère pulvérulent du noir de carbone.

III.1.1 Granulométrie

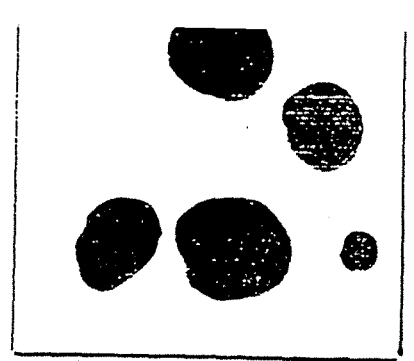
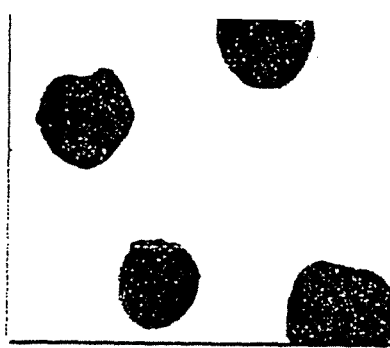
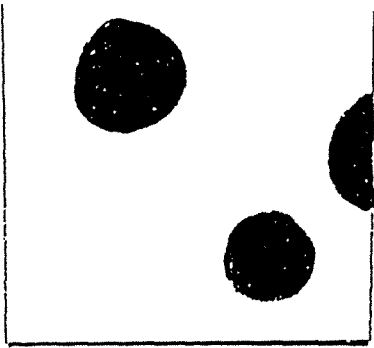
La granulométrie des quatre poudres de noir de carbone utilisées a été déterminée par analyse d'images. La technique de mesure utilisée est celle détaillée dans le paragraphe IV.2.2 du chapitre II. Le calcul a été réalisé sur un échantillonnage d'environ deux cents granules pour chaque noir. La figure 4.8 montre un exemple d'images de ces granules pour chacune des poudres. Leurs granulométries sont portées sur la figure 4.9. Le diamètre moyen des granules ainsi que la variance de chaque distribution sont donnés dans le tableau IV.3. On note une variation assez importante du diamètre moyen en fonction du type de noir de carbone, due aux différences de conditions opératoires de granulation des différentes poudres.

Type de noir de carbone	Printex XE2	Printex L	Printex L6	Cancarb N990
Diamètre moyen D (mm)	0,96	0,16	0,68	0,45
Ecart-type σ (mm)	0,028	0,011	0,021	0,017

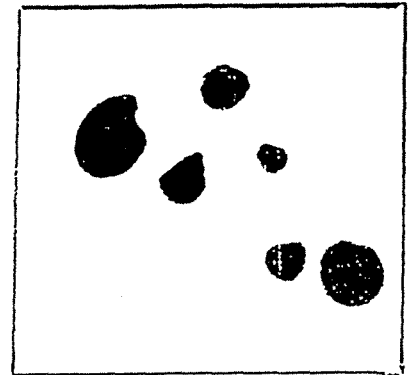
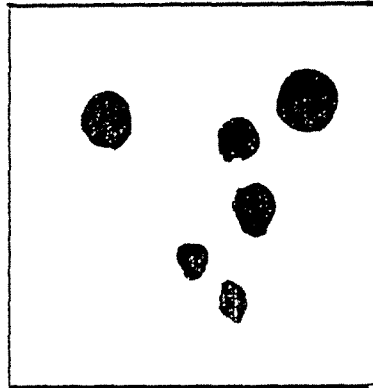
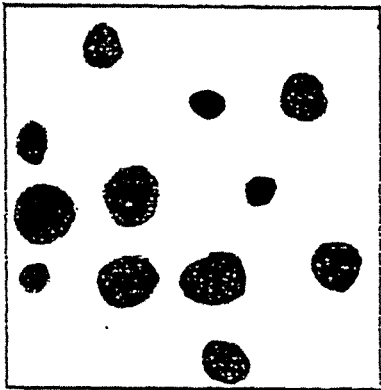
Tableau IV.3 : Diamètres moyens des granules et variances des distributions.

III.1.2 Structure

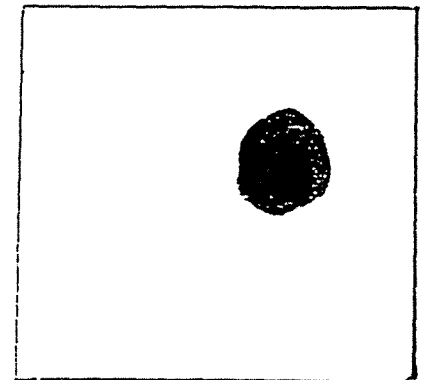
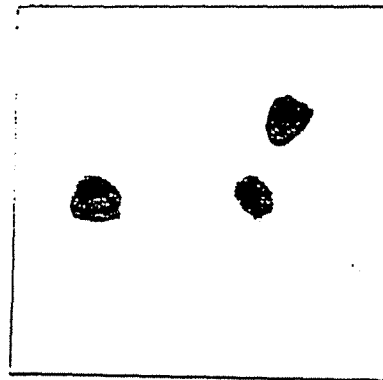
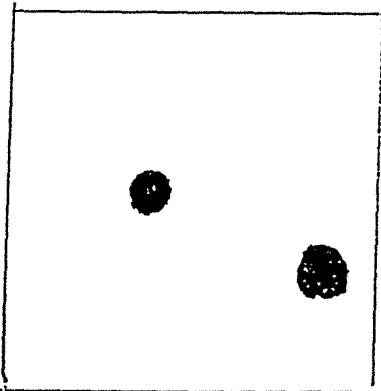
L'analyse de la structure de la poudre a également été réalisée pour chaque type de noir de carbone. Chaque poudre, mélangée à de l'éthanol, a été dispersée par sonication



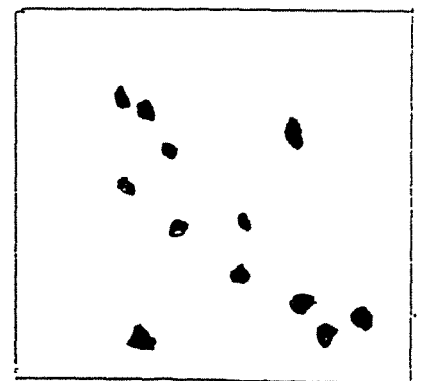
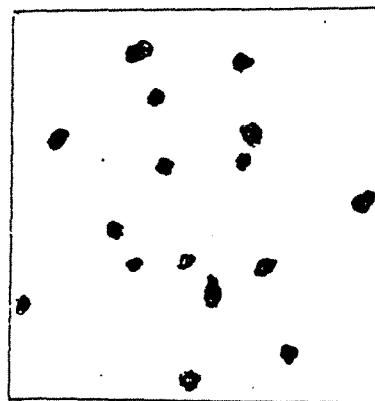
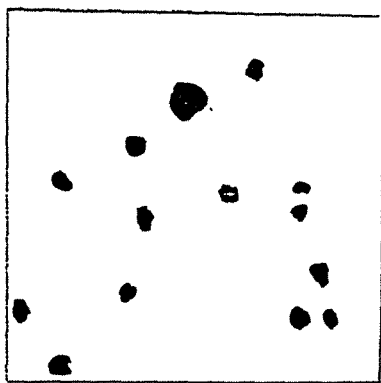
(A) Noir de carbone, Printex XE2



(B) Noir de carbone, Cancarb N990



(C) Noir de carbone, Printex L6



(D) Noir de carbone, Printex L

← 1cm →

Figure 4.8 : Images binaires des poudres de noir de carbone.

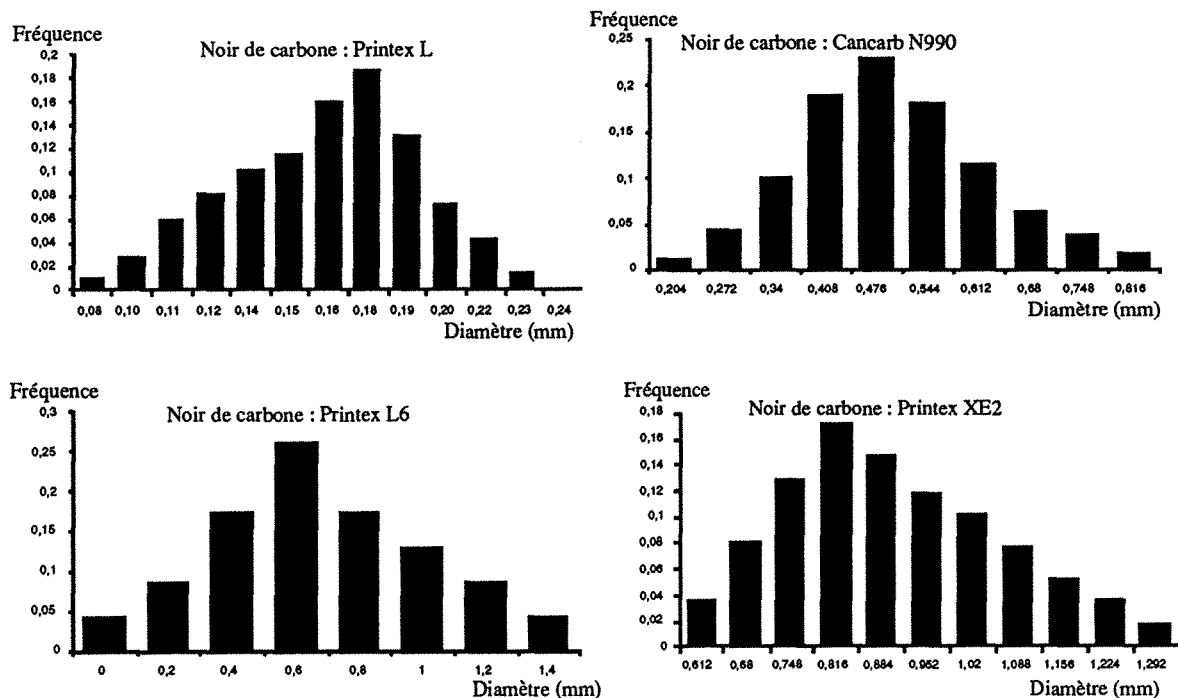


Figure 4.9 : Granulométrie des poudres de noir de carbone.

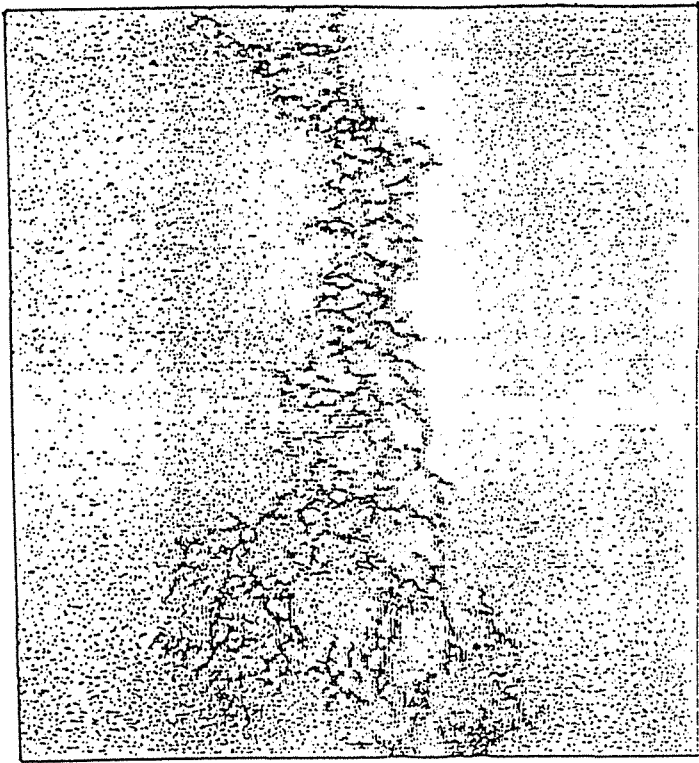
suivant le protocole de Salome et Carmona (1991) décrit dans la partie expérimentale (§ IV.9.4, chap.2). L'évolution, au cours du temps de la dissociation des granules a été observée par microscopie optique. La dispersion a été menée jusqu'à l'obtention des agrégats élémentaires.

III.1.2.1 Dissociation par sonication des granules de poudre de noir de carbone

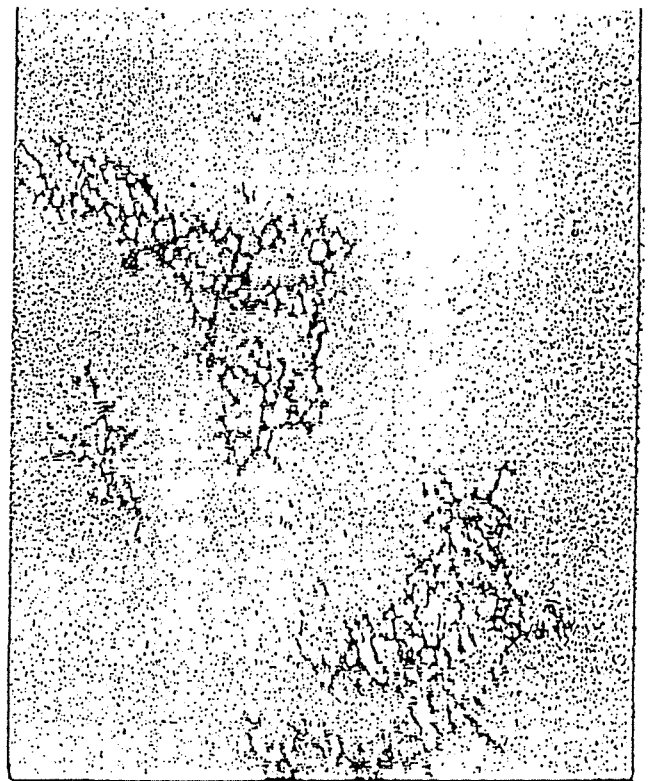
Les résultats des expériences de dispersion sont les suivants :

Chaque solution (poudre de noir de carbone + éthanol) a été placée, pendant trois quarts d'heure, dans une cuve à ultrasons d'une puissance de 35 W. Des échantillons ont été prélevés toutes les quinze minutes et observés au microscope optique. Les figures 4.10 et 4.11 montrent les images obtenues au cours du temps. On a constaté que le noir de carbone Printex L a été complètement dissociés sous forme d'agrégats au bout de trois-quarts d'heure (figure 4.10). La même observation a été faite pour le noir de carbone Cancarb N990. En revanche, la taille des agglomérats est restée constante, même au bout de deux heures de sonication, pour le noir de carbone Printex XE2 (figure 4.11), ainsi que pour le noir de carbone Printex L6. Pour arriver à la dispersion ultime des granules, nous avons du utilisé dans ces deux cas, un sonificateur de puissance plus importante ($P = 375$ W). Dans ces conditions, les poudres de noir de carbone ont pu être complètement dissociées au bout de dix minutes de traitement.

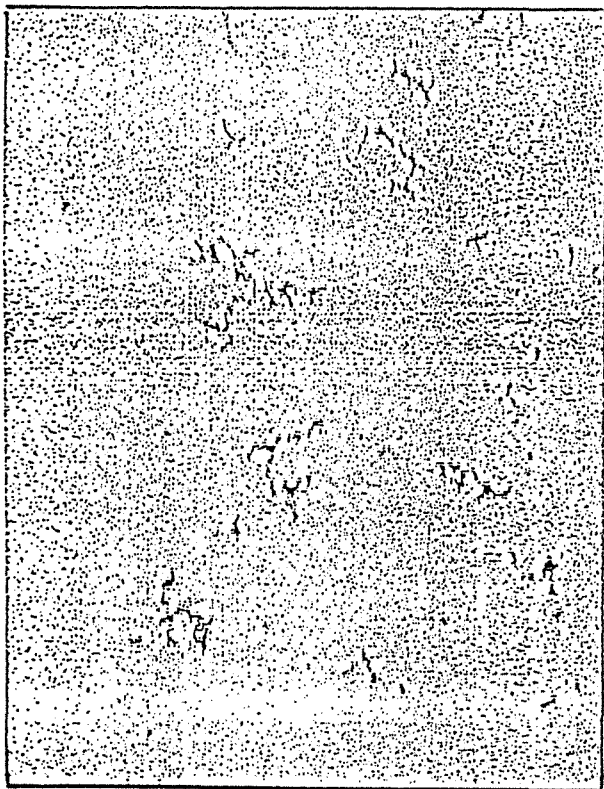
Ces expériences montrent que les forces de cohésion entre agglomérats et, entre agrégats au sein d'un même agglomérat, varient suivant le type de noir de carbone. L'intensité de ces forces augmente non pas selon le diamètre initial des granules, mais selon la surface spécifique des noirs de carbone.



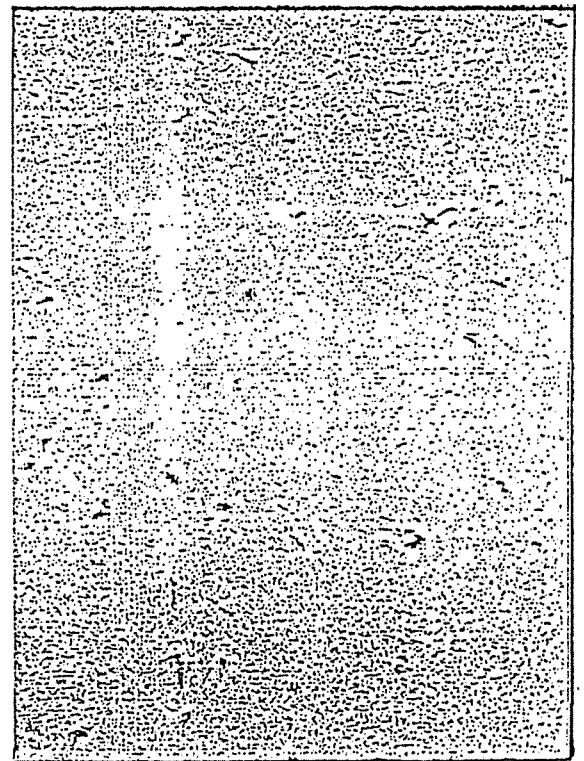
Fragments de granules obtenus après 10 minutes de sonication.



Fragments de granules obtenus après 20 minutes de sonication.



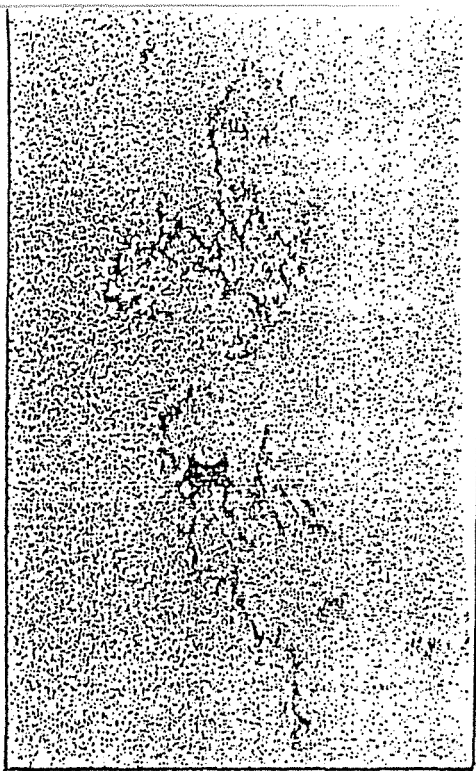
Fragments de granules obtenus après 30 minutes de sonication.



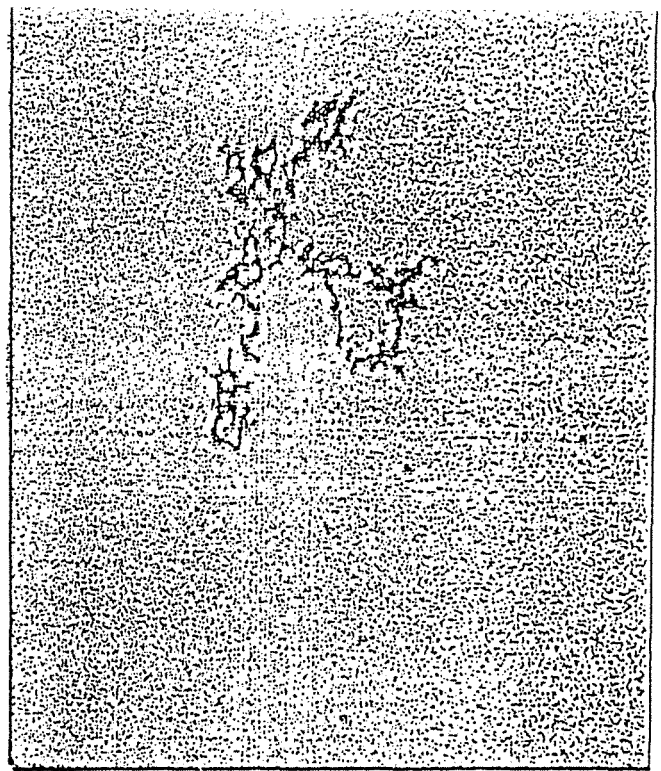
Fragments de granules obtenus après 45 minutes de sonication.

← 250 μm →

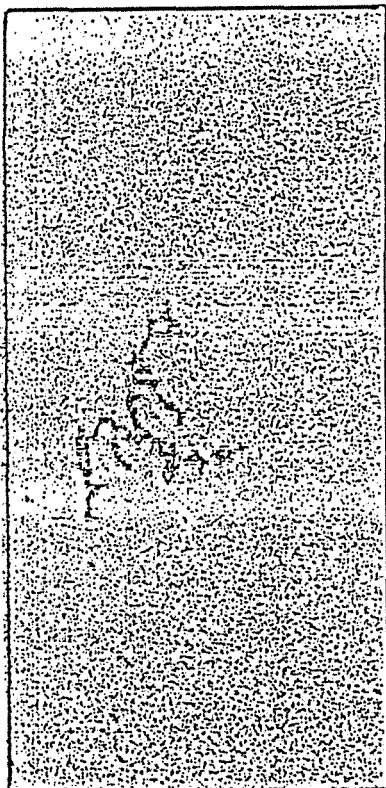
Figure 4.10 : Evolution au cours du temps de la dissociation des granules de Printex L par sonication



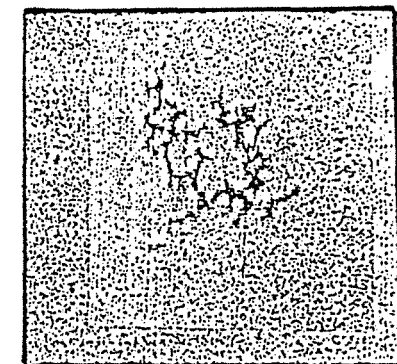
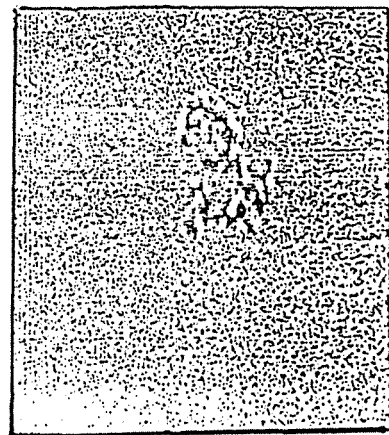
Fragments de granules obtenus après 10 minutes de sonication.



Fragments de granules obtenus après 20 minutes de sonication.



Fragments de granules obtenus après 30 minutes de sonication.



Fragments de granules obtenus après 45 minutes de sonication.

← 250µm →

Figure 4.11 : Evolution au cours du temps de la dissociation des granules de Printex XE2, par sonication

III.1.2 .2 *Caractérisation des agrégats élémentaires de noir de carbone*

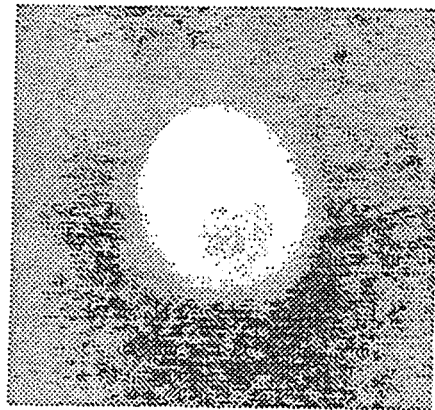
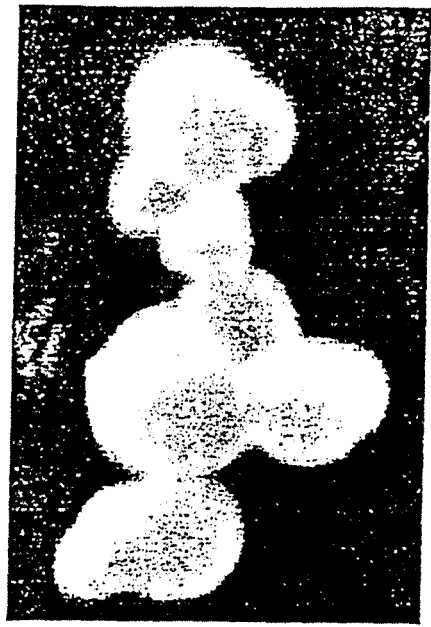
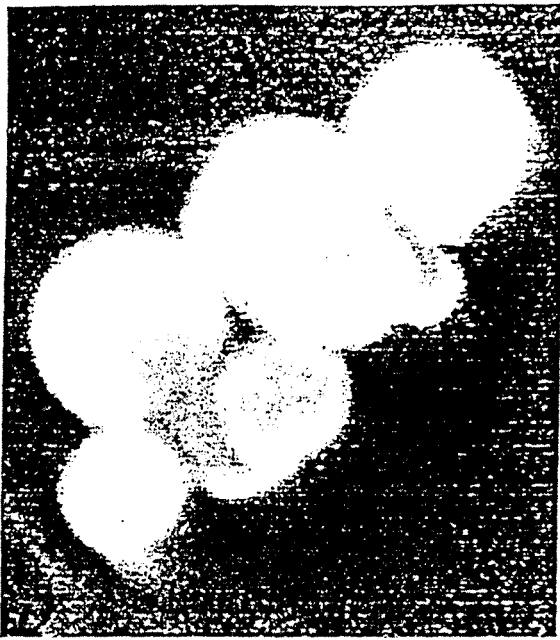
La résolution du microscope optique étant trop faible pour bien visualiser les agrégats constitués de particules de taille nanométrique, ceux-ci ont été examinés par microscopie électronique à balayage. Seul le noir de carbone, Cancarb N990, dont le diamètre des particules élémentaires est de 290 nm a pu être observé de cette manière avec précision. Pour les trois autres types de noirs, dont le diamètre des particules élémentaires est compris entre 18 et 35 nm, il a fallu utiliser la microscopie électronique à transmission pour obtenir une résolution suffisante.

Caractérisation du noir de carbone N990

La figure 4.12 présente des exemples d'images (obtenues par microscopie électronique à balayage) représentatives de quelques agrégats de noir de carbone N990. L'analyse d'images a permis de caractériser ces derniers :

- en mesurant la taille des particules élémentaires constituant les agrégats, ainsi que la surface et le diamètre équivalent des agrégats (§ IV.9.4, chap.2).
- en déterminant par une opération de squelettisation (§ IV.9.4, chap.2), le nombre de branchements dans un agrégat, ainsi que la surface et le périmètre du squelette. Ces paramètres sont utilisés comme critères permettant de classer les agrégats selon leurs formes, suivant la méthode développée par Herd et coll. (1993). Ces auteurs distinguent ainsi quatre grandes catégories de forme d'agrégats : sphérique, ellipsoïdale, linéaire ou branchée (figure 4.13).

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux IV.4 et IV.5. Cette caractérisation a été réalisée sur une quinzaine d'agrégats seulement ce qui est insuffisant pour réaliser une étude statistique avec une précision correcte. Celle-ci a été effectuée, cependant, par Herd et coll. (1993), lors d'une étude sur la morphologie d'agrégats de noir de carbone. Les résultats de leurs travaux pour le noir de carbone N990 sont également donnés, à titre comparatif, dans les tableaux IV.4 et IV.5. En résumé, la structure des agrégats de ce noir de carbone est la suivante : le diamètre moyen des particules élémentaires est de 290 nanomètres environ. Lorsque ces particules fusionnent en agrégats, ces derniers présentent des formes très diverses. Deux types de forme sont prédominants : les types sphériques et ellipsoïdaux. Le nombre de particules élémentaires dans un agrégat peut varier de un à plusieurs dizaines. Ce nombre ne peut pas être déterminé directement par analyse d'images des micrographies obtenues par microscopie électronique. Par contre, on peut y accéder en utilisant des méthodes de simulation numérique et en comparant les images expérimentales et théoriques. Medalia (1967) a ainsi simulé, en deux dimensions, l'association de particules élémentaires en agrégats Gruber et coll.(1993) ont réalisé le même travail mais en trois dimensions.



← 300 nm →

Figure 4.12 : Images d'agrégats de noir de carbone Cancarb N990 observés au microscope électronique à balayage.

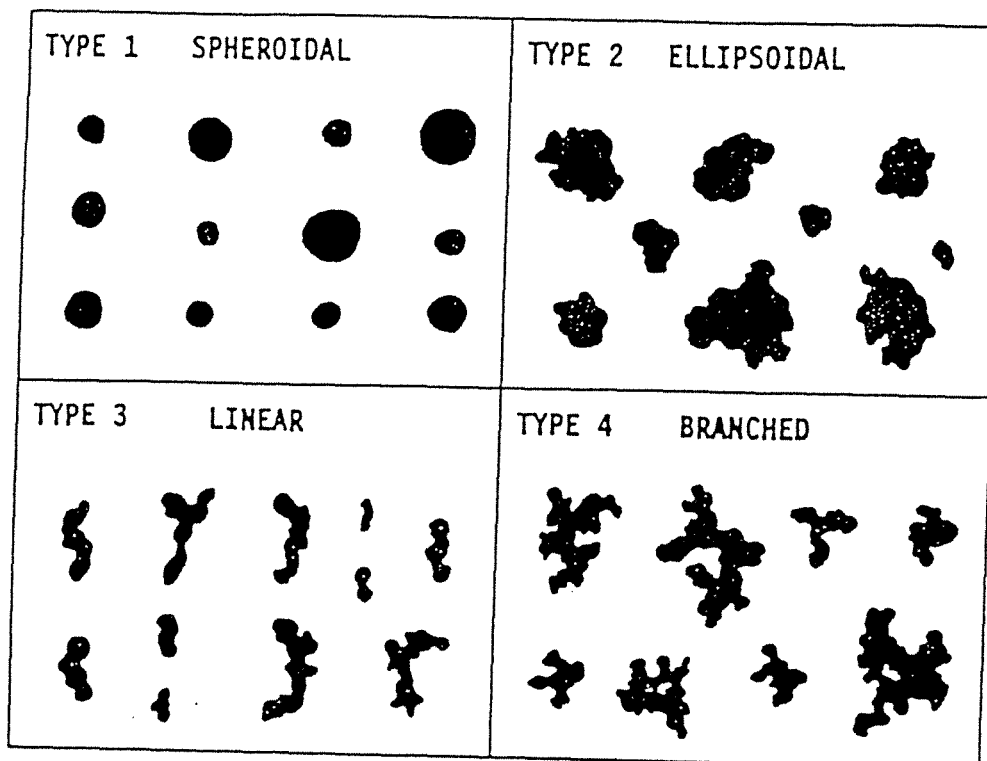


Figure 4.13 : Classification des agrégats de noir de carbone N990 selon leur forme (d'après Herd et coll., 1993).

	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des agrégats (nm)	Diamètre moyen des particules (nm)	Surface du squelette (nm ²)	Périmètre du squelette (nm)
pour l'échantillonnage utilisé dans notre étude	7	475	288	843	1475
d'après Herd et coll.	9	483	291	909	1448

Tableau IV.4 : Caractéristiques des agrégats de noir de carbone, Cancarb N990.

	Forme des agglomérats			
	Sphérique (Type 1)	Ellipsoïdale (Type 2)	Linéaire (Type 3)	Branchée (Type 4)
pour l'échantillonnage utilisé dans notre étude	38,45	35,8	9,8	15,95
selon Herd et coll.	44,9	34,8	14,4	5,9

Tableau IV.5 : Pourcentages d'agrégats de chaque type de forme (%).

Caractérisation du noir de carbone XE2

Le noir de carbone XE2 a été examiné par microscopie électronique à transmission. Les images obtenues sont portées figure 4.14. L'analyse d'images n'a pas été effectuée sur ce noir de carbone. Cependant, l'on dispose, par ailleurs, d'un ensemble de résultats qui permettent de définir la structure des agrégats du noir de carbone XE2 (Johnson P.H. et Eberline E.M., 1978 ; Dannenberg C.R., 1976) :

- la taille des particules élémentaires est de 35 nm. Les agrégats sont constitués d'une dizaine à une centaine de particules élémentaires et leur forme est principalement de type branché ou ellipsoïdal.

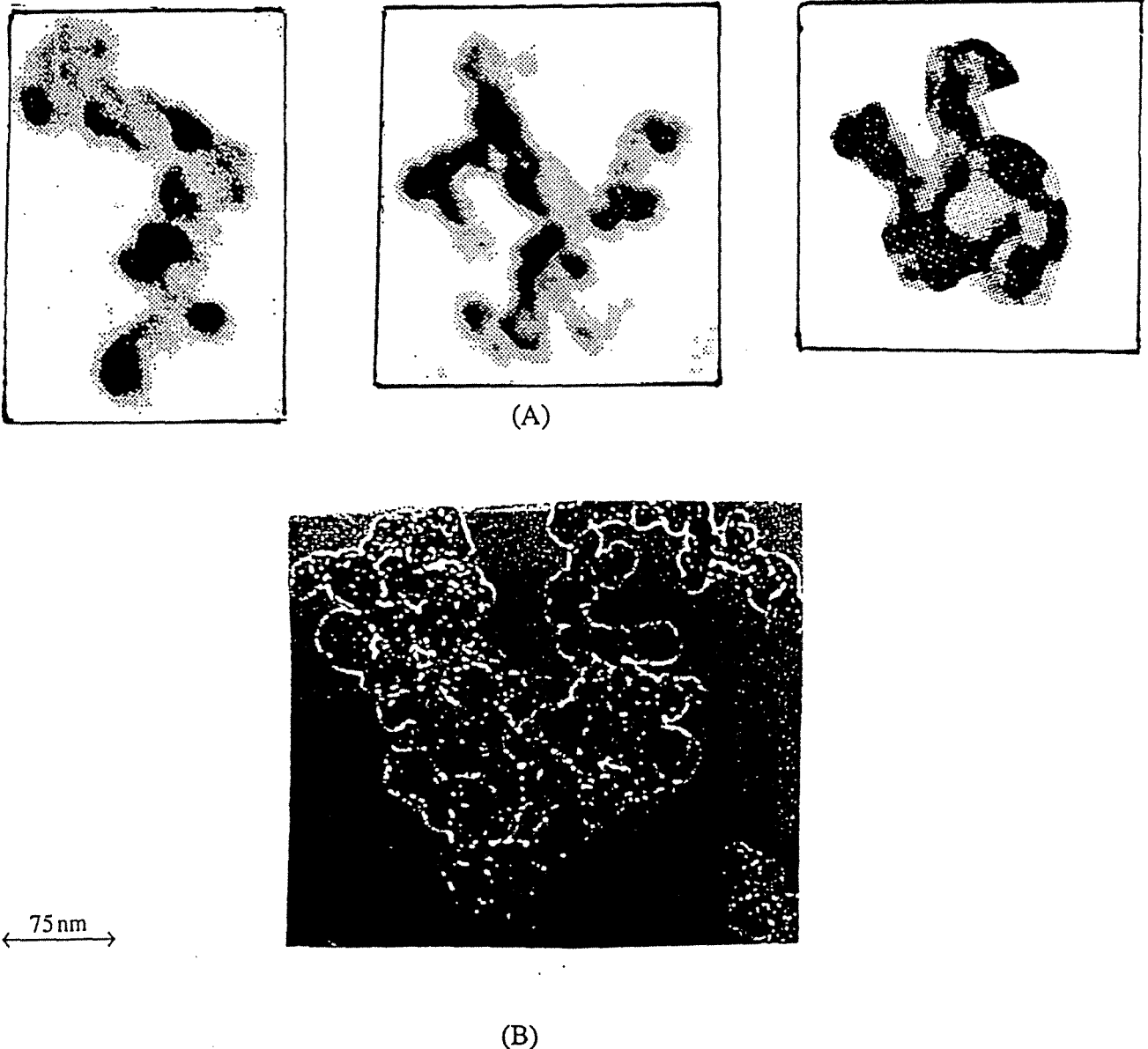


Figure IV.14 : Images d'agrégats de noir de carbone Printex XE2 observés au microscope électronique à balayage (A) et au microscope électronique à transmission (B).

III.2 Caractérisation par analyse d'image des matériaux élaborés

Avant d'aborder le problème de l'influence des conditions opératoires d'extrusion sur la répartition des particules de noir de carbone dans la matrice polymère, une étude préliminaire a été réalisée sur la structure de matériaux obtenus dans des conditions opératoires fixes, mais avec des noirs de carbone différents (série A).

III.2.1 *Analyse de la structure générale du matériau*

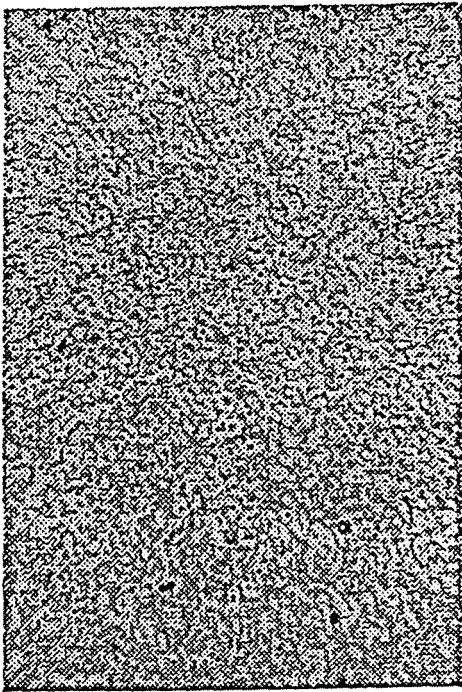
Des images de coupes de chaque matériau ont été réalisées suivant la procédure décrite dans le paragraphe IV.9.4 du chapitre II. A partir de l'étude qualitative et quantitative des images de matériaux réalisés avec un même noir de carbone (Printex L) à différentes concentrations (figure 4.15), on a pu déterminer les caractéristiques structurales suivantes :

- Existence de trois zones différenciées

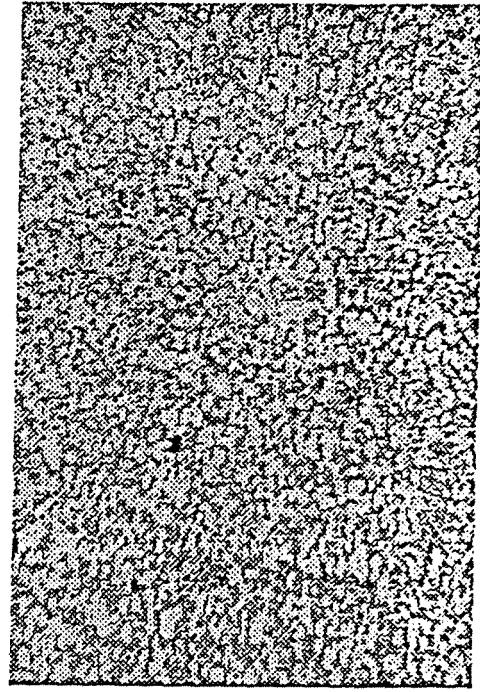
L'observation qualitative des images montre qu'il existe trois zones bien distinctes dans le matériau et cela quelle que soit la concentration en noir de carbone. Nous les désignerons, dans un premier temps, sous les termes de zone blanche, zone grise et zone noire. Une opération de seuillage (§ IV.9.4, chapitre II) de l'histogramme des niveaux de gris associé à chaque image, a permis de quantifier les limites de chaque zone (figure 4.16 et tableau IV.6). Ces limites varient légèrement suivant la concentration en noir de carbone. La fraction surfacique de chaque zone ainsi déterminée est donnée dans le tableau IV.7. Le calcul de la longueur libre moyenne dans chaque zone (§ IV.9.4., chapitre II) et le calcul du niveau de gris moyen (figure 4.17 et tableau IV.8) pour chaque zone montre, d'une part, que lorsque la concentration en noir augmente, les trois zones conservent la même structure, et d'autre part, que l'intensité de la zone grise augmente régulièrement lorsque la concentration en noir croît de 2,5 % à 10 %.

Ces renseignements, ainsi que des images supplémentaires réalisées à partir de microscopie électronique à transmission, nous permettent d'avancer les hypothèses suivantes sur la composition et la structure de chaque zone :

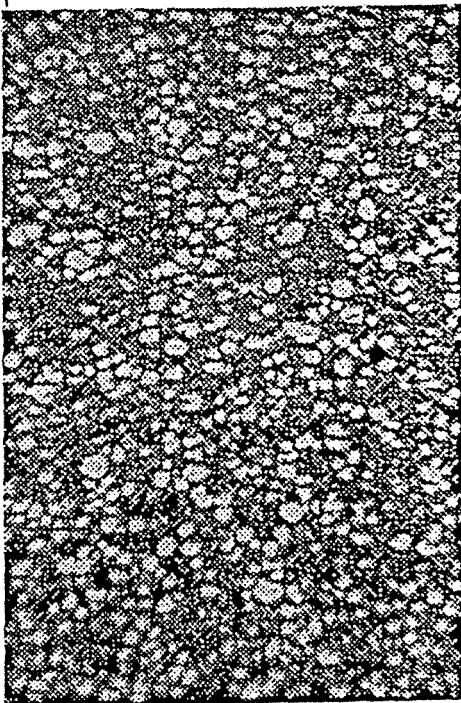
- la zone blanche correspondrait aux nodules du polybutadiène qui est ajouté au polystyrène pour améliorer ses propriétés mécaniques (notamment, pour augmenter la résistance au choc). Deux éléments permettent de justifier cette proposition : la concentration surfacique de cette zone est constante quelle que soit la concentration en noir de carbone (tableau IV.7) ; la microscopie électronique à transmission indique la présence de nodules dans lesquels le noir de carbone ne s'est pas mélangé (figure 4.18).



2,5 %

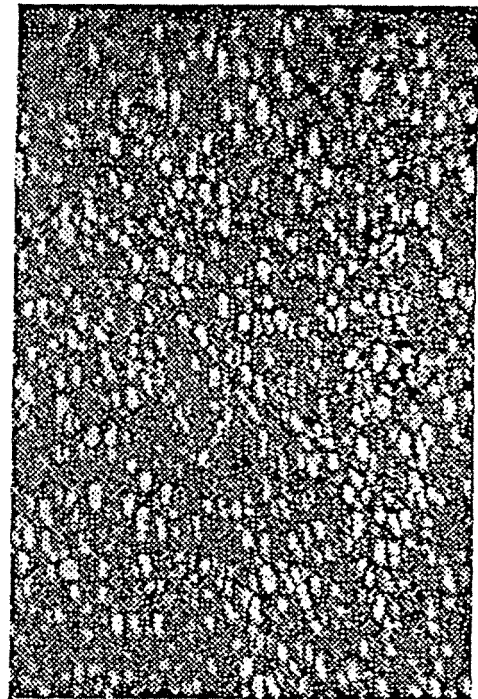


5 %



← 5μm →

7,5 %



10 %

Figure 4.15 : Images de matériaux composite chargé en Printex L à différentes fractions volumiques.

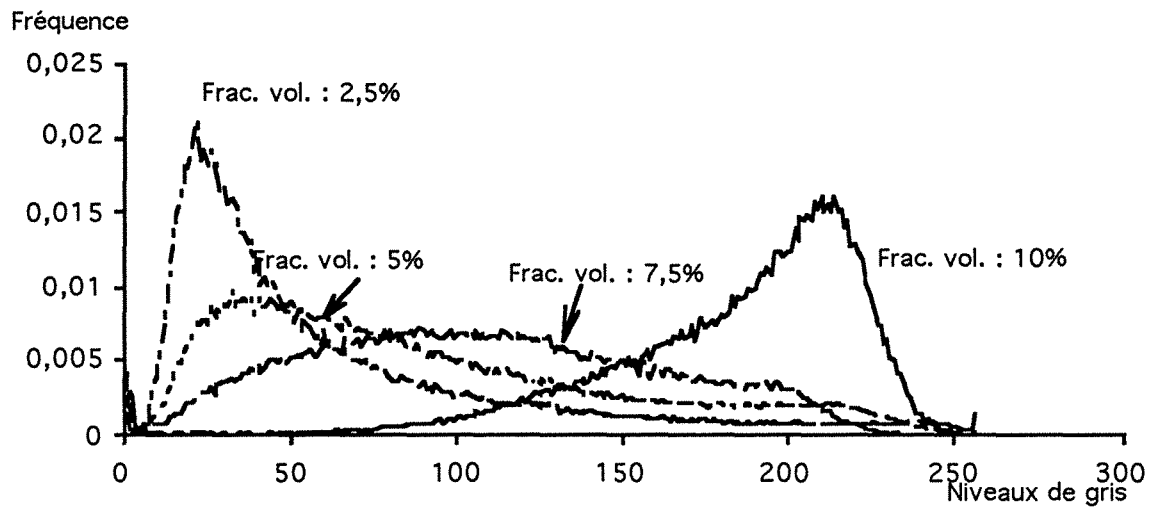


Figure 4.16 : Histogrammes des niveaux de gris du composite chargé en noir de carbone Printex L à différentes fractions volumiques.

Fraction volumique en noir de carbone (%)	Zone noire	Zone grise	Zone blanche
2,5	0-12	12-181	181-250
5	0-15	15-175	175-250
7,5	0-14	14-179	179-250
10	0-17	17-183	183-250

Tableau IV.6 : Limites des niveaux de gris de chaque zone de l'image.

Fraction volumique en noir de carbone (%)	Zone noire	Zone grise	Zone blanche
2,5	2,5	97,3	10,2
5	2,8	97,4	9,8
7,5	2,6	96,9	10,5
10	3	86	11

Tableau IV.7 : Fraction surfacique de chaque zone (%).

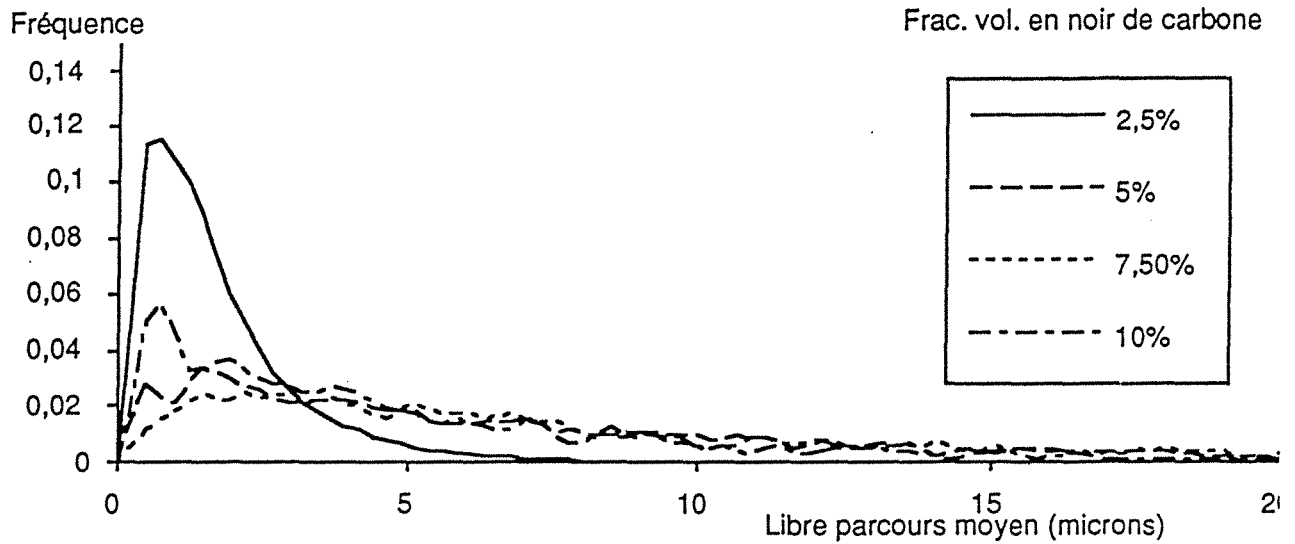


Figure 4.17 : Libre parcours moyen dans la zone grise en fonction de la fraction volumique de noir de carbone.

Fraction volumique en noir de carbone (%)	2,5	5	7,5	10
Libre parcours moyen (microns)	1,25	2,20	1,80	2,10
Niveaux de gris moyen	33	48	110	205

Tableau IV.8 : Libre parcours moyen et niveaux de gris moyen de la zone grise en fonction de la fraction volumique de noir de carbone.



Figure 4.18 : Nodules de polybutadiène dans le composite observés au microscope électronique à transmission.

- la zone grise correspondrait à une zone constituée d'agrégats de noir de carbone dispersés dans la matrice polymère. Une confirmation de cette hypothèse est fournie par les images de microscopie électronique à transmission. On peut y observer effectivement les agrégats de noirs de carbone dispersés dans la matrice polymère (figure 4.19).

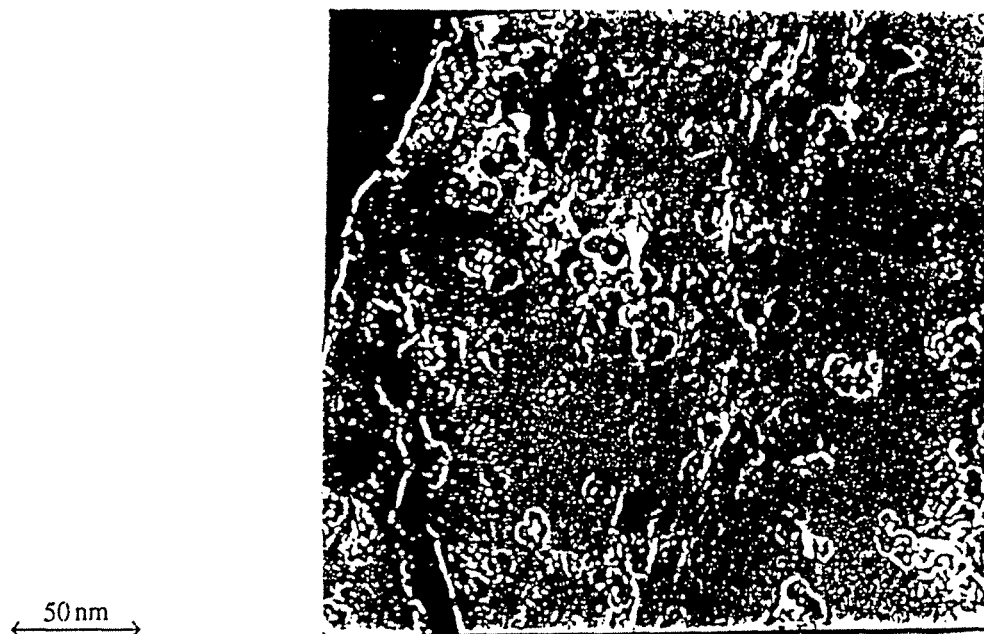


Figure 4.19 : Agrégats de noirs de carbone observés au microscope électronique à transmission.

- la zone noire correspondrait à des amas d'agglomérats de noirs de carbone qui n'ont pas été complètement dissociés lors du mélangeage dans l'extrudeuse. Il s'agirait du coeur des fragments obtenus après rupture des granules initiales et pour lesquels l'érosion n'a pas eu lieu jusqu'à son terme (c'est-à-dire jusqu'à l'obtention des agrégats élémentaires).

Ces caractéristiques déterminées dans le cas du noir de carbone Printex L, sont également valables pour les trois autres types de noir de carbone. Dans un premier temps, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'analyse de la zone noire. Une description plus précise de cette zone implique la détermination de la taille des agglomérats.

III.2.2 Etude de la taille des agglomérats

Le diamètre des agglomérats correspondant à la zone noire des coupes de matériaux a été déterminé pour chaque matériau de la série A par analyse d'images et suivant la méthode décrite au chapitre 2 (§ IV.9.4). L'évolution du diamètre, selon le type de noir de carbone utilisé et sa fraction volumique dans le matériau, est représentée sur la figure 4.20.

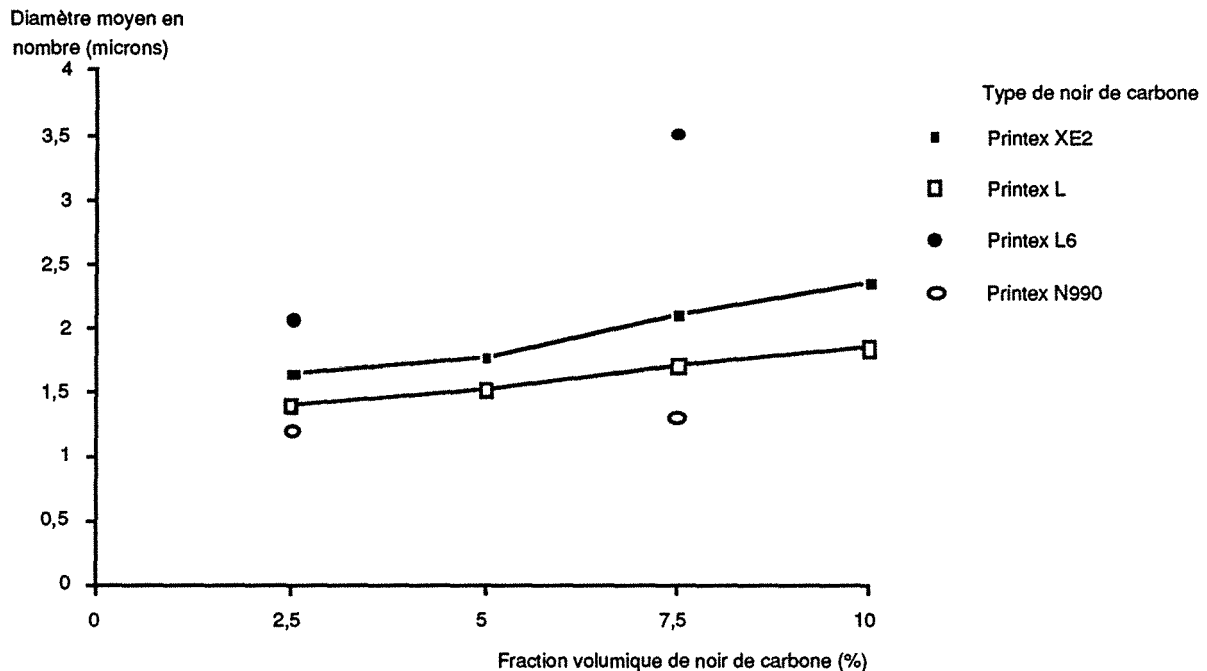


Figure 4.20 : Evolution du diamètre des agglomérats selon le type de noir de carbone et sa fraction volumique dans le matériau.

Pour un même type de carbone, on observe une légère augmentation du diamètre en fonction de la fraction volumique. Par contre, il n'existe pas de relation entre la taille de la particule élémentaire de noir de carbone et la taille de l'agglomérat final dans le matériau. Ainsi, le noir de carbone N990, dont la taille des particules élémentaires est la plus grande (290 nm), forme les agglomérats les plus petits dans la matrice polymère. En fait, d'après les considérations développées au paragraphe III.2.1.1, le diamètre des agglomérats est plus certainement lié à la force de cohésion des particules entre elles. Plus celle-ci est importante est plus l'érosion de la granule de poudre est difficile. D'après les résultats obtenus, on peut donc classer les noirs de carbone selon l'intensité de la force de cohésion croissante, de la manière suivante :

Cancarb N990, Printex L6, Printex L, Printex XE2

III.3 Influence des conditions opératoires sur la répartition des particules de noir de carbone

L'étude a été menée sur les matériaux de la série B (tableau IV.2), afin de quantifier l'influence des conditions opératoires sur la taille et l'état de dispersion au sein de la matrice, des agglomérats de noir de carbone.

III.3.1 Influence sur la taille des agglomérats

Pour l'ensemble des matériaux de la série B, la taille des agglomérats de noirs de carbone a été déterminée par analyse quantitative d'images selon la méthode décrite au chapitre 2 (§ IV.9.4). Les distributions des diamètres d'agglomérats sont données en figure 4.21, les diamètres moyens correspondants sont inscrits dans le tableau IV.9.

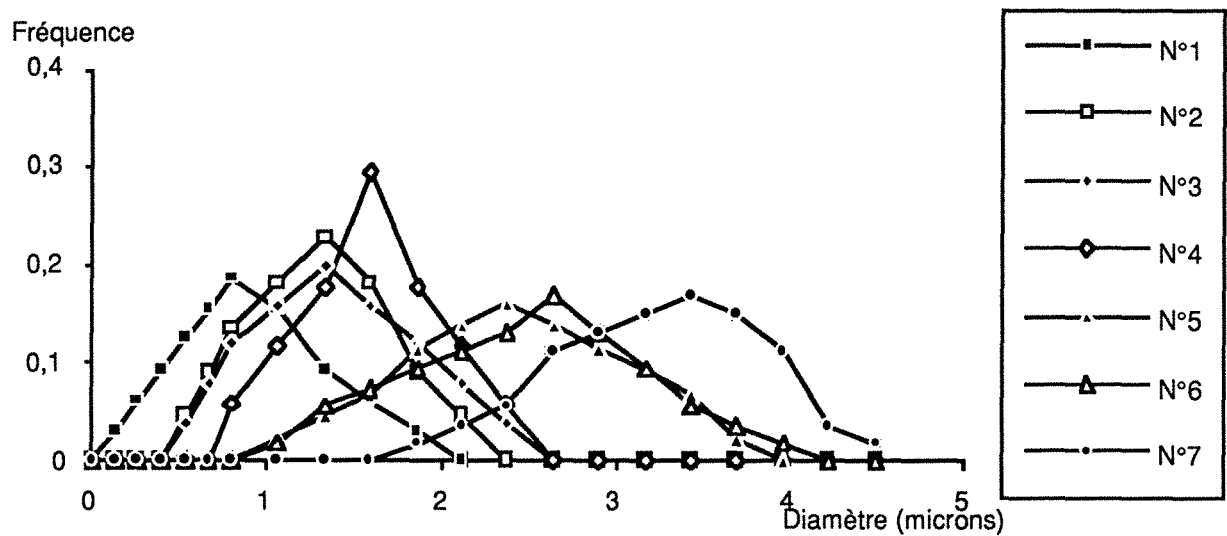


Figure 4.21 : Distributions des diamètres de agglomérats en fonction des conditions opératoires.

N°	1	2	3	4	5	6	7
Débit d'alimentation (kg/h)	4		6		8		10
Vitesse de rotation (Trs/mn)	50	75	100	75	50	100	100
Diamètre moyen (microns)	1,69	0,98	1,30	1,32	2,75	2,43	3,65

Tableau IV.9 : Diamètres moyens des agglomérats en fonction des conditions opératoires.

Les valeurs théoriques des diamètres des agglomérats ont été calculées à partir du modèle d'érosion décrit dans le paragraphe III.2.1.3. Ce dernier reposant sur un certain d'hypothèses, qui ont été développées dans le paragraphe III.2.1.4, les calculs ont été

effectués une première fois avec un jeu de paramètres de référence, dont les valeurs seront précisées par la suite. La sensibilité des résultats aux différents paramètres du modèle a été ensuite étudiée.

III.3.1.1 *Calculs effectués à partir d'un premier jeu de paramètres*

Les valeurs choisies pour les différents paramètres du modèle d'érosion sont pour :

- la taille initiale, R_0

Le diamètre des particules après le premier processus de dissociation (rupture) n'étant pas connu (§ III.1.4.2), la valeur du diamètre initial des agglomérats de noir de carbone a été estimée à partir des résultats obtenus lors de l'étude de la dissociation des poudres de noir de carbone sous l'action des ultrasons. Elle est prise égale par hypothèse à la valeur du diamètre moyen des agrégats obtenus après un quart d'heure de sonication. Pour le carbone étudié ici, Printex XE2, cela correspond à un diamètre de 50 microns. Rwei et coll. (1990) ayant observé que la répartition des diamètres moyens des particules après rupture suit une loi de type log-normale, le calcul a été réalisé également en tenant compte de la distribution des valeurs du diamètre et non plus seulement de la valeur moyenne de ce dernier. L'équation utilisée pour le calcul est la suivante :

$$f(R) = \frac{1}{\sqrt{2 * \pi}} \frac{1}{\ln \sigma_g} \frac{1}{R} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln R - \ln \mu_g}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right] \quad (4.24)$$

Les paramètres de l'équation, μ_g et σ_g , sont respectivement la moyenne géométrique et l'écart type géométrique de la répartition. Ils sont déterminés à partir de la moyenne, μ_R , et l'écart type, σ_R , habituels par résolution des deux équations suivantes :

$$\mu_R = e^{(\ln \mu_g + 0,5 \ln^2 \sigma_g)} \quad (4.25)$$

$$\sigma_R = e^{(\ln \mu_g + \ln^2 \sigma_g)} \sqrt{(1 - e^{-\ln^2 \sigma_g})} \quad (4.26)$$

Pour un diamètre moyen de 50 microns et un écart type de 4,5 microns, on obtient : $\mu_g = 49,7$ microns et $\sigma_g = 2,1$ microns.

Pour calculer la distribution des diamètres et la moyenne correspondante des agglomérats de noir de carbone en sortie d'extrudeuse, on utilise alors les relations 4.11 et 4.12 (§ II.1.4.2).

- la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$

Sa valeur est calculée à partir de la relation 4.8 (§ II.1.4.2),

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi DN}{e} \quad (4.8)$$

avec D : diamètre de la vis d'extrusion,

e : distance vis-fourreau .

La valeur de la vitesse de cisaillement est donnée dans le tableau IV.10 en fonction des conditions opératoires des essais réalisés.

Numéro d'expérience	Débit d'alimentation (kg/h)	Vitesse de rotation de la vis (trs/mn)	Vitesse de cisaillement (s ⁻¹)
1	4	50	401,2
2		75	601,8
3		100	802,4
4	6	75	601,8
5	8	50	401,2
6		100	802,4
7	12	100	802,4

Tableau IV.10 : Vitesses de cisaillement calculées en fonction des conditions opératoires.

- la durée de l'érosion, t

La durée de l'érosion correspond au temps de séjour de la particule de noir de carbone dans l'extrudeuse. Nous utiliserons donc comme valeurs de E(t), celles fournies par le modèle de D.T.S. établi précédemment pour intégrer l'équation (4.12).

- la constante cinétique, K

La constante K dépend du noir de carbone étudié. Nous utiliserons une valeur optimisée sur l'ensemble des conditions opératoires obtenue en recherchant la valeur minimale de la fonction χ^2 ,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{R_{\text{cal.}} - R_{\text{mes.}}}{R_{\text{mes.}}} \right)^2 \quad (4.26 \text{ bis})$$

Dans le cas du Printex XE2, cette valeur est de 0,0038 s⁻¹.

Les résultats obtenus, pour le calcul des diamètres moyens, en utilisant le modèle d'érosion et les valeurs des paramètres définies précédemment, figurent dans le tableau IV.11.

N°	1	2	3	4	5	6	7
Diamètre moyen expérimental D _{exp} (microns)	1,69	0,98	1,30	1,32	2,75	2,43	3,65
Diamètre moyen calculé D _{cal1} (microns)*	1,60	1,12	1,37	1,42	2,61	2,55	3,85
Diamètre moyen calculé D _{cal2} (microns)**	1,58	1,10	1,35	1,38	2,58	3,51	3,80

* : calcul réalisé en prenant pour la taille initiale R_0 un diamètre moyen,

** : calcul réalisé en prenant comme taille initiale R_0 la fonction de distribution 4.24.

Tableau IV.11 : Comparaison des diamètres moyens expérimentaux et calculés des agglomérats de noir de carbone en sortie de l'extrudeuse.

Si l'on porte les valeurs moyennes des diamètres d'agglomérats sur le domaine de fonctionnement de l'extrudeuse (figure 4.22), on constate que le diamètre le plus faible est obtenu pour une vitesse de rotation de 75 trs/mn un débit d'alimentation de 4 kg/h. Les résultats obtenus confirment ceux issus de l'analyse qualitative effectuée précédemment : à débit constant, il existe bien un minimum de la taille des agglomérats en sortie de l'extrudeuse. Par contre, à vitesse de rotation constante de la vis, la taille des particules augmente toujours avec le débit d'alimentation.

D'après ces observations, il semble donc que pour obtenir des granules de poudre de noir de carbone le plus érodées possible, il faut que :

- le débit d'alimentation soit le plus faible possible,
- la vitesse de rotation de la vis soit à son point optimum. A titre d'exemple, la variation de la taille des particules en fonction de la vitesse de rotation, pour un débit d'alimentation de 4 kg/h, a été calculée théoriquement à partir de l'équation 4.12 et en utilisant le modèle de D.T.S. pour déterminer la fonction $E(t)$. On trouve une taille de particule minimale de 0,8 microns pour un vitesse de rotation de 83 trs/mn (figure 4.23).

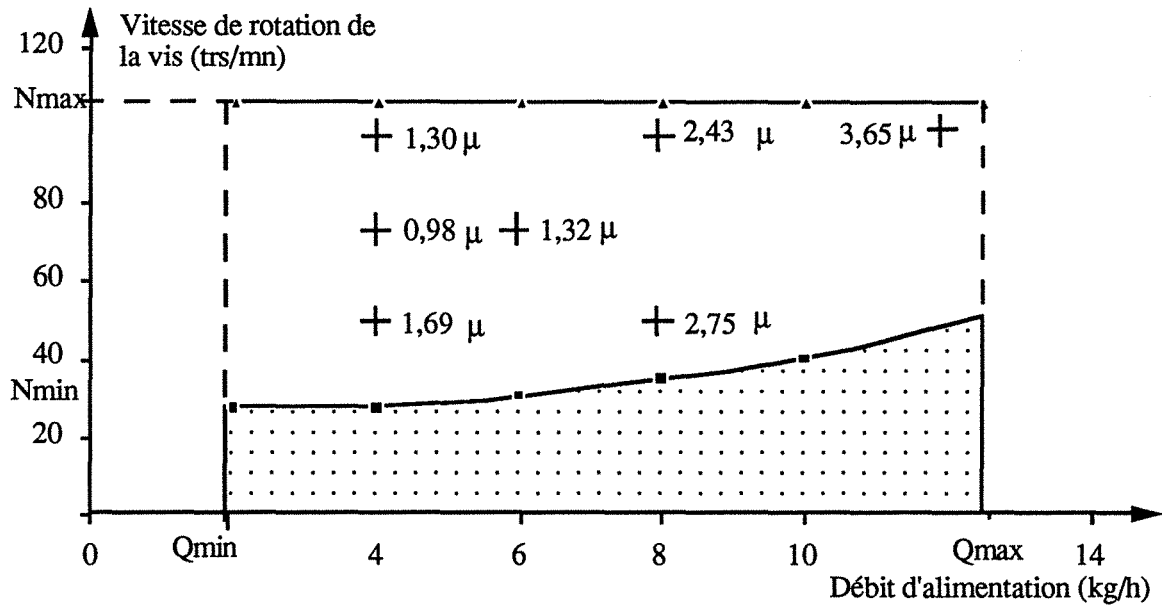


Figure 4.22 : Diamètres moyens expérimentaux pour différentes conditions opératoires.

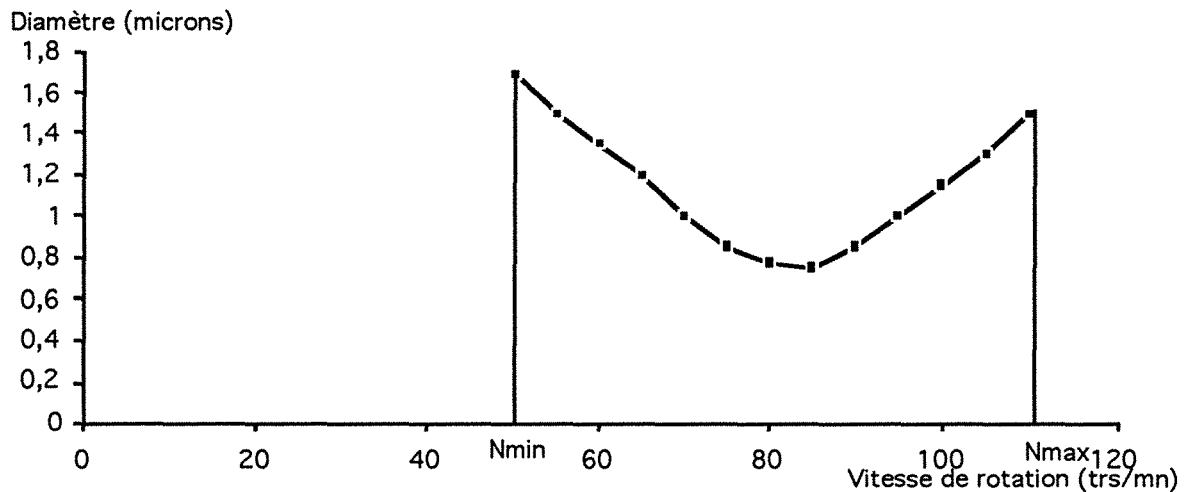


Figure 4.23 : Variation du diamètre moyen des agglomérats en fonction de la vitesse de rotation pour un débit de 4 kg/h.

Des calculs supplémentaires ont été réalisés à partir des matériaux de la série B, pour étudier la variation de la constante cinétique en fonction du type de noir de carbone. La valeur de la constante cinétique pour les trois types de carbone, Cancarb N990, Printex XE2 et Printex L a été optimisée pour un seul point de fonctionnement de l'extrudeuse ($D = 8 \text{ kg/h}$ et $N = 75 \text{ trs/mn}$) et en prenant comme valeurs pour la vitesse de cisaillement, $601,8 \text{ s}^{-1}$ et pour la taille initiale, R_0 , 50 microns. Les résultats obtenus figurent dans le tableau IV.12

Noir de carbone	Cancarb N990	Printex L6	Printex L	Printex XE2
Constante cinétique d'érosion, K (s ⁻¹)	0,0012	0,0021	0,0025	0,0038

Tableau IV.12 : Constantes cinétiques calculées pour les différents noirs de carbone.

Si l'on ordonne les noir de carbone suivant les valeurs croissantes de la constante cinétique, on retrouve le même classement que dans le paragraphe II.3.2.2. Cependant ce calcul n'a été effectué que pour un seul point de fonctionnement. Il serait nécessaire ce confirmer de résultat, en faisant le calcul, comme dans le cas du noir de carbone Printex XE2, sur l'ensemble du domaine de fonctionnement de l'extrudeuse.

III.3.1.2 Etude de la sensibilité des paramètres du modèle

Le modèle d'érosion, utilisé avec le jeu de paramètres de référence, indique qualitativement les tendances de l'évolution de la taille des particules en sortie de l'extrudeuse lorsque l'on fait varier les conditions de fonctionnement de l'appareil. Cependant, le choix des valeurs de ces paramètres reposent sur un certain nombre d'hypothèses qui ont été soulignées précédemment (§ II.1.4.2). Il est donc intéressant de connaître la sensibilité du modèle aux différents paramètres.

Soit P_i , les paramètres du modèle, D_i les diamètres des agglomérats en sortie de l'extrudeuse et X_i les conditions opératoires, l'étude de la sensibilité du modèle consiste à caractériser l'évolution des D_i en réponse à des modifications des P_i pour des conditions opératoires X_i . Si l'on fait varier un paramètre P_i d'un incrément δP_i , le coefficient de sensibilité de D_i au paramètre P_i est alors défini de la manière suivante :

$$S_{D_i, P_i} = \frac{\frac{\delta D_i}{D_i^{ref}}}{\frac{\delta P_i}{P_i^{ref}}} \quad (4.27)$$

- *sensibilité à la taille initiale des agglomérats, R_0*

Le coefficient de sensibilité est donné par la relation suivante :

$$S_{D_i, R_0} = 1 \quad (24.8)$$

Le diamètre moyen des agglomérats en sortie de l'extrudeuse est directement proportionnel à leur taille initiale. Le calcul de S_{D_i, R_0} a été effectué pour diverses valeurs de δR_0 . Le coefficient demeure inchangé : le comportement du modèle autour du point R_0 est linéaire.

- sensibilité à la constante cinétique, K

Le coefficient de sensibilité est donné par la relation suivante :

$$S_{D_i,K} = 16 \quad \text{pour} \quad \frac{\delta K}{K^{\text{ref}}} = 1\% \quad (24.9)$$

La forte valeur de $S_{D_i,K}$ indique que le diamètre des agglomérats en sortie de l'extrudeuse est très sensible à une variation de la constante cinétique, K . Le calcul du coefficient, $S_{D_i,K}$, a été également effectué pour diverses valeurs de δK et a montré que celui-ci varie fortement en fonction de $\frac{\delta K}{K^{\text{ref}}}$. Le comportement du modèle autour du point K^{ref} présente un caractère fortement non linéaire. Le choix de la valeur de K est donc très importante pour le calcul du modèle d'érosion. Il serait intéressant de disposer d'une valeur expérimentale de cette constante en réalisant une expérience de désagrégation des poudres de noir de carbone dans des conditions similaires à celles décrites par Rwei et coll.

III.3.2 Influence sur la dispersion des agglomérats

Pour étudier la dispersion des agglomérats, celle-ci est comparée à des dispersions obtenues pour différents cas modèles. Le critère de comparaison retenu est la fonction de distribution radiale (§ IV.9.4, chap.2).

Les fonctions de distributions radiales correspondant aux différents matériaux issus de la série B ont été déterminées, puis comparées à celle des modèles. Pour l'ensemble des matériaux étudiés, le modèle de dispersion des agglomérats le plus représentatif est un modèle de boules dures pour lequel le diamètre de particules est égal au diamètre expérimental des agglomérats. Ce résultat suggère que l'homogénéisation des agglomérats est bien réalisée et cela que soit les conditions opératoires choisies.

III.4 Discussion

Ces premiers résultats permettent de constater que, dans les conditions opératoires choisies, le mélange du noir de carbone et du polymère fondu dans l'extrudeuse, conduit à matériau hétérogène. En effet, après un premier processus de rupture, les granules de la poudre de noir de carbone subissent une érosion partielle. Il en résulte la coexistence dans la matrice polymère d'amas d'agrégats ou agglomérats, qui sont les coeurs des granules, et d'agrégats primaires de noir de carbone, qui sont les fragments issus de l'érosion. A ce stade de l'étude, la question suivante peut être posée : est-il possible de parvenir à l'érosion totale des granules de poudre et si oui dans quelles conditions opératoires ? Les éléments de réponse

suivants peuvent être fournis :

- (1) puisque que les variations de la vitesse de rotation et du débit d'alimentation sont limitées par l'existence de la zone de fonctionnement de l'extrudeuse, il faut modifier d'autres paramètres opératoires. On peut ainsi envisager d'augmenter la durée du mélange et ceci de deux manières différentes : soit en augmentant la longueur de la vis et donc le temps de passage dans l'extrudeuse, soit en augmentant le nombre de passages du mélange dans l'extrudeuse. La température pourrait être également modifiée, mais l'analyse qualitative du mélange (§ II.1.2) a montré que la dispersion est maximale pour des taux de cisaillement importants et donc pour une température la plus proche de la température de fusion du polymère.

- (2) une deuxième méthode peut être également proposée. Il s'agirait de réaliser une réduction de la taille des granules de poudre de noir de carbone avant l'étape de mélange dans l'extrudeuse, par exemple en soumettant la poudre à l'action d'ultrasons de puissance correctement choisie. Cependant cette solution pose un problème en raison des difficultés liées à la manutention du noir de carbone sous forme pulvérulente.

IV. CONCLUSION

L'étude de la taille des agglomérats et de leur état de dispersion dans la matrice polymère, après mélange dans l'extrudeuse, a permis de montrer :

- d'une part, que les variations de diamètre des agglomérats dans les matériaux composites peuvent être correctement évaluées en utilisant un modèle d'érosion des particules de noir de carbone. Pour des conditions opératoires précises ($D = 4 \text{ kg/h}$; $N = 83 \text{ trs/mn}$), il a été également établi que le diamètre des agglomérats présente un minimum.

- d'autre part, que l'homogénéisation des agglomérats est bien réalisée et cela pour l'ensemble du domaine de fonctionnement de l'extrudeuse.

Un certain nombre d'expériences supplémentaires seraient néanmoins nécessaires pour permettre de préciser plusieurs points concernant :

- la détermination des valeurs expérimentales des paramètres du modèle d'érosion. Ainsi, il serait intéressant de connaître la valeur de la constante cinétique d'érosion, le modèle étant particulièrement sensible aux variations de ce paramètre.

- la détermination des conditions opératoires qui permettraient d'atteindre une érosion totale des agglomérats de noir de carbone.

DEUXIEME PARTIE

Etude du procédé d'encapsulation

of the study, the authors are not aware of any other studies that have examined the effects of a 12-week period of low-dose, low-intensity training on the same variables.

The present study was limited by the fact that the subjects were not blinded to their group assignment. It is possible that the subjects in the control group were aware of the fact that they were not exercising and that this awareness could have influenced the results. However, the fact that the subjects in the control group were not aware of their group assignment is a strength of the study, as it allows for a more realistic assessment of the effects of the training program.

In conclusion, the present study has shown that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition. These improvements were maintained for at least 12 weeks after the end of the training program. The present study also showed that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in psychological well-being, including a reduction in anxiety and depression.

The present study has several limitations. First, the study was a short-term study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition may not be maintained in the long term. Second, the study was a single-group study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition were due to the placebo effect.

Despite these limitations, the present study has several strengths. First, the study was a randomized, controlled trial and this design allows for a more accurate assessment of the effects of the training program. Second, the study was a long-term study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition may be maintained in the long term.

In conclusion, the present study has shown that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition. These improvements were maintained for at least 12 weeks after the end of the training program. The present study also showed that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in psychological well-being, including a reduction in anxiety and depression.

The present study has several limitations. First, the study was a short-term study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition may not be maintained in the long term. Second, the study was a single-group study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition were due to the placebo effect.

Despite these limitations, the present study has several strengths. First, the study was a randomized, controlled trial and this design allows for a more accurate assessment of the effects of the training program. Second, the study was a long-term study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition may be maintained in the long term.

In conclusion, the present study has shown that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition. These improvements were maintained for at least 12 weeks after the end of the training program. The present study also showed that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in psychological well-being, including a reduction in anxiety and depression.

of the study, the authors are not aware of any other studies that have examined the effects of a 12-week period of low-dose, low-intensity training on the same variables.

The present study was limited by the fact that the subjects were not blinded to their group assignment. It is possible that the subjects in the control group were aware of the fact that they were not exercising and that this awareness could have influenced the results. However, the fact that the subjects in the control group were not aware of their group assignment is a strength of the study, as it allows for a more realistic assessment of the effects of the training program.

In conclusion, the present study has shown that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition. These improvements were maintained for at least 12 weeks after the end of the training program. The present study also showed that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in psychological well-being, including a reduction in anxiety and depression.

The present study has several limitations. First, the study was a short-term study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition may not be maintained in the long term. Second, the study was a single-group study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition were due to the placebo effect.

Despite these limitations, the present study has several strengths. First, the study was a randomized, controlled trial and this design allows for a more accurate assessment of the effects of the training program. Second, the study was a long-term study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition may be maintained in the long term.

In conclusion, the present study has shown that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition. These improvements were maintained for at least 12 weeks after the end of the training program. The present study also showed that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in psychological well-being, including a reduction in anxiety and depression.

The present study has several limitations. First, the study was a short-term study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition may not be maintained in the long term. Second, the study was a single-group study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition were due to the placebo effect.

Despite these limitations, the present study has several strengths. First, the study was a randomized, controlled trial and this design allows for a more accurate assessment of the effects of the training program. Second, the study was a long-term study and it is possible that the improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition may be maintained in the long term.

In conclusion, the present study has shown that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in aerobic fitness, muscle strength, and body composition. These improvements were maintained for at least 12 weeks after the end of the training program. The present study also showed that a 12-week period of low-dose, low-intensity training can lead to significant improvements in psychological well-being, including a reduction in anxiety and depression.

Deuxième Partie

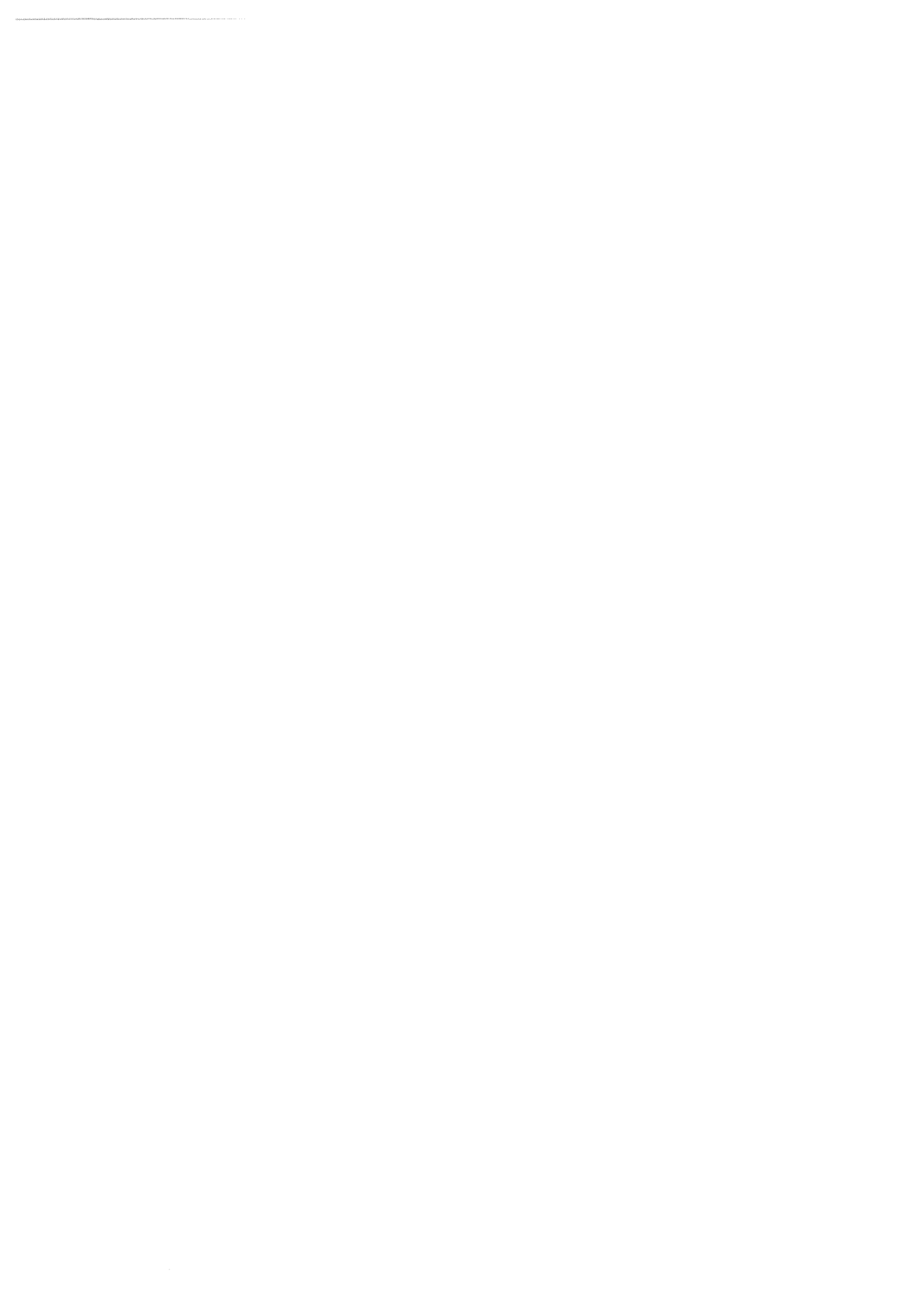
Etude du procédé d'encapsulation

L'élaboration des matériaux composites, qui font l'objet de notre étude, comporte toujours les trois étapes suivantes : le mélange des constituants, la polymérisation et la mise en forme. Lors du chapitre bibliographique, nous avons souligné que, pour des polymères thermoplastiques, l'incorporation de la charge et son mélange avec la matrice pouvait s'effectuer à différents moments du procédé :

1^{er} cas : le polymère préalablement synthétisé subit une fusion pour permettre l'incorporation et la dispersion de la charge. Le produit obtenu peut alors être mis en forme par thermoformage. C'est le cas du procédé par extrusion étudié précédemment (chapitres 3 et 4).

2^{ème} cas : après avoir réalisé le mélange du monomère et de la charge, on effectue la polymérisation en réacteur.

L'objectif poursuivi ici est d'étudier un procédé qui réponde à ce deuxième cas. Le procédé retenu est l'encapsulation des particules de noir de carbone au cours d'une polymérisation en suspension.



CHAPITRE 5

Etude d'un procédé d'encapsulation de particules de noir de carbone par copolymérisation en suspension

I. INTRODUCTION	134
II. ENCAPSULATION : ASPECTS THEORIQUES	134
II.1. Généralités	134
II.2. Encapsulation par polymérisation en suspension	136
II.2.1. Généralités	136
II.2.2. Principe	136
II.2.3. Mécanismes réactionnels et cinétique de la polymérisation	137
II.2.3.1. Homopolymérisation	137
II.2.3.2. Copolymérisation	137
II.2.3.3. Influence du noir de carbone	139
II.2.4. Stabilité de la suspension	141
II.2.4.1. Influence de l'agitation	141
II.2.4.2. Influence des stabilisants	143
II.2.4.3. Influence du noir de carbone	143
II.2.5. Taille des billes produites	145
II.2.5.1. Tailles des gouttelettes en début de polymérisation	145
II.2.5.2. Tailles des gouttelettes en cours de polymérisation	146
II.2.5.3. Influence du noir de carbone	147
III. RESULTATS ET DISCUSSION	148
III.1. Conditions opératoires	148
III.2. Etude de la stabilité de la suspension	149
III.2.1. Influence du stabilisant	150
III.2.2. Influence de l'agitation	152
III.2.2.3 Influence de la teneur en noir de carbone	157
III.3. Etude de la cinétique de polymérisation	157
III.3.1. Taux de conversion	157
III.3.2. Distribution des masses molaires	164
III.3.3. Composition chimique des copolymères	164
III.4. Caractérisation des matériaux par analyse d'images	166
III.4.1. Caractérisation des matériaux formés	166

III.4.2. Taille des particules de noir de carbone.....	168
III.4.3. Etude de la dispersion des agglomérats de noir de carbone.....	169
IV. CONCLUSION	169

I. INTRODUCTION

La démarche de l'étude du procédé d'encapsulation est la suivante :

- *une première partie sera consacrée à l'analyse du procédé.* Après un rappel sur le principe de l'encapsulation, nous montrerons l'importance du choix des conditions opératoires, en particulier au niveau de l'agitation, pour la mise au point du procédé. L'accent sera mis sur la stabilité de la suspension en cours de polymérisation, stabilité qui est un point critique du procédé. L'influence de la présence des particules de noir sur les différentes grandeurs caractéristiques de la polymérisation (taux de conversion, masses molaires des polymères obtenus, etc..) sera également étudiée.

- *dans une seconde partie,* nous montrerons comment, dans des conditions opératoires contrôlées, on peut effectivement réaliser l'encapsulation du noir de carbone par un homopolymère (polystyrène), ou par un copolymère (styrène-méthacrylate de butyle). La caractérisation des matériaux élaborés par analyse d'images permettra de comparer la qualité de la dispersion obtenue par les deux procédés (encapsulation et extrusion). L'impact du procédé sur les propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences des matériaux sera abordé dans la dernière partie.

II. ENCAPSULATION : ASPECTS THEORIQUES

II.1 Généralités

L'encapsulation regroupe un ensemble de techniques conduisant à l'inclusion de substances au sein d'un matériau support. Le constituant encapsulé peut se présenter sous forme gazeuse, solide ou liquide. Selon les conditions d'élaboration, on peut obtenir différents types de structure (figure 5.1), désignées sous le terme général de "core-shell" (le mot "core" désignant le coeur du matériau, c'est-à-dire le constituant encapsulé, et celui de "shell" la paroi, c'est-à-dire le constituant encapsulant).

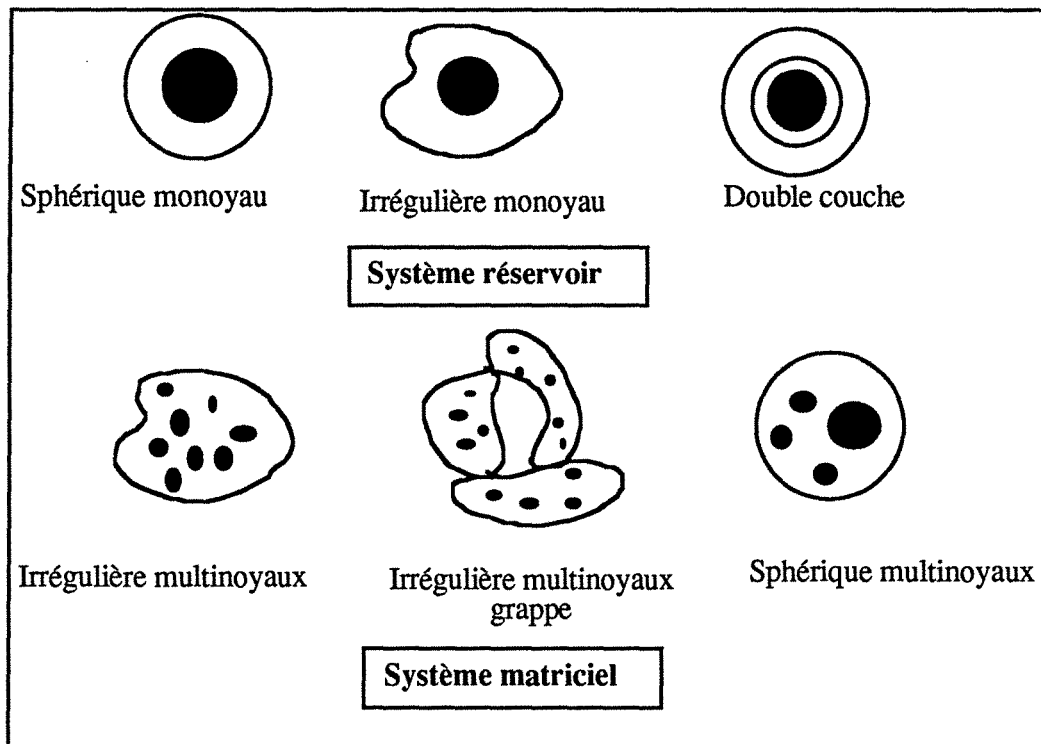


Figure 5.1 : Différentes structures de microcapsules.

Les propriétés des microcapsules ont intéressé les chercheurs d'horizons divers. Les premières études concernant l'encapsulation ont été développées par les laboratoires pharmaceutiques dès les années 1930 (Dubernet C. and Benoit J.P., 1986). En établissant une membrane solide entre une substance active et le milieu extérieur, l'encapsulation assure une protection du médicament vis à vis de différents agents chimiques ou physiques. Elle permet en outre de contrôler la vitesse de diffusion des principes actifs à partir des microcapsules. Depuis, l'encapsulation s'est étendue à de nombreux autres domaines. On peut citer par exemple son emploi pour :

- la réalisation de pigments utilisés dans l'imprimerie. L'encapsulation permet alors la libération contrôlée des encres par rupture de la paroi des microcapsules sous l'action d'une pression extérieure.
- l'élaboration de pesticides. L'encapsulation protège les substances actives de la dégradation photochimique ou microbienne et permet une dissémination contrôlée de ces produits réduisant ainsi les risques de pollution.
- l'amélioration de la manutention de poudres par modification de leur état de surface (Hasegawa M. et coll., 1988).
- la modification des propriétés de polymères par incorporation de diverses charges.

Ce dernier domaine s'est réellement développé durant ces vingt dernières années et concerne essentiellement l'encapsulation de matériaux solides pulvérulents. Il est ainsi possible de modifier les propriétés magnétiques d'un polymère donné par encapsulation de

particules d'oxyde de fer (Huang T.C., 1984). La modification des propriétés diélectriques d'un polymère par encapsulation a été également envisagée. Ainsi, Henry et coll. (1994) ont développé un procédé de polymérisation en émulsion inverse de polymères conducteurs, tels que la polyaniline ou le polypyrrole et sont parvenus à réaliser un latex filmogène constitué de particules sphériques mononoyaux.

Suivant l'application poursuivie, les chercheurs ont été amenés à développer un grand nombre de procédés d'encapsulation, qui peuvent être classés en trois grandes catégories :

- (1) les procédés physico-chimiques (encapsulation par coacervation, évaporation de solvant ou fusion à chaud du matériau support),
- (2) les procédés mécaniques (encapsulation en lit fluidisé ou par nébulisation),
- (3) les procédés chimiques (encapsulation par gélification du matériau support, par polycondensation interfaciale, par polymérisation en suspension ou en émulsion).

Ces procédés sont par ailleurs décrits en détail dans quelques ouvrages spécialisés (Kondo A., 1979 ; Candau F., 1986), auxquels le lecteur intéressé pourra se reporter pour de plus amples informations. Pour réaliser les matériaux composites étudiés ici, notre choix s'est porté sur le procédé d'encapsulation par polymérisation en suspension, qui est bien adapté au cas des poudres submicroniques telles que le noir de carbone utilisé ici.

II.2 Encapsulation par polymérisation en suspension

II.2.1 Généralités

Le procédé d'encapsulation par polymérisation en suspension de particules de noir de carbone a déjà fait l'objet d'une étude menée par Bakhshae et coll. (1985). Les auteurs ont analysé plus particulièrement l'influence du choix de l'amorceur sur l'inhibition et la vitesse de polymérisation. Ils ont ainsi montré qu'avec des amorceurs de type azoïque, tels que l'AIBN, il est possible de réaliser un matériau composite se présentant sous forme de microcapsules de type sphérique multinoyaux (figure 5.1). Notre objectif est d'appliquer ce procédé à l'encapsulation de particules de noir de carbone très conductrices, telle que le Printex XE2.

II.2.2 Principe

Le principe du procédé d'encapsulation est celui d'une polymérisation en suspension classique comportant une étape supplémentaire de dispersion des particules de noir de carbone dans le ou les monomère(s) sous l'action d'un cisaillement intense produit par un ultra-homogénéiseur. La phase organique obtenue, à laquelle est ajouté un amorceur, est dispersée sous forme de gouttelettes de 10 μm à 5 mm de diamètre dans une phase aqueuse

additionnée d'agents stabilisants. Le monomère ainsi dispersé est ensuite polymérisé à une température comprise entre 80 et 100 °C. A la fin de la réaction, le polymère se trouve sous forme de billes qui sont récupérées par filtration.

II.2.3 Mécanismes réactionnels et cinétique de la polymérisation

Pour estimer le temps requis pour mener la polymérisation à son terme, il est nécessaire de pouvoir calculer le taux de conversion du monomère en fonction du temps. Dans les paragraphes suivants, nous montrerons tout d'abord comment celui-ci peut être déterminé dans le cas d'une homopolymérisation ou d'une copolymérisation sans noir de carbone. Nous présenterons ensuite les modifications de la cinétique de polymérisation, dues à la présence des particules de noir de carbone dans le milieu réactionnel.

II.2.3.1 Homopolymérisation

La cinétique d'une polymérisation radicalaire se déroulant en suspension est identique à celle d'une polymérisation en masse. A partir du schéma réactionnel et de la résolution des équations des bilans de matière pour les différentes espèces mises en jeu (annexe 2), on peut exprimer la relation entre le taux de conversion, X, et le temps de polymérisation, t, selon la formule analytique suivante :

$$X = 1 - \exp \left[\frac{2 k_p}{k_d} \left(\frac{f k_d [A_m]_0}{k_t} \right)^{1/2} \left(\exp \left(-\frac{k_d t}{2} \right) - 1 \right) \right] \quad (5.1)$$

avec k_d : constante cinétique de décomposition de l'amorceur,

k_p : constante cinétique de propagation,

k_t : constante cinétique de terminaison,

$[A_m]_0$: concentration initiale en amorceur.

Pour des taux de conversion élevés, cette expression sera toujours surestimée par rapport au résultat expérimental. En effet, à partir d'un taux de conversion de 30 %, on observe généralement un phénomène d'autoaccélération de la réaction, désigné sous le terme d'effet de gel ou encore effet Trommsdorff. Martens et Hamielec (1982) ont développé, pour le styrène, un modèle qui permet de tenir compte de ce phénomène ainsi que de l'effet de vitrification qui se produit en fin de polymérisation (annexe 2).

II.2.3.2 Copolymérisation

Dans le cas d'une copolymérisation, le schéma réactionnel complet doit tenir compte des réactions supplémentaires de terminaison et de propagation qui font intervenir des macroradicaux de nature différente (annexe 3).

a - Calcul du taux de conversion

En effectuant les mêmes hypothèses simplificatrices que dans le cas de l'homopolymérisation, il est possible d'exprimer le taux de conversion total de deux monomères, A et B, en fonction du temps (annexe 3). L'équation est de la forme :

$$\frac{d([A]+[B])}{dt} = R_a^{1/2} \frac{\{r_A [A]^2 + 2[A][B] + r_B [B]^2\}}{\left(r_A^2 \delta_A^2 [A]^2 + 2\Phi r_A r_B \delta_A \delta_B [A][B] + r_B^2 \delta_B^2 [B]^2\right)^{1/2}} \quad (5.2)$$

avec $\delta_A = \frac{(2k_{tAA})^{1/2}}{k_{AA}} \quad (5.3) \quad \delta_B = \frac{(2k_{tBB})^{1/2}}{k_{BB}} \quad (5.4) \quad \Phi = \frac{k_{tAB}}{(2k_{tAA} k_{tBB})^{1/2}} \quad (5.5)$

k_{AA}, k_{BB} : constantes cinétiques de propagation respectives des monomères A et B,

k_{tAA}, k_{tBB} : constantes cinétiques de terminaison respectives des monomères A et B,

k_{tAB} : constante cinétique de terminaison croisée,

r_A, r_B : rapports de réactivité respectifs des monomères A et B,

$[A], [B]$: concentrations respectives des monomères A et B.

Φ , rapport de la constante de la terminaison croisée, k_{tAB} , à la moyenne géométrique des constantes de terminaison simples, k_{tAA} et k_{tBB} , est une mesure de la préférence des radicaux différents à réagir entre eux. Si $\Phi > 1$; il y a prédominance de la terminaison croisée, ce qui est le cas du système étudié ici (copolymère styrène-méthacrylate de butyle) pour lequel la littérature donne une valeur de Φ égale à 150 (Rodriguez F., 1984). Il en résulte un abaissement de la vitesse de copolymérisation par rapport à celle que l'on pourrait calculer en prenant la moyenne des vitesses des homopolymérisations. Comme dans le cas de l'homopolymérisation, nous devons rappeler que pour des taux de conversion élevés, l'équation (5.2) ne peut pas être appliquée rigoureusement car la réaction de terminaison de la polymérisation est toujours partiellement contrôlée par la diffusion. Une nouvelle approche a donc été développée (Wittmer P., 1979), dans laquelle les trois constantes de terminaison du schéma réactionnel proposé par Melville (annexe 2) sont remplacées par une seule constante $k_{t(AB)}$ qui est inversement proportionnelle à la viscosité du milieu. Certains auteurs (Atherton J.N. et North A.M., 1963) ont essayé de prévoir a priori la valeur de $k_{t(AB)}$ à partir des constantes de terminaison k_{tAA} et k_{tBB} , par exemple, en postulant une loi idéale de variation en fonction de la composition du copolymère formé :

$$k_{t(AB)} = k_{tAA} F_A + k_{tBB} F_B \quad (5.6)$$

b - Composition du copolymère

Lorsque l'on élabore un copolymère, il est intéressant de connaître sa composition chimique en fonction du temps. En effet, les propriétés finales du copolymère dépendent

fortement de cette dernière. Si l'on considère deux monomères A et B, la composition, F_A , du copolymère formé en fonction de la composition du milieu réactionnel, f_A , est donnée par l'équation d'Alfrey, (1944) Mayo et Lewis (1944) (annexe 2) :

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (5.7)$$

$$F_A = 1 - F_B = d[A] / (d[A] + d[B]) \quad (5.8)$$

$$f_A = 1 - f_B = [A] / ([A] + [B]) \quad (5.9)$$

avec f_A : fraction molaire du monomère A dans le milieu réactionnel ,

F_A : fraction molaire du monomère A dans le copolymère,

r_A et r_B : rapports de réactivité des deux monomères A et B.

Pour le système étudié, styrène-méthacrylate de butyle, les valeurs des rapports de réactivité fournies par la littérature sont respectivement égales à 0,52 et à 0,47 (Luskin et Myers, 1964). Le produit, $r_{\text{styrène}} r_{\text{méthacrylate de butyle}}$, a pour valeur 0,24. Dans ce cas, la propagation croisée est favorisée et le copolymère formé est constitué d'un enchaînement alterné de blocs homogènes très courts. Par ailleurs, la courbe de variation de la composition du copolymère en fonction de la composition du milieu présente un point azéotrope, qui se situe, pour le copolymère étudié, à une fraction molaire en styrène dans le milieu réactionnel ou dans le copolymère de 0,47.

II.2.3.3 Influence du noir de carbone

Les polymérisations radicalaires sont connues pour être sensibles aux réactions d'inhibition résultant de la présence de certaines substances chimiques dans le milieu réactionnel. Dans le cas de polymérisation réalisée en présence de particules de noir de carbone, les effets d'inhibition sont dus à la présence de groupements fonctionnels à la surface du noir de carbone et/ou à la présence d'oxygène adsorbé.

Influence des groupements fonctionnels de surface

La présence de particules noir de carbone lors d'une polymérisation radicalaire peut avoir diverses conséquences sur la cinétique. Ainsi, il a été observé d'une part, des réactions d'inhibition suivies d'accélération de la polymérisation et d'autre part des réactions d'inhibition totale. Le premier cas de figure a été observé par Donnet et coll. (1969) lors de l'étude cinétique de la polymérisation thermique du styrène en présence de noir de carbone. L'effet d'inhibition a pu être expliqué par la présence de groupes quinoniques ou aroxyliques à la surface des particules de noir de carbone qui réagissent avec les radicaux formés selon le processus suivant :

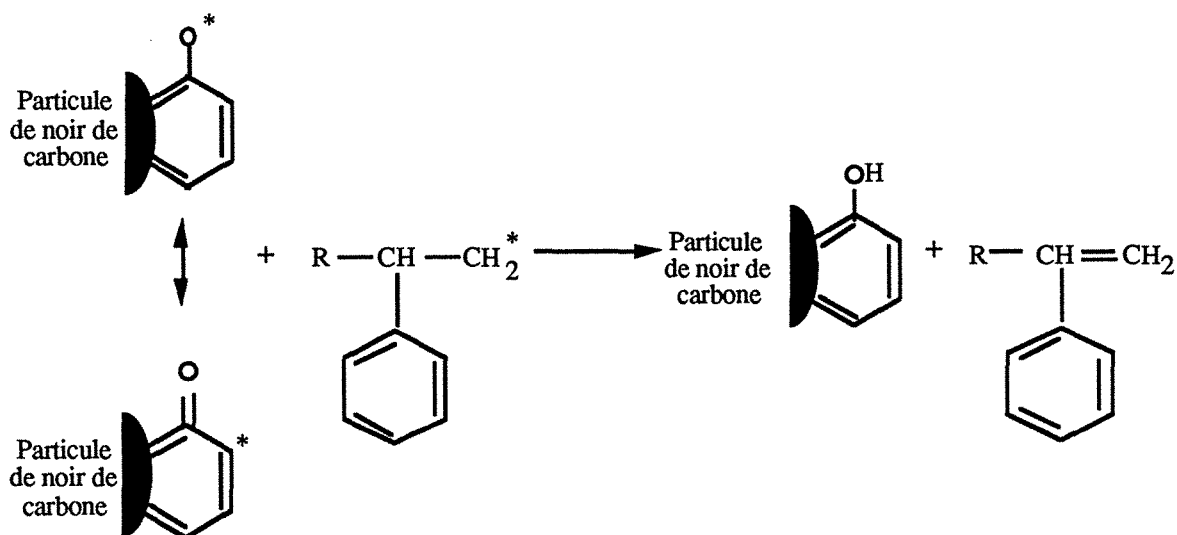


Figure 5.2 : Réactions d'inhibition au cours de la polymérisation du styrène en présence de particules de noir de carbone.

Le phénomène d'accélération de la polymérisation qui suit la période d'inhibition est attribué à la diminution de la vitesse de terminaison de macroradicaux en croissance qui sont adsorbés à la surface du noir de carbone. En postulant une loi d'absorption du type Langmuir-Hinselwood, les auteurs sont parvenus à modéliser correctement la cinétique de polymérisation.

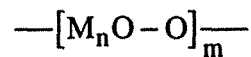
Des cas d'inhibition totale de la polymérisation ont été également observés. Ainsi, lors d'une étude sur l'influence de l'amorceur sur la vitesse de polymérisation en suspension de différents monomères en présence de noir de carbone, Bakhshae et coll. (1988) ont montré que les amorceurs de type peroxydes entraînent une inhibition totale de la réaction, alors qu'avec les amorceurs de type azoïques la polymérisation se produit après un certain temps de latence. Ce fait est expliqué par l'oxydation du noir de carbone par les radicaux peroxydiques jusqu'à la complète disparition de ces derniers. Par contre, lorsque l'on utilise des amorceurs azoïques, la réaction d'inhibition cesse dès que la totalité des groupes quinoniques ou aroxyliques de la surface du noir ont réagi, la polymérisation pouvant être ensuite amorcée normalement. La seule contrainte dans ce cas pour éviter l'inhibition totale est que la concentration en amorceur soit supérieure à la concentration des groupements fonctionnels de surface, concentration qui varie suivant le type de noir de carbone utilisé.

Influence de l'oxygène

L'oxygène peut également jouer un rôle important dans les polymérisations radicalaires bien que toutes les réactions de l'oxygène ne soient par encore élucidées (Odián G., 1982). Il peut inhiber les réactions de propagation en réagissant avec un macroradical selon le processus suivant :



Le radical formé est beaucoup moins réactif, mais peut dans certains cas réamorcer une chaîne polymère. On obtient ainsi des copolymères du type :



Les peroxydes ainsi formés sont susceptibles de donner lieu à des ruptures homolytiques des chaînes polymères permettant le réamorçage d'autres chaînes. Pour éviter ces réactions parasites, toutes les polymérisations qui ont été réalisées lors de notre étude, se sont déroulées sous atmosphère d'azote. Avant le début de chaque réaction, le milieu réactionnel est également purgé à l'azote pendant une demi-heure. Cependant, ce traitement dans le cas de la polymérisation en présence de noir de carbone est peut-être insuffisant étant donnée la grande surface spécifique des particules et leur capacité à adsorber de l'oxygène. C'est pourquoi certains auteurs préconisent une désorption sous vide du noir de carbone avant toute utilisation (Donnet et coll., 1969).

II.2.4 Stabilité de la suspension

D'un point de vue thermodynamique, une suspension constituée de deux liquides immiscibles n'est pas stable au repos. La stabilité de la suspension relève en fait d'un équilibre dynamique entre les phénomènes de coalescence et de division des gouttelettes de monomères en suspension résultant de l'apport d'énergie fournie par l'agitation mécanique du milieu. Dans le cas de la polymérisation en suspension, cet équilibre est modifié pendant la réaction du fait de l'accroissement de la viscosité de la phase dispersée avec le taux de conversion. Il ne peut être conservé que par l'ajout, dans la phase continue, d'agents stabilisants qui forment une couche protectrice autour des gouttelettes et diminue ainsi la fréquence de coalescence.

II.2.4.1 *Influence de l'agitation sur la polymérisation en suspension*

Critères de choix d'un mobile d'agitation

Le choix d'un réacteur et d'un système d'agitation adaptés est primordial pour assurer la qualité de la dispersion. Il résulte d'un certain nombre de critères qui méritent d'être précisés.

La formation des gouttelettes est réalisée dans la zone périphérique de l'agitateur qui devra présenter des caractéristiques de cisaillement important. D'autre part, les gouttelettes ainsi formées ayant tendance à recalescer dans les zones périphériques de la cuve, il convient de les faire recirculer assez rapidement sur le mobile d'agitation : l'agitateur doit donc présenter des bonnes caractéristiques de circulation. Il est également important que l'agitateur maintienne un niveau de turbulence élevée au sein de la cuve afin de limiter la recalescence dans les zones de moindre cisaillement. Les mobiles d'agitation qui répondent à l'ensemble de ces critères sont généralement des turbines ou des hélices à fort nombre de puissance. D'autre part, afin d'éviter la formation de vortex et donc l'incorporation d'air dans

le milieu réactionnel, un chicanage partiel de la cuve est souvent souhaitable.

Les dimensions de l'agitateur choisi sont également à prendre en compte et en particulier le rapport du diamètre du mobile au diamètre de la cuve, D/T (Rewatkar V.B. et Joshi J.B., 1991). Si celui-ci est trop faible, une partie de la phase monomère peut rester en surface. Dans le cas inverse, une valeur trop grande provoque la centrifugation de l'eau, tandis que le monomère reste dans une zone cylindrique autour de l'agitateur. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la différence de masse volumique entre les phases est grande.

Influence de la vitesse d'agitation

Une fois le mobile d'agitation choisi celui-ci doit être utilisé dans des conditions telles qu'il puisse fournir une énergie suffisante pour assurer la stabilité dynamique des gouttelettes dès le début et au cours de la réaction. L'énergie dissipée dans la cuve du réacteur étant liée à la vitesse d'agitation, le problème consiste à déterminer la vitesse minimale de dispersion. Dans ce cadre, de nombreuses études ont été développées, dont la synthèse des principaux résultats obtenus a été réalisée par Skelland et Ramsay (1987), qui ont établi une corrélation exprimant la vitesse minimale de dispersion, $N_{\min,DC}$, en fonction d'un grand nombre de paramètres. Cette corrélation rassemble 481 points expérimentaux obtenus pour cinq types d'agitateurs (hélice et turbines) de différentes tailles, implantées à différentes hauteurs dans la cuve. Sous forme adimensionnelle, cette corrélation s'écrit en utilisant les nombres adimensionnels modifiés de Froude, $Fr_{\min,DC}$, de Galilée, Ga , et de Bond, Bo :

$$Fr_{\min,DC} = C^2 \left(\frac{D}{T} \right)^{-2\alpha} \Phi^{0,106} (Ga Bo)^{-0,084} \quad (5.10)$$

avec :

$$Fr_{\min,DC} = \frac{N_{\min,DC}^2 D \bar{\rho}}{g \Delta \rho} = \frac{\text{force centrifuge}}{\text{force différentielle de gravité}} \quad (5.11)$$

$$Ga = \frac{\bar{\rho} g \Delta \rho D^3}{\bar{\mu}^2} = \frac{\text{force d'inertie} \times \text{force de gravité}}{(\text{force de viscosité})^2} \quad (5.12)$$

$$Bo = \frac{g \Delta \rho D^2}{\sigma} = \frac{\text{force de gravité}}{\text{force de tension superficielle}} \quad (5.13)$$

$N_{\min,DC}$: vitesse minimale de dispersion,

D : diamètre de l'agitateur,

T : diamètre de la cuve,

$\Delta \rho$: différence des masses volumiques de la phase continue, ρ_c , et de la phase dispersée, ρ_d .

σ : tension interfaciale,

g : accélération de la pesanteur.

La masse volumique et la viscosité équivalentes sont respectivement définies par les relations suivantes :

$$\bar{\rho} = \Phi \rho_D + (1 - \Phi) \rho_C \quad (5.14) \quad \bar{\mu} = \frac{\mu_C}{1 - \Phi} \left(1 + \frac{1,5 \mu_D \Phi}{\mu_D + \mu_C} \right) \quad (5.15)$$

Le facteur, C, et l'exposant, α , de la corrélation (5.10) prennent respectivement des valeurs comprises entre 0,5 et 4 et entre 0,7 et 2 suivant le type de mobile et son emplacement dans la cuve. Sous forme développée, la corrélation (5.10) prend la forme :

$$N_{\min,DC} = C \left(\frac{D}{T} \right)^{-\alpha} \frac{g^{0,42} \Delta\rho^{0,42} \bar{\mu}^{-0,08} \sigma^{0,04} \Phi^{0,05}}{D^{0,71} \bar{\rho}^{0,54}} \quad (5.16)$$

On peut constater que pour une valeur donnée du rapport, D/T, la vitesse minimale de dispersion, $N_{\min,DC}$, dépend fortement de la différence de densité entre les phases en présence, ainsi que de leur densité moyenne et très faiblement de la tension superficielle.

II.2.4.2 Influence des stabilisants sur la polymérisation en suspension

Critères de choix des agents stabilisants

Un premier type d'additifs couramment utilisés dans les polymérisations en suspension sont les polymères hydrosolubles (polysaccharides, celluloses modifiées ou alcools polyvinyliques (PVA)). Ces additifs forment autour des gouttelettes, un film qui a pour but d'empêcher leur coalescence, en particulier pendant la polymérisation lorsque les gouttelettes deviennent collantes. Il a été montré (Dawkins J.V., 1988) que, dans le cas du PVA, la molécule est adsorbée à la surface des gouttelettes (figure 5.3) grâce aux séquences de polyacétate de vinyle non hydrolysé qui subsiste dans le polymère. Le taux d'hydrolyse du PVA choisi doit être inférieur à 100% pour que ce dernier soit efficace.

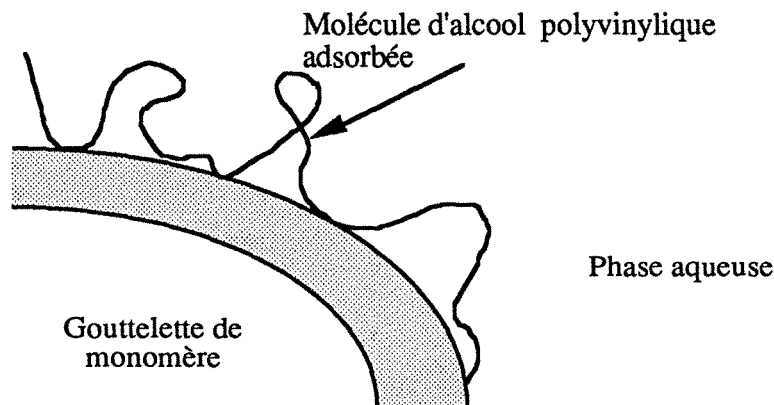


Figure 5.3 : Représentation schématique de l'adsorption du PVA sur une gouttelette de monomère.

Des composés inorganiques finement divisés (carbonates, silicates ou phosphates de calcium) sont également utilisés comme agents stabilisants. Comme le PVA, ils se fixent à l'interface des phases organique et aqueuse inhibant ainsi la coalescence des gouttelettes.

Influence des agents stabilisants sur la qualité de mélange au sein d'une gouttelette

Placée dans le champ de vitesses qui règne dans la phase aqueuse, une gouttelette dont la surface est libre de tout agent stabilisant présente des mouvements de convection interne (figure 5.4). La présence d'agents protecteurs, tels que le PVA, à la surface de la gouttelette peut réduire, voire supprimer, la circulation interne. On démontre ainsi (Le Han, 1990) que cette circulation peut s'arrêter pour des gouttelettes de diamètres inférieurs à quelques millimètres et, plus précisément, selon les résultats expérimentaux, lorsque :

$$\frac{\bar{\gamma}}{|\rho_d - \rho_c| d^2 g / 4} \approx 0,1 \text{ à } 0,3 \quad (5.17)$$

avec $\bar{\gamma}$: tension interfaciale moyenne,

ρ_c et ρ_d : masses volumiques de la phase continue et de la phase dispersée,

d : diamètre de la gouttelette,

g : accélération de la pesanteur.

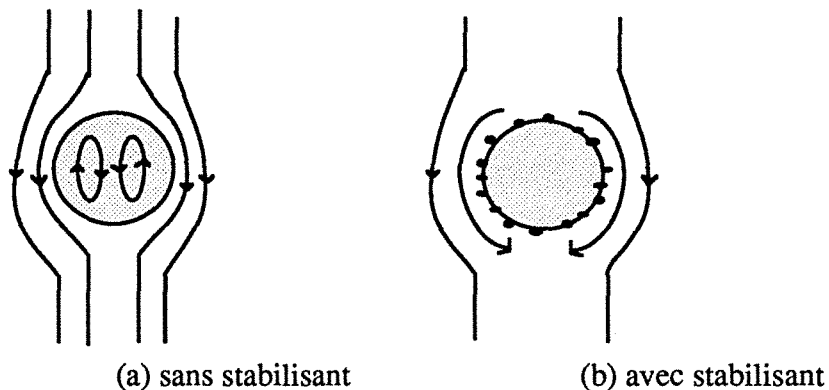


Figure 5.4 : Mouvements de convection internes d'une gouttelette placée dans un champ de vitesses.

II.2.4.3 Influence du noir de carbone

Dans l'étude menée par Bakhshae et coll. (1969) sur la polymérisation en suspension en présence de noir de carbone, les auteurs ont observé expérimentalement une augmentation de la coalescence des gouttelettes avec l'augmentation de la concentration en noir de carbone dans la phase organique. Une première explication de ce phénomène peut être donnée si l'on considère la corrélation de Skelland et Ramsay. En effet, la présence de particules dans le monomère augmente, d'une part, la masse volumique de la phase dispersée et donc la différence de masses volumiques entre les deux phases, $\Delta\rho$, et d'autre part, sa viscosité, ν . Or

la vitesse minimale de dispersion est une fonction puissance de ces deux dernières grandeurs, ce qui signifie que pour assurer la stabilité minimale de la dispersion, une énergie plus grande est nécessaire, énergie que le mobile d'agitation ne peut plus fournir dans certains cas.

II.2.5 Taille des billes produites

Lorsque la stabilité de la suspension est assurée, il est possible de prévoir quantitativement la taille des billes produites en fin de polymérisation. En principe, la taille des billes est égale, à la contraction volumique du polymère près, à celle des gouttelettes en suspension formées au début de la polymérisation. Cependant, même lorsque la stabilité est maintenue, la relation de proportionnalité entre taille initiale des gouttelettes, et taille des billes produites n'est pas toujours vérifiée.

II.2.5.1 *Tailles des gouttelettes en dispersion dans la phase aqueuse en début de polymérisation*

L'analyse adimensionnelle de la stabilité de gouttelettes dispersées dans une phase aqueuse a été réalisée par de nombreux auteurs (Lee J.C. et Tasakorn P., 1979 ; Konno M. et coll., 1982), qui ont établi diverses corrélations entre la taille des gouttelettes et les paramètres opératoires d'agitation. Il est possible de déterminer de cette manière le diamètre moyen des gouttelettes ainsi que leur diamètre minimal.

diamètre moyen de gouttelettes

En s'appuyant sur la théorie de la turbulence isotrope développée essentiellement par Kolmogoroff, de nombreuses corrélations ont été établies exprimant le diamètre moyen, \bar{d}_{32} , tel qu'il est défini par Sauter, en fonction des paramètres physico-chimiques des deux phases et des caractéristiques du système d'agitation (Midoux, 1990). Elles sont généralement de la forme :

$$\frac{\bar{d}_{32}}{D} = C_1(1 + C_2 \Phi) We^{-0,6} \quad (5.18)$$

avec We : nombre adimensionnel de Weber établissant la comparaison de la contrainte de rupture à la contrainte de cohésion due aux forces superficielles ,

$$We = \frac{\rho_c N^2 D^3}{\sigma} = \frac{\text{contrainte inertielle}}{\text{contrainte superficielle}} \quad (5.19)$$

\bar{d}_{32} : diamètre moyen de Sauter ,

$$\bar{d}_{32} = \sum_{i=1}^n \frac{n_i d_i^3}{n_i d_i^2} \quad (5.20)$$

Φ : fraction volumique de la phase dispersée,

C_1 et C_2 , : constantes dépendant de l'agitateur employé.

Le système d'agitation utilisé lors de notre étude vérifie les conditions d'application de la corrélation de Chen (1987) pour laquelle les valeurs des constantes C_1 et C_2 sont égales respectivement à 0,053 et 0.

diamètre minimal des gouttelettes

Le diamètre minimal de gouttelettes, d_m , que l'on peut obtenir dans un champ de turbulence isotrope peut, en première approche, être considérée comme voisin de l'échelle de la microturbulence, λ_K , également appelée échelle de Kolmogoroff. La viscosité, ν_c , et la masse volumique, ρ_c , nécessaires à l'établissement de cette relation seront choisies comme étant celles de la phase continue, car elle est en écoulement autour des gouttelettes. D'où la relation :

$$d_m \approx \lambda_K \approx \left(\frac{\rho_c \nu_c^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.21)$$

avec d_m : diamètre minimal des gouttes,
 λ_K : échelle de la microturbulence selon Kolmogoroff,
 ρ_c : masse volumique de la phase continue,
 ν_c : viscosité de la phase continue,
 ε : puissance mécanique dissipée par unité de volume.

Il faut noter que dans le cas de la polymérisation en suspension, ces corrélations sont valables strictement en début de polymérisation lorsque la viscosité des gouttelettes est encore proche de celle des monomères. En cours de polymérisation, l'accroissement de la viscosité peut modifier ces résultats comme nous le montrons dans le paragraphe suivant.

II.2.5.2 Tailles des gouttelettes en cours de polymérisation

Si l'équilibre initial entre les phénomènes de dispersion et de coalescence restait le même durant toute la polymérisation, la taille des billes finales devrait être égale, ou inférieure (à cause de la contraction volumique du polymère) à la taille des gouttelettes formées en début de polymérisation. Or, ceci n'est pas toujours observé expérimentalement. Ainsi, Ueda et coll. (1972), qui ont étudié l'évolution du diamètre moyen des gouttelettes durant la polymérisation en suspension du chlorure et de l'acétate de vinyle, ont observé le phénomène inverse. Lors de leurs expériences, une fraction du milieu réactionnel est prélevée du réacteur grâce à une boucle de circulation et est observée au microscope optique. A partir des images acquises par une caméra, la taille des gouttelettes est mesurée. Leurs résultats sont représentés dans la figure 5.5 ci-dessous.

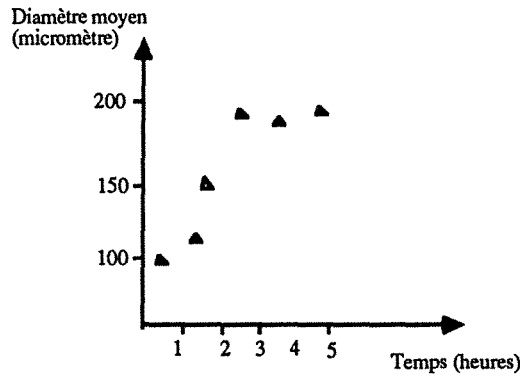


Figure 5.5 : Evolution du diamètre moyen des gouttelettes en fonction du temps de polymérisation (d'après Ueda et coll. (1972)).

Ueda et coll. ont montré que la croissance de la taille moyenne des gouttelettes est due à l'augmentation des processus de coalescence avec le taux de conversion. Si la concentration en stabilisant est suffisante, la coalescence totale peut être évitée et, en fin de polymérisation, la taille des billes se stabilise. L'utilisation des corrélations (5.20) et (5.21) pour le calcul de la taille des billes fournira des résultats théoriques sous-estimés. Cependant, celles-ci restent valables pour évaluer l'influence des facteurs d'agitation.

II.2.5.3 Influence du noir de carbone

De même que pour la détermination de la vitesse de dispersion minimale, l'influence des particules de noir de carbone peut être estimée en considérant l'augmentation de la masse volumique et de la viscosité de la phase organique consécutives à l'introduction de la charge. Une corrélation établie par Van de Vusse (1986) permet de préciser l'influence des viscosités des deux phases sur la taille moyenne des gouttelettes, d_M :

$$\frac{d_M}{D} = \frac{Re^{1/2}}{We} \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right)^{3/4} \quad (5.22)$$

avec $Re = \frac{\rho_c ND^2}{\mu_c}$, nombre de Reynolds d'agitation,

ρ_c : masse volumique de la phase continue,

μ_c : viscosité dynamique de la phase continue,

μ_d : viscosité dynamique de la phase dispersée;

N : vitesse d'agitation,

D : diamètre de l'agitateur.

Selon cette corrélation, l'augmentation de la viscosité de la phase dispersée entraîne une diminution du diamètre des gouttelettes en suspension.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

L'étude expérimentale du procédé d'encapsulation des particules de noir de carbone par homopolymérisation ou copolymérisation en suspension, s'est déroulée en trois temps :

- l'optimisation des conditions opératoires pour atteindre la stabilité de la suspension a tout d'abord été réalisée,
- elle a été suivie par l'étude de l'influence du noir de carbone sur les cinétiques d'homopolymérisation et de copolymérisation et sur les caractéristiques physico-chimiques du produit formé,
- puis par la caractérisation par analyse d'images de la dispersion des particules de noir de carbone au sein du polymère.

III.1 Conditions opératoires

L'ensemble des polymérisations ont été réalisées dans le réacteur fermé agité, décrit au chapitre II (§ I.2.1). La description complète du protocole opératoire du procédé d'encapsulation par homopolymérisation ou copolymérisation figure également au chapitre II (§ II.2)

Les paramètres opératoires variables au cours de notre étude sont :

- d'une part, des paramètres liés à la composition du milieu réactionnel :
 - nature et concentration de l'agent stabilisant dans la phase aqueuse,
 - rapport massique des phases organique et aqueuse,
 - rapport massique du styrène et du méthacrylate de butyle dans la phase organique,
 - concentration du noir de carbone dans la phase organique,
- d'autre part, les paramètres d'agitation :
 - nombre de turbines,
 - vitesse d'agitation,
 - durée de l'agitation.

Les paramètres opératoires fixes tout au long de l'étude sont :

- la température de polymérisation, fixée à 80°C,
- la concentration en phosphate tricalcique fixée à 200 mg/l.
- la concentration en amorceur, fixée à 2% en poids de la phase organique

La définition des termes de composition du milieu réactionnel figure en annexe (annexe 4).

III.2 Etude de la stabilité de la suspension

Comme cela a été souligné précédemment, la stabilité de la suspension est un point critique du procédé. L'influence des deux facteurs principaux (concentration en stabilisant et vitesse d'agitation) a été étudiée dans les deux cas de l'homopolymérisation du styrène et de la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de butyle. Pour qualifier la qualité de la stabilité de la dispersion, les termes suivants, dont nous précisons ici la signification, ont été employés :

- stable : la suspension est qualifiée de stable lorsque la quantité de billes coalescées sur les chicanes ou autour de l'axe d'agitation ne dépasse pas 2 à 5 % en poids de la masse totale du produit obtenu.
- coalescence partielle : ce terme est employé, lorsque la quantité de produit coalescé représente 5 à 20 % de la masse totale de produit obtenu.
- coalescence totale : ce terme est employé lorsque la réaction ne peut être menée jusqu'à son terme car il se produit une polymérisation en masse autour du mobile d'agitation et de son axe.

III.2.1 Influence du stabilisant

III.2.1.1 *Choix de la nature du stabilisant*

Quatre stabilisants de la famille des alcools polyvinyliques (PVA), différant par leur masse molaire et leur taux d'hydrolyse, ont été testés dans le cas de l'homopolymérisation du styrène réalisée avec une vitesse d'agitation constante de 800 trs/mn et pour un taux de noir de carbone de 1%. Les résultats figurent dans le tableau V.1. La concentration en PVA indiquée correspond à la concentration au-delà de laquelle la stabilité de la suspension n'est pas améliorée.

N° ESSAI	1	2	3	4	5
Concentration en PVA (g/l)	15	15	10	15	20
Taux d'hydrolyse du PVA (%)	88	88	98	98	>99
Masses molaires du PVA (g/mol)	10 000	125 000	72 000	150 000	125 000
Stabilité de la suspension	coalescence partielle	coalescence partielle	stable	coalescence partielle	coalescence totale

Tableau V.1 : Influence du stabilisant sur la stabilité de la suspension.

On constate que l'utilisation d'un PVA ayant un taux d'hydrolyse proche de 100 % ne permet pas d'obtenir la stabilité de la suspension (essai 5, tableau V.1). Ce phénomène peut être attribué à la faible teneur du PVA en groupements acétates qui permettent l'adsorption du stabilisant à l'interface des gouttelettes (§ II.2.4.1 (b)). Le meilleur résultat a été obtenu avec un PVA de taux d'hydrolyse de 98% et de masse molaire de 72 000 g/mol. L'augmentation du taux des groupements acétates du PVA, de 2 à 12 %, n'entraîne pas d'amélioration notable de la stabilité, une coalescence partielle autour de l'axe de l'agitateur étant même observée (essais 2, tableau V.1). Il en est de même lorsque les masses molaires du PVA sont augmentées (essais 3 et 4, tableau V.1).

III.2.1.2 Influence de la concentration en stabilisant

Par la suite, les essais ont été réalisés en utilisant toujours le même PVA (taux d'hydrolyse : 98%, masse molaire : 72 000 g/mol). Dans ces conditions, l'influence de la concentration en PVA sur la stabilité des polymérisations du styrène et des copolymérisations du styrène et du méthacrylate de butyle a été étudiée. Le taux de noir de carbone a été fixé à 1 % et la vitesse d'agitation à 800 trs/mn pour l'homopolymérisation et à 600 trs/mn pour la copolymérisation (§ III.2.2). Les résultats obtenus figurent dans les tableaux V.2 et V.3.

N° ESSAI	6	7	8	9	10	11
Concentration en PVA (g/l)	2	5	7	10	15	20
Stabilité de la suspension	coalescence totale	coalescence totale	coalescence partielle	stable	stable	stable
Diamètre moyen des billes (microns)	/	/	/	272±3	283±4	295±4

Tableau V.2 : Influence de la concentration en PVA sur la stabilité de la suspension (homopolymérisation du styrène).

N° ESSAI	12	13	14	15	16	17
Concentration en PVA (mol/l)	2	5	10	15	20	25
Stabilité de la suspension	coalescence totale	coalescence totale	coalescence partielle	stable	stable	stable
Diamètre moyen des billes (microns)	/	/	/	322±4	335±3	370±4

Tableau V.3 : Influence de la concentration en PVA sur la stabilité de la suspension (copolymérisation du styrène et du méthacrylate de butyle).

L'analyse de ces résultats indique que la concentration en PVA est un paramètre critique pour la stabilité de la suspension. Elle doit atteindre une valeur minimale d'environ 10 g/l pour l'homopolymérisation du styrène et de 15 g/l pour la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de butyle. Ces concentrations sont plus élevées que celles couramment employées dans le cas de polymérisation sans noir de carbone (Dawkins J.V., 1988). La présence de particules de noir de carbone dans la phase organique s'avère être un facteur de déstabilisation de la suspension. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe III.3.3.

Pour les suspensions stables, les distributions des diamètres de billes (figure V.6), et leurs moyennes correspondantes (tableaux V.2 et V.3) ont été calculées. Les résultats montrent que lorsque la concentration critique en PVA est atteinte, le diamètre moyen des billes n'évolue pratiquement plus en fonction de la concentration en PVA. Ceci correspond à l'existence d'une épaisseur critique, S_c , de la couche de PVA à l'interface des gouttelettes, suffisante pour assurer la stabilité de celles-ci. Brooks et Zerfa (1990) en proposent la définition et le calcul suivants :

$$S_c = \frac{\text{masse de stabilisant dans la phase aqueuse}}{\text{aire interfaciale}} = \frac{(1 - \Phi) \bar{d}_{32}}{6 \Phi} C_c \quad (5.23)$$

avec S_c : surface de recouvrement critique (g/cm^2),
 \bar{d}_{32} : diamètre moyen de Sauter (cm),
 C_c : concentration critique (g/cm^3),
 Φ : fraction volumique de la phase dispersée.

Dans le cadre de notre étude, la surface de recouvrement critique calculée est de :

pour l'homopolymérisation, $S_c = 4,20 \cdot 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2$,
 pour la copolymérisation, $S_c = 7,43 \cdot 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2$.

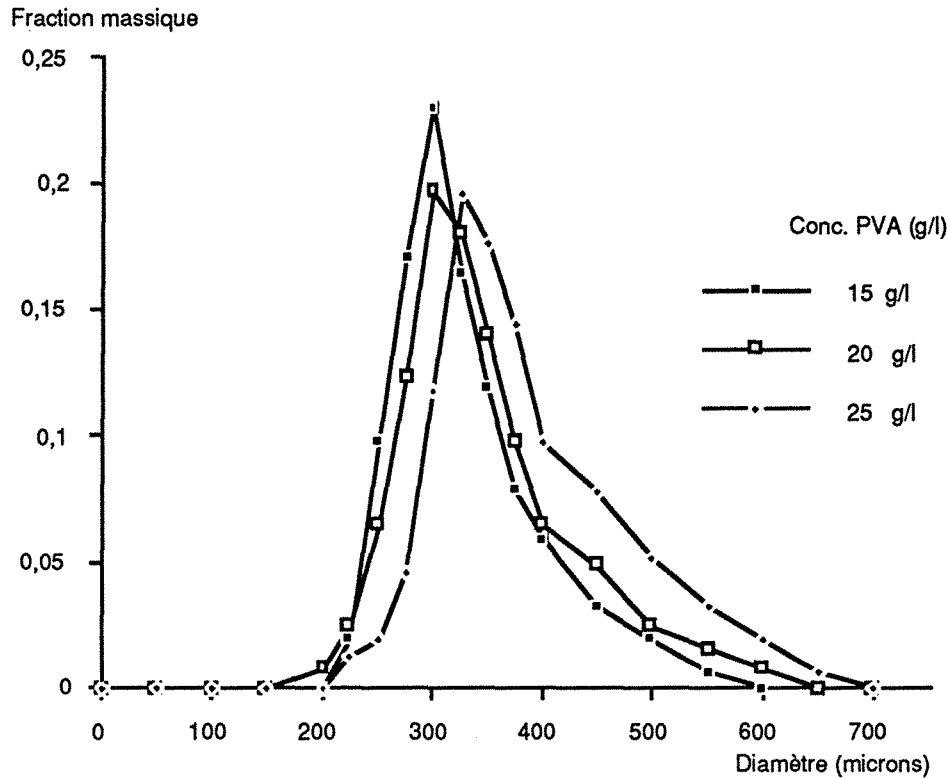


Figure 5.6 : Distributions des diamètres de billes issues de la copolymérisation en suspension du styrène et du méthacrylate de butyle pour différentes concentrations en PVA.

III.2.2 Influence de l'agitation

Pour étudier l'influence de l'agitation sur la stabilité de la suspension, les essais ont été réalisés en utilisant les concentrations critiques en PVA déterminées précédemment ($c = 10$ g/l pour l'homopolymérisation du styrène, et $c = 15$ g/l pour la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de butyle). Le taux de noir de carbone a été fixé à 1 %.

III.2.2.1 *Influence de l'agitateur*

Les essais d'homopolymérisations du styrène ont été réalisés avec une turbine à pales inclinées, implantée dans la cuve de telle façon que le rapport de la distance turbine-fond de cuve au diamètre de la turbine, D/HA , soit égal à 2 (figure 5.7 (a)). Dans le cas de la copolymérisation, il a été impossible d'obtenir une suspension stable avec ce système et cela quelle que soit la vitesse d'agitation. En effet, au fur et à mesure de la polymérisation, les billes formées remontent à la surface et ne sont plus recirculées dans la cuve du réacteur. Il se produit alors une coalescence en surface qui, à terme, entraîne une polymérisation en masse entre l'axe et les parois du réacteur. Pour pallier cet inconvénient une deuxième turbine a été placée sur l'axe de l'agitateur (figure 5.7(b)) permettant ainsi d'aspirer les billes situées en surface et de les refouler vers le fond de la cuve.

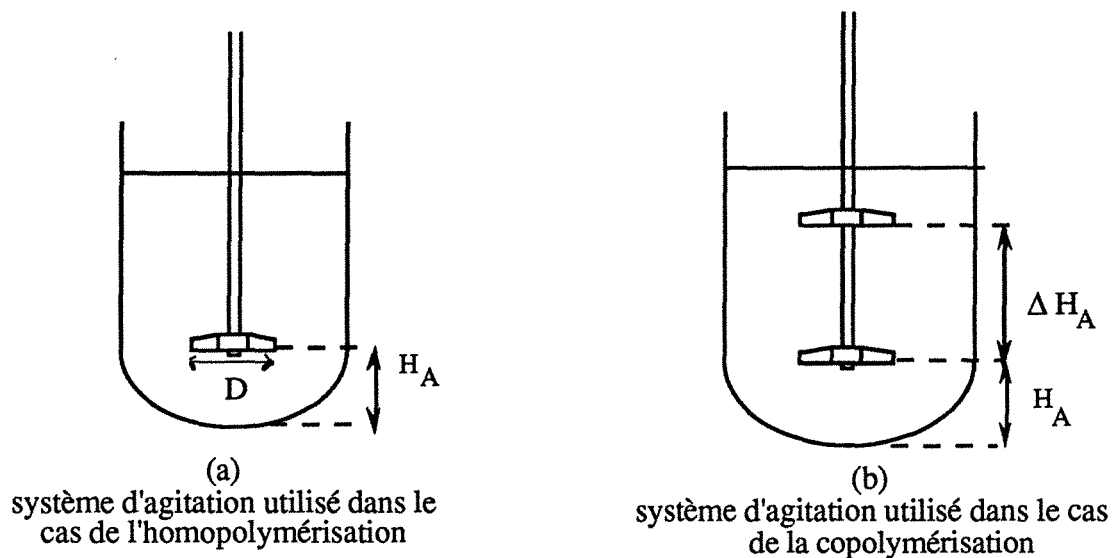


Figure 5.7 : Implantation des turbines dans la cuve du réacteur.

$$(H_A/D = 0,5 \text{ et } \Delta H_A/D = 1,5)$$

III.2.2.2 Influence de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation sur la stabilité de la suspension a été étudiée à la fois pour l'homopolymérisation et la copolymérisation en utilisant respectivement une ou deux turbines. Les résultats figurent dans les tableaux V.4 et V.5. Les distributions des diamètres de billes obtenues ont été également déterminées (figures 5.8 et 5.9).

N° ESSAI	18	19	20	21	22	23
Vitesse d'agitation (trs/mn)	100	200	300	400	600	800
Stabilité de la suspension	coalescence totale	coalescence partielle	stable	stable	stable	stable
\bar{D} (microns)* (1 ^{er} mode de la distribution)	/	/	370 ± 4	356 ± 3	342 ± 2	272 ± 4
\bar{D} (microns)* (2 ^{ème} mode de la distribution)	/	/	2690 ± 7	2620 ± 5	2925 ± 9	/
\bar{D} (microns)* (distribution totale)	/	/	2350 ± 5	1150 ± 4	1005 ± 4	272 ± 4

Tableau 5.4: Influence de la vitesse d'agitation sur la stabilité de la suspension (homopolymérisation du styrène).

N° ESSAI	24	25	26	27	28	29
Vitesse d'agitation (trs/mn)	100	200	300	400	500	600
Stabilité de la suspension	coalescence totale	coalescence totale	coalescence partielle	stable	stable	stable
\bar{D} (microns)* (1 ^{er} mode de la distribution)	/	/	/	558±4	464±3	322±3
\bar{D} (microns)* (2 ^{ème} mode de la distribution)	/	/	/	3010±8	2870±7	/
\bar{D} (microns)* (distribution totale)	/	/	/	1520±5	1130±4	322±3

Tableau 5.5 : Influence de la vitesse d'agitation sur la stabilité de la suspension (copolymérisation du styrène et du méthacrylate de butyle).

* Diamètre moyen des billes

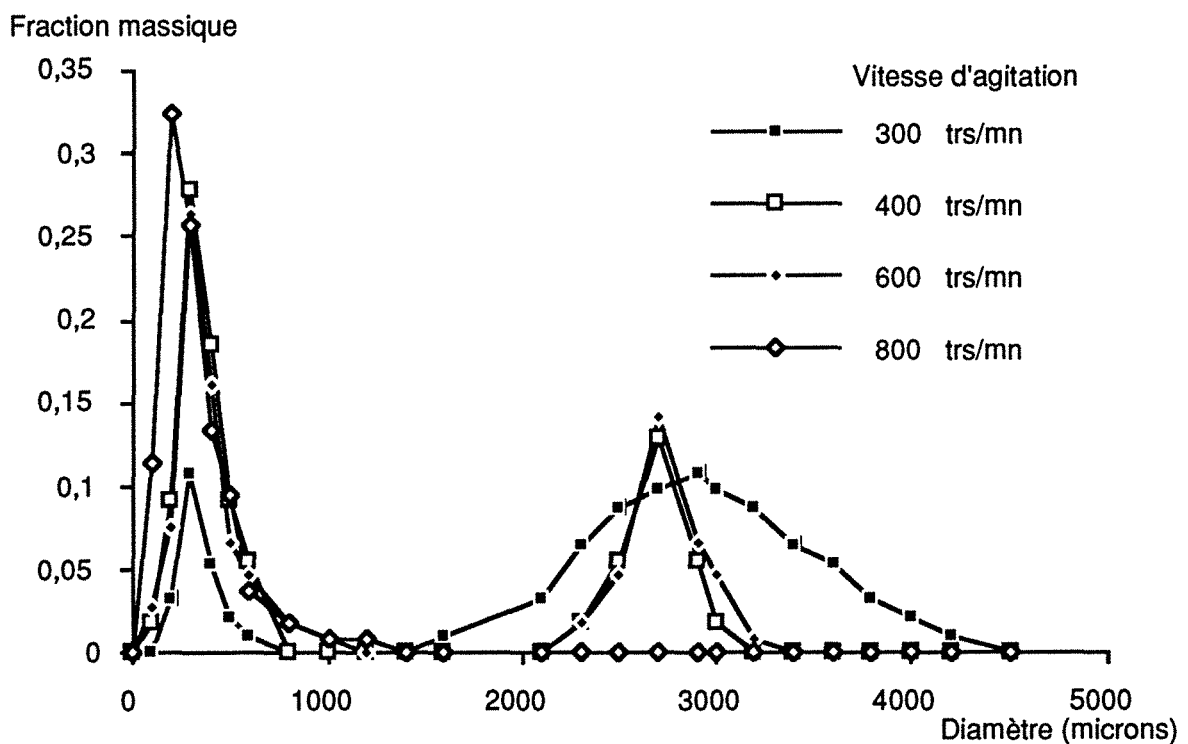


Figure 5.8 : Distributions des diamètres de billes issues de l'homopolymérisation en suspension du styrène pour différentes vitesses d'agitation.

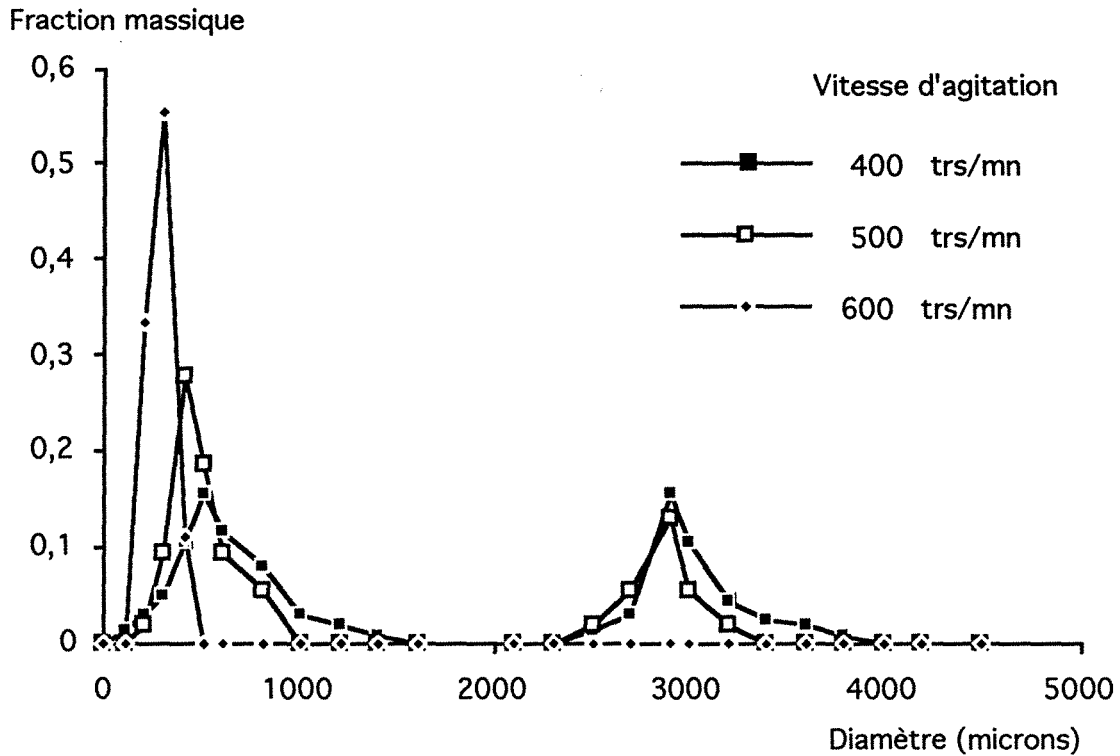


Figure 5.9 : Distributions des diamètres de billes issues de la copolymérisation en suspension du styrène et du méthacrylate de butyle pour différentes vitesses d'agitation.

stabilité de la suspension

L'analyse des courbes de distributions de tailles des billes, indique l'existence de trois domaines d'agitation délimités par les vitesses d'agitation N_1 et N_2 (tableau V.6).

- 1^{er} domaine ($N < N_1$) : pour des vitesses d'agitation inférieures à la valeur seuil, N_1 , la stabilité de la suspension ne peut pas être maintenue et la coalescence des billes se produit toujours.
- 2^{ème} domaine ($N_1 < N < N_2$) : lorsque la viscosité des billes augmente en cours de polymérisation, la fréquence des processus de coalescence des billes augmente par rapport aux processus de rupture, ce qui se traduit par l'apparition d'une deuxième population de billes de diamètre plus important et dont le diamètre moyen diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente. Cependant à ce niveau d'agitation, la turbulence demeure suffisante pour éviter le phénomène de coalescence totale des billes.
- 3^{ème} domaine ($N > N_2$) : pour des vitesses d'agitation supérieures à N_2 , la stabilité de la suspension est maintenue tout au long de la polymérisation, il n'existe plus qu'un seul type de population de billes.

	N ₁ (trs/mn)	N ₂ (trs/mn)
homopolymérisation	300	800
copolymérisation	400	600

Tableau V.6 : Valeurs des vitesses d'agitation délimitant les domaines d'agitation.

- vitesse minimale de dispersion

En utilisant la corrélation de Skelland et Ramsay (§ II.2.4.1(b)) et en prenant pour valeurs des caractéristiques de la suspension étudiée :

$$\begin{array}{llll}
 \bar{\rho} = 990 \text{ kg.m}^{-3} & \sigma = 3.10^{-2} \text{ N.m}^{-1} & D = 0,05 \text{ m} & \alpha = 2,48 \\
 \bar{\mu} = 10^{-3} \text{ Pa.s} & g = 9,81 \text{ m.s}^{-2} & D/T = 0,5 & C = 0,49 \\
 \Delta\rho = 100 \text{ kg.m}^{-3} & \Phi = 0,1 & &
 \end{array}$$

on trouve, une valeur de la vitesse minimale de dispersion complète, $N_{\min,DC}$, égale à $4,25 \pm 0,43 \text{ s}^{-1}$ soit $255 \pm 26 \text{ trs/mn}$.

Expérimentalement, on observe une vitesse minimale de dispersion, au début de la polymérisation, de $250 \pm 25 \text{ trs/mn}$. La corrélation de Skelland et Ramsay semble donc bien convenir au cas étudié. Il faut remarquer, cependant, que cette vitesse est insuffisante pour maintenir une agitation stable tout au long de la polymérisation puisqu'aussi bien dans le cas de l'homopolymérisation que dans celui de la copolymérisation, la valeur du premier seuil d'agitation, N_1 , est toujours supérieure à $N_{\min,DC}$.

- tailles des billes

A partir de la corrélation établie par Coulaloglou et Tavlarides, il est possible de calculer la taille des gouttes obtenues avant polymérisation. On trouve, en attribuant aux coefficients C_1 et C_2 les valeurs qui correspondent aux limites de validité déterminées par Chen dans le cas d'une turbine à quatre pales inclinées ($C_1 = 00,053$ et $C_2 = 9$), les résultats du tableau V.7

Vitesse d'agitation(trs/mn)	300	400	500	600	700	800
Diamètre moyen des gouttes (μm)	62	44	34	27	22	19

Tableau V.7 : Diamètre moyen des gouttes calculés d'après la corrélation de Chen.

Les valeurs de la taille moyenne des gouttes, avant polymérisation, sont toujours très inférieures à celles des billes obtenues en fin de polymérisations. Une fraction des gouttelettes de polymère coalescent d'une manière irréversible. Comme l'ont montré Uedo et coll. (1974), il en résulte une augmentation de la taille moyenne des gouttes en cours de polymérisation.

III.2.2.3 Influence de la teneur en noir de carbone

L'augmentation de la concentration en noir de carbone diminue la stabilité de la suspension. A partir d'une certaine fraction massique en noir de carbone, qui se situe aux environs de 5%, il n'est plus possible d'éviter la coalescence et cela quelle que soit la vitesse d'agitation choisie ou la concentration en PVA. Ce fait est dû principalement à l'augmentation importante de la viscosité du mélange du (ou des monomères) en présence des particules de noir de carbone. A partir de 5 % de noir de carbone, on obtient une suspension pâteuse, dont l'introduction par coulée dans le réacteur devient impossible. Par ailleurs pour des teneurs de la suspension de 0 à 5% en noir de carbone, le diamètre moyen des billes augmente avec la concentration en noir de carbone (tableau V.8).

N° ESSAI	30	31	32	33	34	35
Teneur en noir de carbone (%)	0	0,5	1	2	4	5
Diamètre moyen des billes (microns)	315±4	310±3	322±3	340±4	345±4	410±5

Tableau V.8 : Diamètre des billes de polymères pour différentes concentrations en noir de carbone (cas de l'homopolymérisation).

Expérimentalement, il serait possible d'augmenter la concentration en noir de carbone, en introduisant dans la phase organique un solvant judicieusement choisi qui permettrait de diminuer la viscosité du mélange. Un des inconvénients majeurs de ce procédé réside dans le fait qu'il est nécessaire ensuite d'effectuer une purification des billes produites.

III.3 **Etude de la cinétique de polymérisation**

L'objectif est de quantifier l'influence des particules de noir de carbone sur les cinétiques d'homo- et copolymérisation.

III.3.1 Taux de conversion

III.3.1.1 *Résultats expérimentaux*

Des essais ont été réalisés pour suivre l'évolution du taux de conversion en cours de polymérisation en mesurant par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), la concentration en monomères dans le milieu réactionnel (chap. 2, § IV.2.). Cette technique comporte cependant certaines difficultés (prélèvement des échantillons, solubilité du monomère dans l'eau). La détermination du taux de conversion final a été réalisée soit par pesée des billes obtenues, soit par CPG. La mesure par pesée peut être erronée du fait de la coalescence

Les résultats expérimentaux obtenus par CPG (figures 5.10 et 5.11) montrent que :

- pour des valeurs du taux de conversion inférieures à 20 %, et après une période d'induction (respectivement d'environ 20 et 45 minutes pour des suspensions avec 1 % et 5 % en noir de carbone dans le cas de l'homopolymérisation et d'environ 25 minutes dans le cas de la copolymérisation), le taux de conversion augmente régulièrement.

- pour des valeurs comprises entre 20 et 80 %, le taux de conversion continue à augmenter mais les erreurs dues au prélèvement de l'échantillon deviennent importantes d'où une grande imprécision dans les résultats des mesures.

- en fin de polymérisation, pour des valeurs supérieures à 80 %, lorsque les billes deviennent commencent à se durcir, on peut déterminer à nouveau le taux de conversion final avec une bonne précision.

Malgré les difficultés de mesure, les résultats de ces essais sont assez intéressants puisqu'ils mettent en évidence l'effet d'inhibition dû à la présence des particules de noir de carbone dans le milieu réactionnel.

Les conversions finales ont été déterminés pour l'ensemble des essais réalisés pour des fractions massiques en noir de carbone de 0,5 à 5 % (tableau V.9). Si l'on considère les résultats obtenus par pesée des billes récupérées en fin de polymérisation, on constate que cette méthode est effectivement très entachée d'erreurs et qu'il n'est pas possible de réaliser une comparaison fiable entre les différents essais. En revanche, les résultats obtenus par dosage par CPG du monomère résiduel mettent en évidence une nette diminution du taux de conversion lorsque la concentration de noir de carbone augmente, une fraction massique de 5 % de noir de carbone pouvant entraîner une baisse d'environ 15 % du taux de conversion. Ce phénomène s'explique par le fait que toutes les polymérisations ont été effectuées avec une concentration initiale en amorceur identique. L'augmentation de la quantité de noir de carbone dans le milieu réactionnel a pour effet de diminuer la quantité d'amorceur efficace après la période d'inhibition.

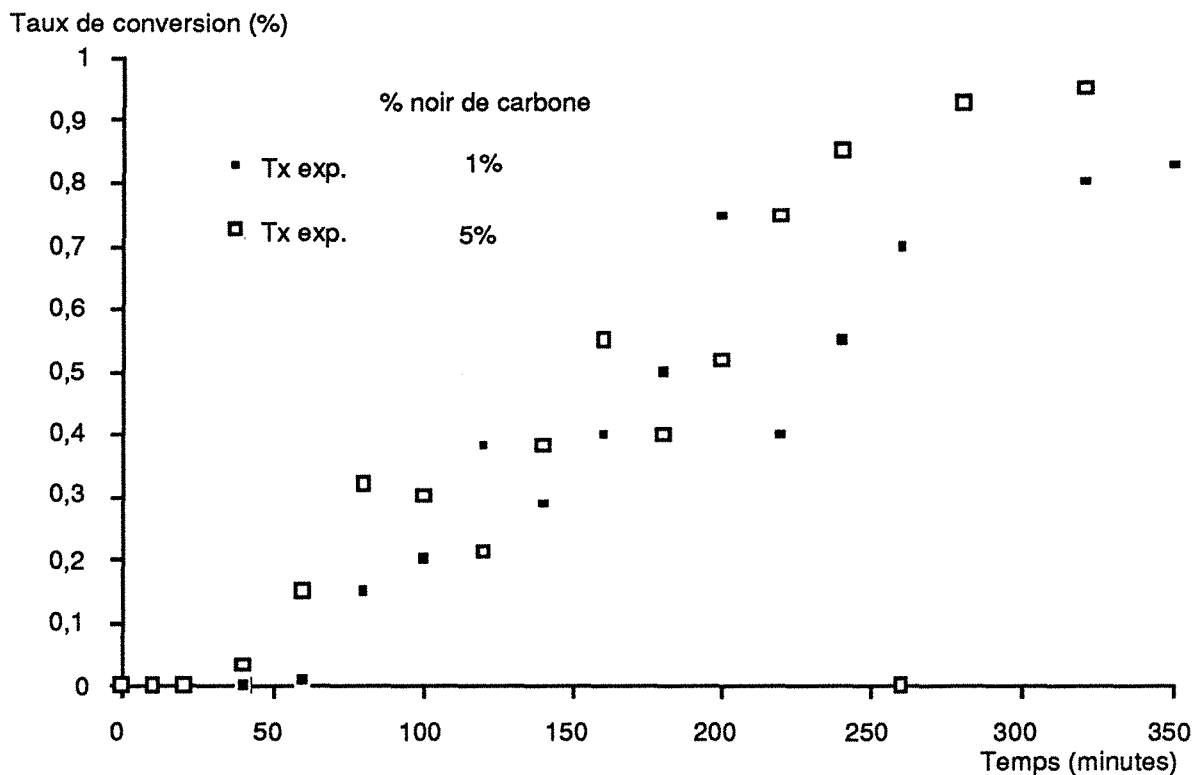


Figure 5.10 : Evolution du taux de conversion du styrène en fonction du temps (homopolymérisation) réalisée avec des fractions massiques de noir de carbone de 1 % et 5 %).

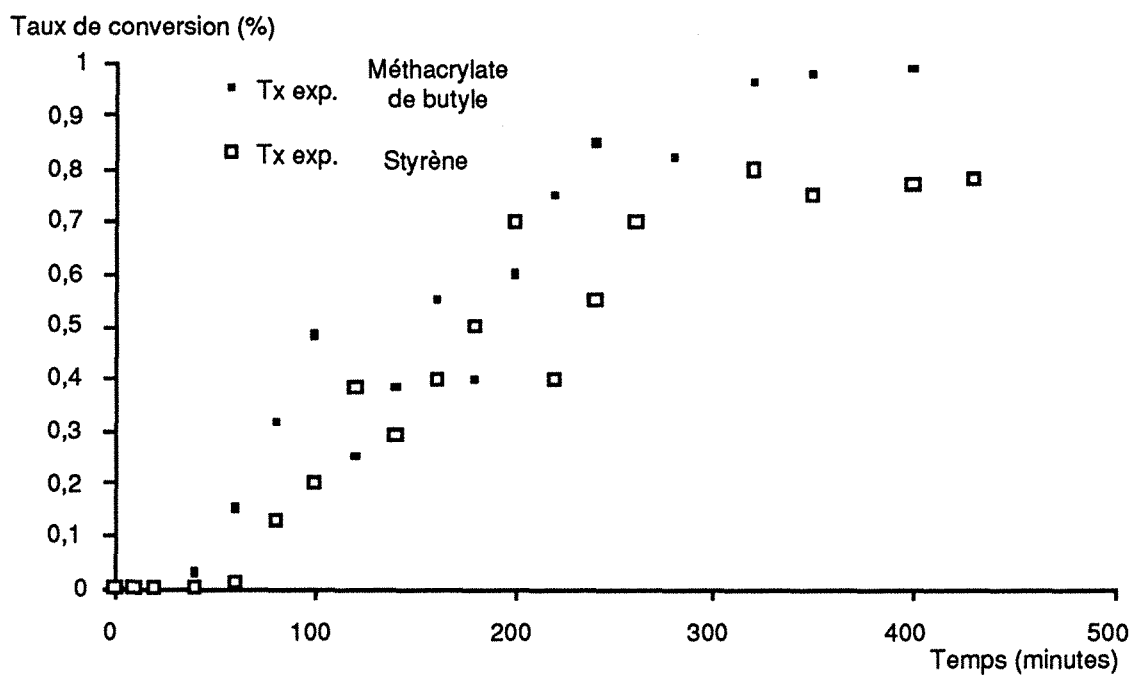


Figure 5.11 : Taux de conversion du styrène et du méthacrylate de butyle en fonction du temps (copolymérisation réalisée avec une fraction massique de noir de carbone de 1 %).

N° ESSAI	36	37	38	39	40	41	42
% noir de carbone	0	0,5	1	2	3	4	5
Taux de conversion exp., $T_{exp-pesée}$ (%)	93	75	91	79	73	69	64
Taux de conversion exp., $T_{exp-CPG}$ (%)	96,8	93,2	91,6	87,5	88,3	85,2	81,4

Tableau V.9 : Taux de conversion expérimentaux, homopolymérisation du styrène

N° ESSAI	43	44	45	46	47	48
% noir de carbone	0	1	2	3	4	5
Taux de conversion global, $T_{exp-pesée}$ (%)	86	74	65	77	83	55
Taux de conv. du styrène, $T_{exp-CPG}$ (%)	91	88,5	85,6	86,1	83,2	79,5
Taux de conv. du méthacrylate de butyle, $T_{exp-CPG}$ (%)	98	97,5	96,3	97,2	93,5	91,2
Taux de conversion global $T_{exp-CPG}$ (%)	96,6	95,7	94,2	94,9	97,6	88,9

Tableau V.10 : Taux de conversion expérimentaux, copolymérisation du styrène et du méthacrylate de butyle.

($T_{exp-pesée}$, taux de conversion déterminé par pesée ; $T_{exp-CPG}$, taux de conversion déterminé par CPG).

III.3.1.2 Calcul théorique du taux de conversion

A partir des modèles de polymérisation déjà établis et en tenant compte de l'effet d'inhibition sur la polymérisation, il est possible de calculer le taux de conversion théorique.

Avant d'aborder le détail des calculs, il est essentiel de préciser ici un point important. Dans le cas du noir de carbone, il a été montré que l'effet d'inhibition peut être attribué à la présence de groupes quinoniques ou aroxyliques. C'est donc en toute rigueur leur concentration qui intervient dans les calculs et non celle du noir de carbone introduit.

Si l'on désigne par Z les groupements inhibiteurs à la surface des particules de noir de carbone, il faut ajouter aux équations du schéma cinétique classique de polymérisation

radicalaire (annexes 1 et 2), l'équation suivante :



où R représente les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur.

Si l'on considère que pendant la période d'induction, seules les réactions d'amorçage et d'inhibition interviennent, et que la polymérisation démarre à partir du moment où tout l'inhibiteur a disparu, alors la consommation de radicaux actifs pendant l'intervalle de temps, θ (temps d'inhibition), est donnée par l'équation suivante :

$$[Z]_0 = \int_0^{\theta} 2 f k_d [A_m] dt = 2 f [A_m]_0 (1 - \exp(-k_d \theta)) \quad (5.24)$$

avec $[Z]_0$: concentration initiale en agent inhibiteur.

Par ailleurs, la période d'inhibition, θ , peut être déterminée expérimentalement. En effet, en début de polymérisation, l'équation donnant le taux de conversion en fonction du temps,

$$\log(1 - X) = k_p \frac{2}{k_d} \left[\frac{f k [A]_0}{k_t} \right]^{1/2} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) \right) \quad (5.25)$$

se simplifie en :

$$\log(1 - X) = k_p \frac{2}{k_d} \left[\frac{f k [A]_0}{k_t} \right]^{1/2} t \quad (5.26)$$

La période d'inhibition, θ , représente alors l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation 5.26. La nouvelle concentration en amorceur peut alors calculée à par la relation suivante :

$$[A]_{t=\theta} = [A]_{t=0} - [Z]_0 \quad (5.27)$$

avec $[A]_{t=0}$: concentration en amorceur au temps $t = 0$,

$[A]_{t=\theta}$: concentration en amorceur au temps $t = \theta$.

Cas de l'homopolymérisation

La période d'inhibition a été déterminée égale à 17 minutes et 42 minutes respectivement pour des fractions massiques en noir de carbone de 1 et 5 %. Les calculs effectués montrent que l'effet inhibiteur du noir de carbone a deux conséquences sur la cinétique de polymérisation. L'augmentation de la fraction massique en noir de carbone dans le milieu réactionnel diminue la vitesse de polymérisation ainsi que le taux de conversion final (figure 5.12 et tableau V.11).

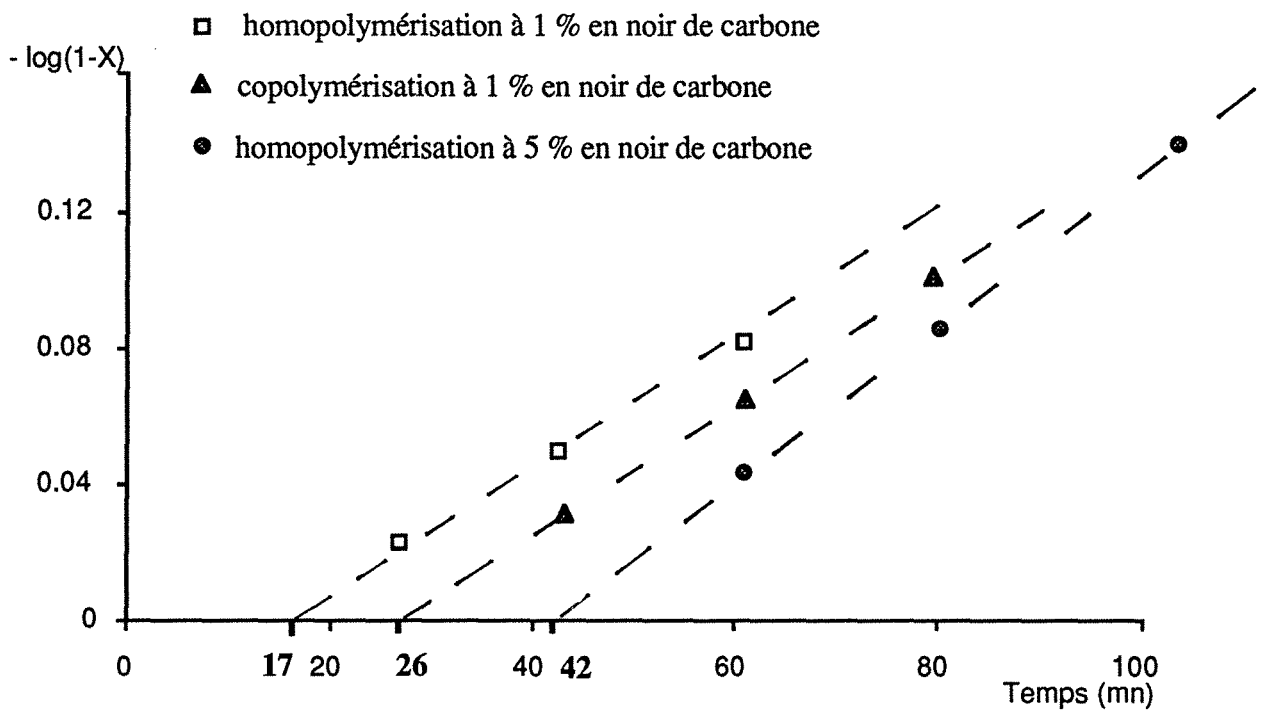


Figure 5.12 : Détermination du temps d'inhibition des polymérisations.

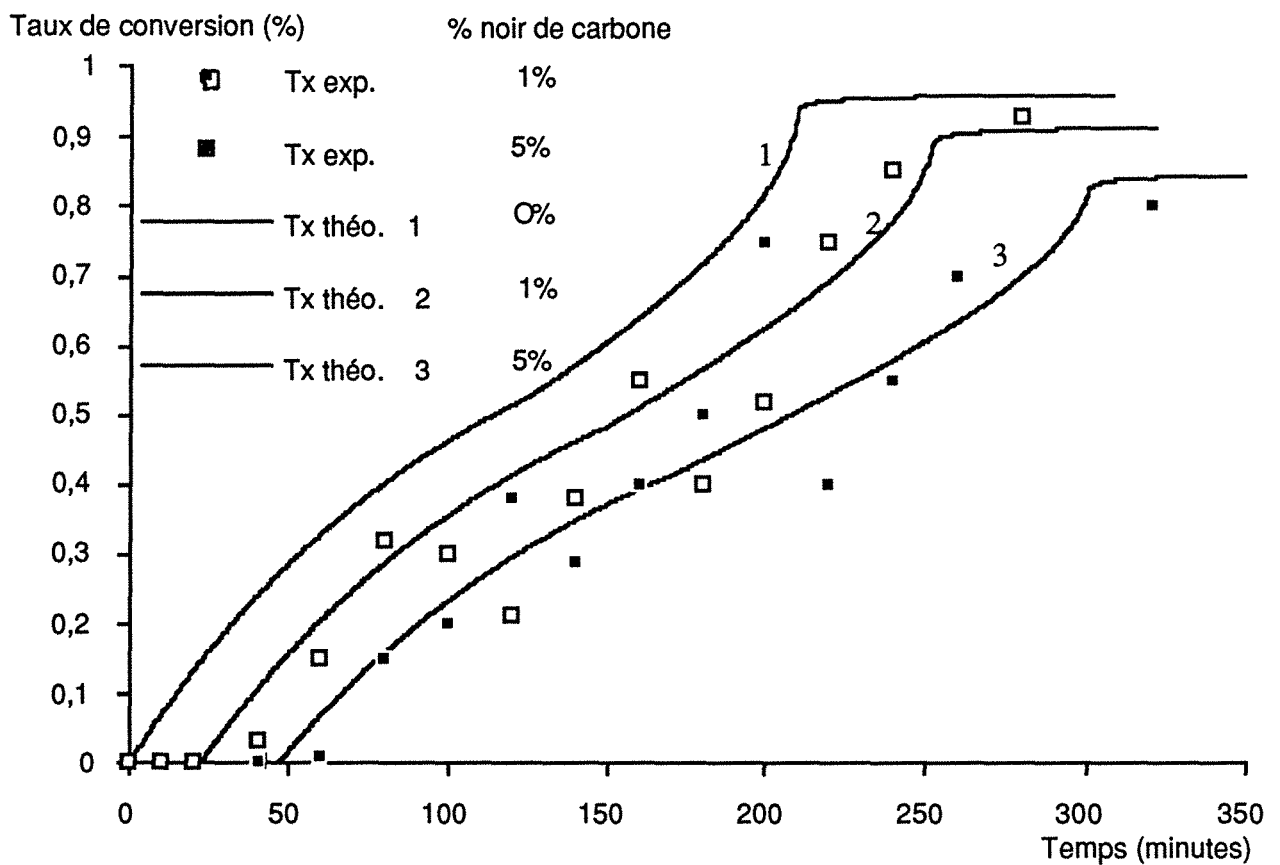


Figure 5.13 : Comparaisons des taux de conversions théoriques (d'après le modèle d'Hamielec et Marten) et expérimentaux en fonction du temps .

Cas de la copolymérisation

La période d'inhibition a été déterminée égale à 26 minutes (figure 5.12) pour une fraction massique en noir de carbone de 1 % et un rapport massique styrène/méthacrylate de butyle égal à 80/20. Comme dans le cas de l'homopolymérisation, les calculs effectués montrent que l'augmentation du noir de carbone dans le milieu réactionnel entraîne une diminution du taux de conversion final (tableau V.11). Les valeurs calculées par le modèle, des taux de conversion du méthacrylate de butyle sont inférieures aux valeurs expérimentales.

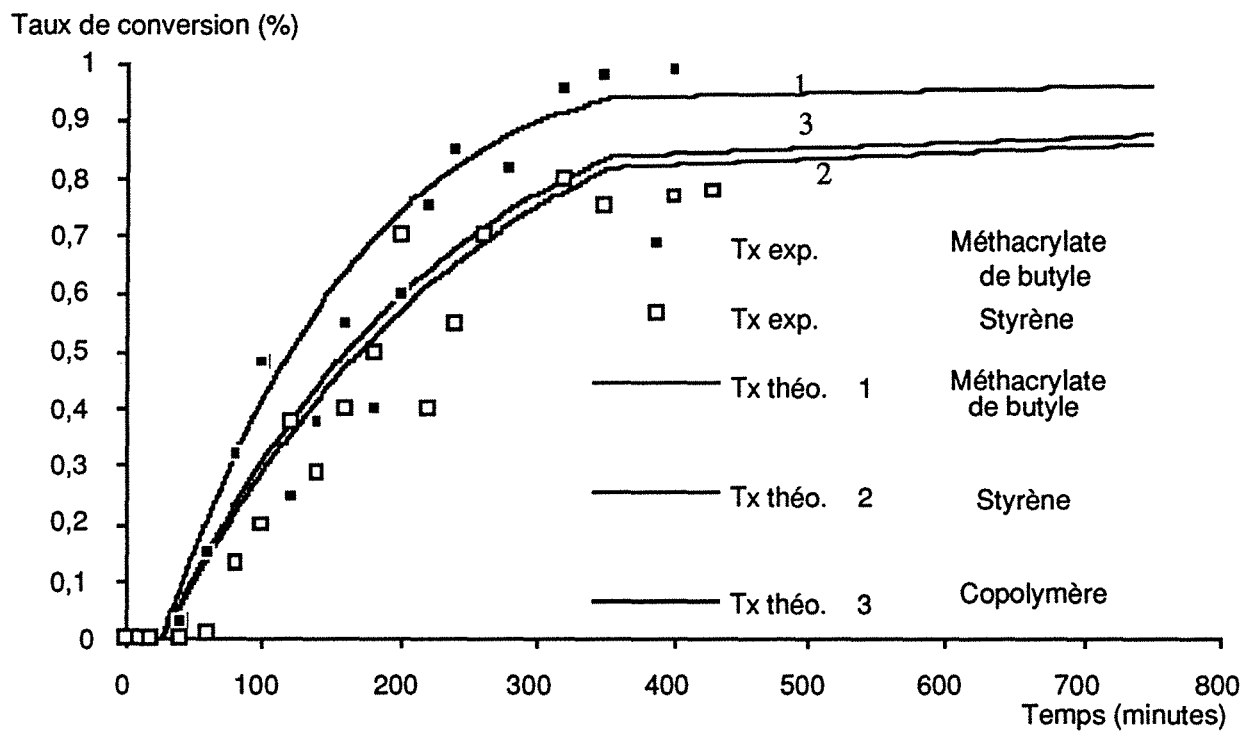


Figure 5.14 : Comparaisons des taux de conversions théoriques et expérimentaux en fonction du temps dans le cas d'une copolymérisation (fraction massique en noir de carbone de 1 % ; rapport massique styrène/méthacrylate de butyle égal à 80/20).

N° ESSAI		36	38	39	40	41	42
% noir de carbone		0	1	2	3	4	5
homopolymérisation (styrène)	T _{exp} -CPG (%) styrène	96,8	91,6	87,5	88,3	85,2	81,4
	T _{théo.} (%) styrène	96,5	93,4	91,2	89,2	87,3	85,5
copolymérisation (styrène-méthacrylate de butyle) rapport massique : 80/20	T _{exp} -CPG (%) styrène	91,0	88,5	85,6	86,1	83,2	79,5
	T _{théo.} (%) styrène	93,8	89,2	87,5	85,5	83,4	81,6
	T _{exp} -CPG (%) Mtbu	98	97,5	96,3	97,2	93,5	91,2
	T _{théo.} (%) Mtbu	97,5	96,6	95,7	94,6	94,1	93,8

Tableau V.11: Taux de conversion expérimentaux et théoriques (T_{exp}-CPG, taux de conversion déterminé par CPG ; T_{théo.}, taux de conversion théorique).

III.3.2 Masses molaires moyennes en poids

L'influence des particules de noir de carbone sur les masses molaires moyennes en poids du polystyrène a également été étudiée. Les valeurs des masses molaires moyennes en poids expérimentales en fonction de la fraction massique de noir de carbone figurent dans le tableau V.12.

N° ESSAI	36	38	39	41	42
% de noir de carbone	0	1	2	4	5
$\bar{M}_{w,exp.}$ (g/mol)	410 000	450 000	570 000	520 000	630 000

Tableau V.12 : Masses molaires moyennes expérimentales $\bar{M}_{w,exp.}$.

Les résultats montrent que la présence des particules de carbone entraîne une augmentation des masses molaires du polymère. Ce phénomène est à mettre en parallèle avec le phénomène d'auto-accélération de la polymérisation observé par Donnet et coll. (1969) et qui a été attribué à la diminution de la vitesse de terminaison des macroradicaux en croissance adsorbés à la surface du noir de carbone. Au niveau des masses molaires des polymères formés, cela se traduit, dans le cadre de notre étude, par une augmentation de ces dernières.

III.3.3 Composition chimique des copolymères

L'un des intérêts des copolymères est d'obtenir des matériaux dont les propriétés physiques, chimiques et mécaniques varient avec leur composition chimique. En choisissant judicieusement la concentration de chacun des monomères, il est possible de synthétiser un matériau présentant les propriétés recherchées. Dans notre cas, le choix du comonomère a été guidé par le souci de réaliser un matériau qui, une fois sous forme de plaque, présente une résistance à la rupture plus grande que celle du polystyrène seul. En effet, celui-ci possède une température de transition vitreuse élevée ($T_g = 100^\circ\text{C}$), or pour des températures inférieures aux trois-quarts de T_g environ, les polymères deviennent cassants (Ashby M.F 1980). La présence de méthacrylate de butyle dont la température de transition vitreuse est de 17°C , en diminuant la température de transition vitreuse globale du matériau, permet d'augmenter sa résistance à la déformation et d'éviter la formation de fissures lors de son usinage.

III.3.3.1 *Détermination de la composition chimique*

Nous sommes en présence d'une copolymérisation qui présente un point d'azéotropie situé à 0,47. Dans le cas du système étudié, les rapports de réactivité du styrène et du méthacrylate de butyle vérifient les relations suivantes :

$$r_{\text{Mtbu}} < 1 = 0,47 \qquad r_{\text{sty}} < 1 = 0,52 \qquad r_{\text{Mtbu}} r_{\text{sty}} = 0,24 < 1$$

La propagation croisée est donc favorisée et le copolymère est formé de blocs homogènes très courts. Cependant, comme les polymérisations ont été réalisées en réacteur fermé, des dérives de composition chimique peuvent avoir lieu et ce phénomène s'amplifie lorsque la différence entre la composition initiale du milieu réactionnel et la composition au point d'azéotropie augmente. C'est ce que l'on constate à partir des résultats obtenus à partir de la détermination de la composition du copolymère final par RMN (tableau V.13).

Fraction massique styrène/Mtbu dans le mélange initial	20/80	50/50	80/20
Fraction molaire styrène/Mtbu dans le mélange initial	25/75	58/42	85/15
Fraction molaire styrène/Mtbu du polymère (RMN)	19/81	57/43	89/11

Tableau V.13 : Composition du copolymère final déterminé par RMN.

III.3.3.2 *Température de transition vitreuse*

Une série de matériaux de différentes compositions chimiques (tableau V.14) ont été élaborés afin de trouver le copolymère qui présente une température de transition vitreuse faible et de bonnes caractéristiques mécaniques lorsque qu'il est se trouve sous forme de plaques. Le meilleur matériau a été obtenu pour un rapport massique styrène/méthacrylate de

butyle de 20/80.

Fraction massique styrène/Mbu du milieu initial	100/0	80/20	50/50	20/80	0/100
Température de transition vitreuse (°C)	100,3	80,7	55,2	37,5	17,2

Tableau V.14 : Températures de transition vitreuse du polymère en fonction de la fraction massique styrène/méthacrylate.

Dans le cas des copolymères chargés, la température de transition vitreuse dépend de la composition du copolymère mais également de la concentration en noir de carbone. Aux faibles concentrations étudiées dans le cas de l'encapsulation, on note une faible décroissance de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la teneur du matériau en noir de carbone (tableau V.15). Pour de plus fortes concentrations, l'influence du noir de carbone est plus notable. Ainsi dans le cas des matériaux réalisés par extrusion, on observe une décroissance plus importante de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la concentration en noir de carbone (tableau V.15). Une étude menée par K. Gandhi et R. Salovey (1986) a montré que cette décroissance est liée à une diminution de la mobilité des chaînes de polymères en présence de particules de noir.

matériaux obtenus par encapsulation (fraction massique styrène/méthacrylate de butyle : 20/80)					
% noir de carbone	0	1	2	4	5
T _{gexp} (°C)	39	37,5	37,2	37,3	36,6
matériaux obtenus par extrusion					
% noir de carbone	0	2,5	5	7,5	10
T _{gexp} (°C)	100,0	98,2	97,5	96,1	95,9

Tableau V.15 : Températures de transition vitreuses des différents matériaux élaborés.

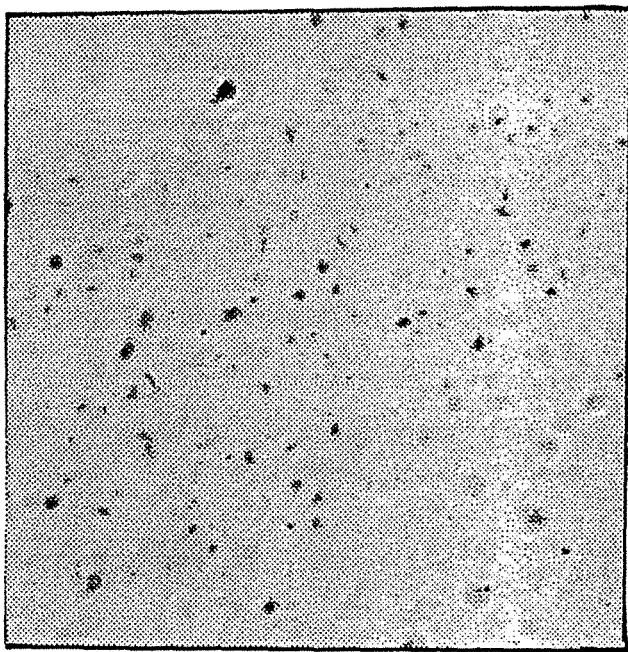
III.4 Caractérisation des matériaux par analyse d'images

Les caractéristiques de la dispersion des particules de noir de carbone au sein des matériaux obtenus par encapsulation par copolymérisation avec un rapport massique styrène/méthacrylate de butyle de 20/80 ont été étudiées par analyse d'images.

III.4.1 Caractérisation des matériaux formés

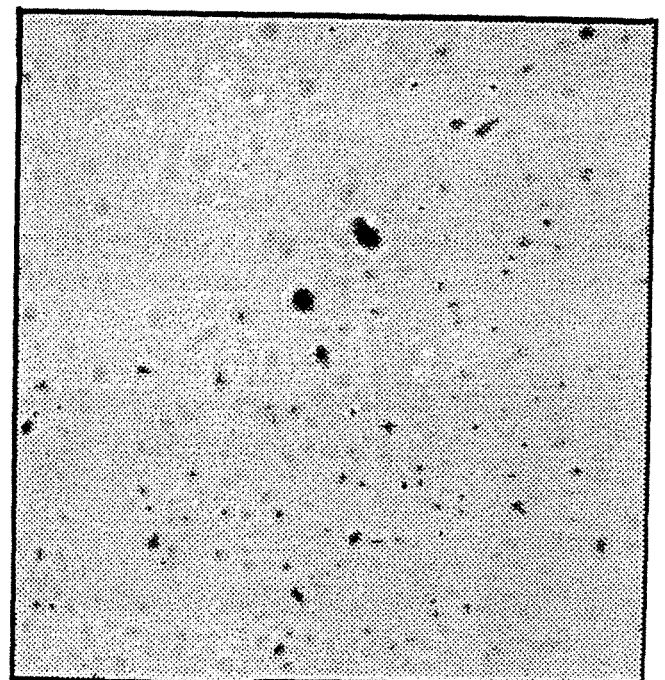
Des images de coupes des billes ont été réalisées suivant la procédure décrite dans le

paragraphe IV.9.2 du chapitre II. L'observation qualitative de l'ensemble des images montre l'existence de deux zones (qualifiées de zone noire et zone blanche) bien distinctes dans le matériau (figure 5.15) et cela quelle que soit la concentration en noir de carbone. Contrairement aux matériaux élaborés par extrusion, il ne semble pas y avoir de zone grise intermédiaire. Une opération de seuillage (§ IV.9.4, chap. II) de l'histogramme des niveaux de gris associé à chaque image (figure 5.16), a permis de quantifier les limites de ces deux zones. Le calcul de la fraction surfacique de chaque zone ainsi déterminée figure dans le tableau V.16. La zone blanche semble correspondre à des zones de copolymère pur. Cependant, des observations supplémentaires au microscopique électronique seraient nécessaires pour identifier avec certitude la composition de cette zone et vérifier l'absence effective de particules de noir de carbone. La zone noire correspond à des agglomérats de particules de noir de carbone. Deux hypothèses peuvent être faites quant à leur origine. Si l'on suppose que le prémélange des monomères et du noir de carbone réalisé à l'aide de l'ultra-homogénéiseur a été suffisant pour assurer la dispersion totale de la poudre de noir de carbone sous forme d'agrégats primaires, alors les agglomérats sont dus à une reacoalescence de ces mêmes agrégats en cours de polymérisation dans les gouttelettes. D'autre part, il peut s'agir également d'agglomérats qui n'ont pas été dissociés initialement par l'ultra-homogénéiseur.



← 5 μm →

Fraction massique de noir de carbone : 1%



← 5 μm →

Fraction massique de noir de carbone : 5%

Figure 5.15 : Images en niveaux de gris d'une coupes de matériaux.

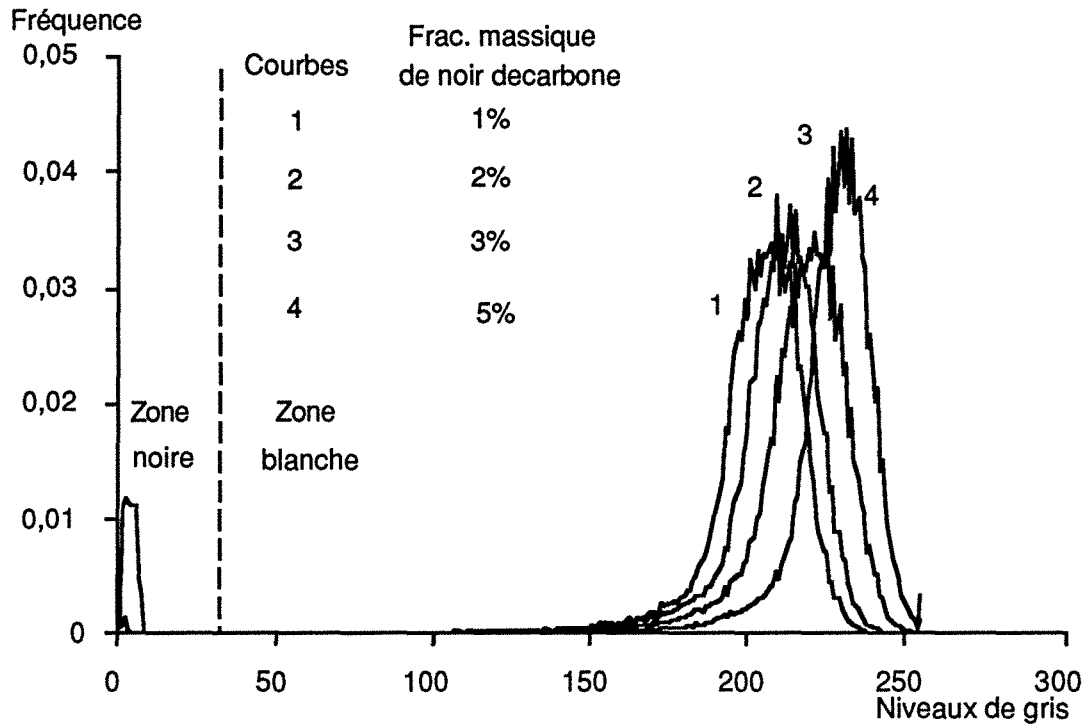


Figure 5.15 : Histogrammes en niveaux de gris des images de matériaux à différentes concentrations en noir de carbone.

Fraction massique en noir de carbone (%)	Zone blanche (niveaux de gris)	Zone noire (niveaux de gris)	Fraction surfacique (%)
1	0-15	150-235	0,55
2	0-17	155-241	0,90
3	0-11	157-253	1,69
5	0-13	154-257	2,35

Tableau V.16 : Limites des niveaux de gris et fraction surfacique de chaque zone de l'image.

III.4.2 Taille des particules de noir de carbone

Les diamètres des agglomérats correspondant à la zone noire des coupes de matériaux ont été déterminés par analyse d'images suivant la méthode décrite dans le chapitre 2 (§ IV.9.4). Les distributions des diamètres d'agglomérats pour les différentes fractions massiques de noir de carbone sont représentées dans la figure 5.17. Les diamètres moyens correspondants sont inscrits dans le tableau V.17. On constate que le diamètre moyen des agglomérats reste pratiquement constant lorsque la fraction massique de noir de carbone dans le matériau augmente. Pour les matériaux réalisés par extrusion, une légère augmentation avait été observée (chap. 4. § III.3.2.2), cependant la gamme des fractions massiques étudiée était plus étendue.

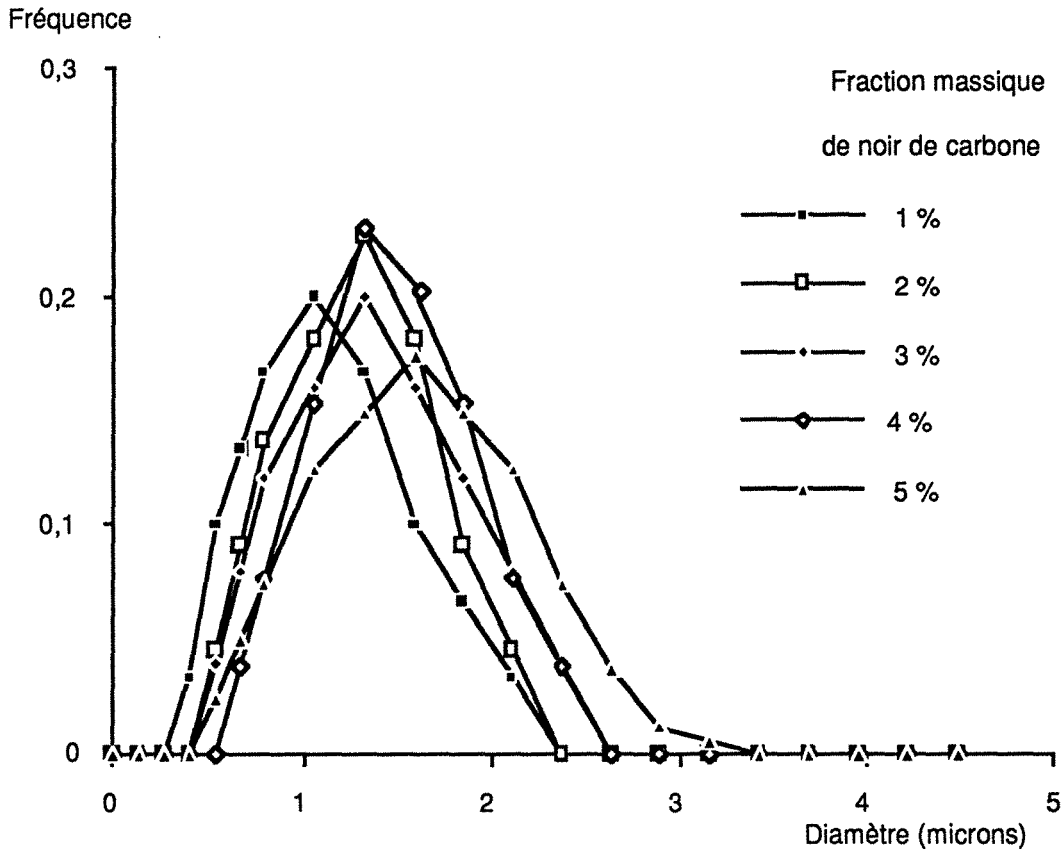


Figure 5.16 : Distributions des tailles des agglomérats en fonction de la fraction massique de noir de carbone.

Fraction massique de noir de carbone (%)	1	2	3	4	5
Diamètre moyen expérimental Dexp (microns)	1,35	1,58	1,47	1,62	1,55

Tableau V.17 : Diamètres moyens des agglomérats en fonction de la fraction massique de noir de carbone dans les matériaux.

III.4.3 Etude de la dispersion des agglomérats de noir de carbone

L'état de la dispersion des agglomérats de noir de carbone a été caractérisé en déterminant par analyse d'image (chap. 2, § IV.9.4) les fonctions de distributions radiales correspondant aux différents matériaux et en comparant ces dernières à celles issues de dispersion modèles. Pour l'ensemble des matériaux étudiés, le modèle de dispersion des agglomérats le plus représentatif est un modèle de distribution au hasard. Ce résultat suggère que l'homogénéisation des agglomérats au sein des gouttelettes de monomères en cours de polymérisation se fait de manière aléatoire.

IV. CONCLUSION

L'étude réalisée a montré qu'il était possible, dans certaines conditions opératoires, de réaliser l'encapsulation de particules de noir de carbone par homopolymérisation ou copolymérisation en suspension. Les deux paramètres clés du procédé, permettant d'assurer la stabilité de la suspension sont la vitesse d'agitation et la concentration du stabilisant dans la phase aqueuse. Pour chaque type de polymérisation, il est nécessaire de déterminer les valeurs optimales de ces deux paramètres. Le troisième facteur primordial pour la stabilité de la suspension est le taux en noir de carbone de la phase dispersée. Celui-ci s'avère limitant pour ce type de procédé puisque pour une concentration massique d'environ 5%, il n'est plus possible d'effectuer de polymérisation et cela quelles que soient la vitesse d'agitation et la concentration de stabilisant choisies. Une solution envisageable pour augmenter la concentration en noir de carbone du composite serait de réaliser la polymérisation en présence d'un solvant des monomères.

Pour les polymérisations conduites dans des conditions optimales de stabilité, l'effet inhibiteur du noir de carbone sur la polymérisation a été mis en évidence. Celui-ci est attribué à la présence de groupements fonctionnels à la surface des particules de noir de carbone qui provoquent une diminution de la concentration en amorceur actif au début de la polymérisation. La prise en compte de ce phénomène dans des modèles cinétiques déjà établis permet de calculer les taux de conversion global et partiels.

Enfin, le choix d'un copolymère adapté a permis de réaliser un matériau composite répondant aux critères mécaniques exigés pour sa mise en forme ultérieure. L'analyse d'images a permis de montrer que la répartition spatiale des particules des noir au sein de la matrice est homogène bien que le mélange n'ait pas permis d'atteindre une dispersion totale du noir de carbone jusqu'à la taille ultime des particules des agrégats de noir de carbone.



TROISIEME PARTIE

**Etude des propriétés électromagnétiques
des matériaux élaborés par extrusion et
encapsulation**

Troisième Partie

Etude des propriétés électromagnétiques des matériaux élaborés par extrusion et encapsulation

Les deux premières parties ont permis :

- d'identifier la structure des matériaux réalisés par extrusion et encapsulation,
- de quantifier l'influence des conditions opératoires sur la dispersion finale du noir de carbone au sein de la matrice.

Cette troisième partie tente de préciser, à travers l'étude de la permittivité des matériaux obtenus, les relations entre la structure, les propriétés et les procédés d'élaboration.

CHAPITRE 6

ETUDE DES PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION AUX ONDES HYPERFRÉQUENCES DES MATÉRIAUX CHARGÉS EN NOIR DE CARBONE

I.	INTRODUCTION A LA MODELISATION DE LA PERMITTIVITE DES MELANGES DIELECTRIQUE-CONDUCTEUR : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES LOIS DE MELANGE	
I.1.	Introduction	172
I.2.	Lois de mélanges basées sur la théorie du milieu effectif	174
I.2.1	Théorie de Wiener	174
I.2.2	Théorie de Maxwell-Garnett.....	175
I.2.3	Théorie de Bruggeman	178
I.3.	Lois de mélanges tenant compte de la morphologie	182
I.3.1	Théorie de McLachlan.....	182
I.3.2	Modèle multicouches	186
II.	RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	191
I.1.	Introduction	191
II.2.	Modélisation de la permittivité de matériaux composites chargés en carbosphères.....	192
II.3.	Modélisation de la permittivité de matériaux composites chargés en noir de carbone	197
II.3.1	Structure des matériaux	197
II.3.2	Mise en évidence des limites de validité des modèles du milieu effectif.....	198
II.3.3	Etude du modèle GEM	200
II.3.4	Etude du modèle multicouches	203
II.3.5	Influence des conditions opératoires.....	208
III.	CONCLUSION	210

I. INTRODUCTION A LA MODELISATION DE LA PERMITTIVITE DES MELANGES DIELECTRIQUE-CONDUCTEUR : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES LOIS DE MELANGE

I.1. Introduction

Du point de vue le plus général et, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre introductif, la permittivité d'un système binaire hétérogène s'exprime par une relation de la forme :

$$\varepsilon = f(\varepsilon_1', \varepsilon_1'', \varepsilon_2', \varepsilon_2'', \phi_1, p_k)^* \quad (6.1)$$

faisant intervenir les valeurs des permittivités complexes des deux constituants, ε_1 et ε_2 , (ε' , ε'' représentant respectivement les parties réelle et imaginaire de la permittivité), un paramètre caractéristique des proportions des constituants, par exemple la fraction volumique du constituant 2, ϕ_2 , et des paramètres, p_k , qui contiennent toute l'information sur la géométrie du système et sur les interactions ayant lieu dans le système. L'objectif des physiciens qui étudient les matériaux composites chargés à propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences est d'établir, à partir des équations générales de l'électromagnétisme décrivant les interactions onde-matière, la fonction qui représente au mieux le comportement réel de la permittivité globale du matériau. Ce problème a fait l'objet de nombreuses recherches depuis le début du siècle et le terme de lois de mélange a été adopté par la communauté scientifique pour désigner l'ensemble des lois qui modélisent la permittivité de matériaux hétérogènes dans le cadre de l'approximation quasi-statique pour laquelle on fait l'hypothèse que les phénomènes de diffusion de l'onde par les inclusions sont négligeables.

La modélisation de la permittivité en vue de la prévision et donc du contrôle des propriétés absorbantes d'un matériau composite a été abordée par Maxwell et Rayleigh dès la fin du siècle dernier. Si à l'heure actuelle, la modélisation des mélanges biphasiques diélectrique-diélectrique est bien maîtrisée et fait l'objet de nombreux articles de synthèse (Landauer R., 1978 ; Grosse C. et Greffe J.L., 1988), en revanche, celle des matériaux composites constitués d'une matrice diélectrique et d'une charge conductrice pose encore un certain nombre de difficultés que nous allons rappeler ici. Celles-ci sont de deux ordres, conceptuel et pratique. Ainsi, d'un point de vue purement théorique, la modélisation de la permittivité globale du matériau nécessite :

- d'une part, de prendre en compte non seulement la permittivité et la concentration des inclusions mais aussi leur forme, leur granulométrie et leur distribution spatiale dans la matrice (§ III.2.1, chap. I). Dans le cas des matériaux composites à base de noir de carbone, la structure peut se révéler très complexe (caractère fractal des particules, association des agrégats élémentaires de noir de carbone sous forme d'agglomérats de forme plus ou moins compliquée

* Dans le cas des matériaux composites chargés qui font l'objet de notre étude, l'indice 1 sera utilisé pour désigner le milieu continu (matrice polymère), tandis que l'indice 2 se référera à la charge. Cette notation sera conservée dans toute la suite du texte.

etc...). Or, lors de la modélisation des propriétés, si l'on veut faire un calcul rigoureux, on est amené à travailler avec des systèmes de géométrie plus simple. Par exemple, le calcul exact du coefficient de dépolarisation d'une particule, ne s'effectue, à l'heure actuelle, que dans le cas de particules à symétrie sphérique ou ellipsoïdale.

- d'autre part, de pouvoir rendre compte du phénomène de percolation. En effet, nous avons vu que pour une certaine concentration critique en charge, la valeur de la permittivité globale des matériaux change de plusieurs ordres de grandeur (§ III.2.1, chap I). Comme nous le verrons par la suite, de nombreuses lois de mélanges ne peuvent prédire cette brusque transition et les physiciens ont du faire appel à de nouveaux concepts, liés à la physique des milieux désordonnés, pour modéliser ce phénomène.

D'un point de vue pratique, un certain nombre de problèmes apparaissent également lors de l'étape de validation des lois de mélange par confrontation des valeurs théoriques et expérimentales de la permittivité de matériaux réalisés par différents procédés et avec différents constituants. Parmi les plus importantes, on peut citer les difficultés :

- d'obtenir des matériaux dont on contrôle parfaitement la structure. On aborde ici le problème de la maîtrise des procédés d'élaboration et en particulier de celle de l'étape de mélange des constituants qui détermine la qualité de la dispersion de la charge au sein de la matrice.

- de disposer d'outils d'observation de la structure à toute l'échelle et de pouvoir extraire des images obtenues une information pertinente sur la géométrie du système. Nous reviendrons sur ce problème dans la partie expérimentale de ce chapitre (§ II.2.1).

- de connaître la permittivité de l'inclusion. Cette donnée est encore inconnue dans le cas des poudres de noir de carbone étudiées ici (§ I.1.3, chap. I). Elle constitue alors un paramètre supplémentaire dans les lois de mélange.

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter quelques unes des lois de mélange déjà établies ou actuellement en cours de développement. Le but n'est pas d'en donner ici une liste exhaustive mais de présenter les résultats les plus significatifs en précisant chaque fois la démarche à la base des calculs et les hypothèses réalisées pour établir la fonction caractéristique de la permittivité. Chronologiquement, les premières lois portant sur les matériaux composites ont été établies pour des milieux dilués dans le cadre du milieu effectif où le matériau hétérogène est identifié à un milieu homogène possédant les mêmes propriétés. Maxwell-Garnett fut le précurseur dans ce domaine suivi de Bruggeman qui, en 1935, proposait la première théorie de champ moyen et élargissait le champ d'application du concept de milieu effectif aux plus fortes concentrations. Cependant ce type de modèles, qui ne tient pas compte des paramètres morphologiques, ont un certain nombre de limites et ne permettent pas de modéliser la permittivité notamment près du seuil de percolation. Depuis une dizaine d'années, un perfectionnement des lois a été apporté à travers des modèles structurés tels que ceux définis par Sihvola ou Greffe. D'autre part, le développement de nouveaux concepts issus de la

physique, tels que la fractalité des milieux désordonnés et la théorie de la percolation ont permis de développer de nouvelles lois de mélange qui rendent compte du phénomène de percolation (McLachlan D.S., 1989 ; Robin T. 1990).

I.2. Lois de mélanges basées sur la théorie du milieu effectif

La notion de milieu effectif a été introduite par Maxwell-Garnett, au début du vingtième siècle. Elle repose sur l'idée de la représentation d'un milieu hétérogène complexe caractérisé par un grand nombre de paramètres, par un continuum homogène fictif, ayant les mêmes propriétés. On peut donc déduire par identification des caractéristiques des deux milieux, telles que, la capacité, le déplacement électrique ou la constante de propagation, la fonction diélectrique effective, ϵ_e . Cependant, le concept de milieu effectif, bien qu'à la base de nombreuses lois de mélange, ne peut s'appliquer, comme nous le montrerons par la suite, que dans certaines limites liées à la taille des hétérogénéités (Berthier S., 1993). Les particules de taille supérieure à la longueur d'onde diffuseront ou diffracteront l'onde incidente et on ne définira pas de milieu effectif.

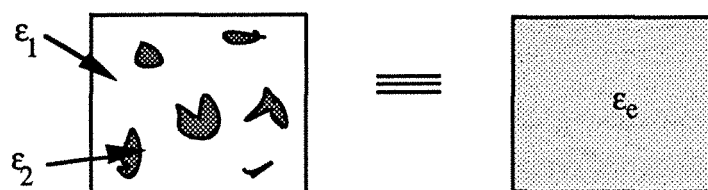


Figure 6.1 : Représentation d'un milieu hétérogène par un milieu effectif.

I.2.1 Théorie de Wiener

Un des modèles les plus simples qui illustre bien la notion de milieu effectif est celui proposé par Wiener (1912). Le modèle consiste à imaginer que le matériau est constitué par des couches parallèles et superposées de phases dispersée et continue à l'état pur. Si les couches sont parallèles (figure 2, cas (a)) aux armatures du condensateur de mesure de surface, S , et d'épaisseur, e , le système est équivalent à celui de deux condensateurs en série, de capacité, C_1 , et d'épaisseur, e_1 , pour les inclusions et de capacité, C_2 , et d'épaisseur, e_2 , pour la matrice

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (6.2)$$

$$\frac{e}{\epsilon S} = \frac{e_1}{\epsilon_1 S} + \frac{e_2}{\epsilon_2 S} \quad (6.3)$$

et la permittivité, ϵ , est donnée par la relation :

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{\phi_2}{\epsilon_2} + \frac{1-\phi_2}{\epsilon_1} \quad (6.4)$$

Si, par contre, les couches sont perpendiculaires aux armatures du condensateur (figure 6.2, cas (b)), le système est équivalent à celui de deux condensateurs en parallèle et la permittivité

est donnée par la relation :

$$\epsilon = \phi_2 \epsilon_2 + (1 - \phi_2) \epsilon_1 \quad (6.5)$$

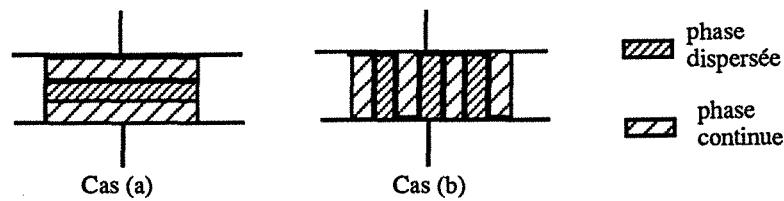


Figure 6.2 : Représentation structurale du matériau selon le modèle de Wiener.

I.2.2 Théorie de Maxwell-Garnett

Le modèle de Wiener repose sur l'identification des capacités du milieu hétérogène et du milieu effectif. Une autre façon d'établir la permittivité, ϵ , du matériau est d'identifier le vecteur déplacement électrique, \vec{D} , des deux milieux. Sachant que celui-ci est défini, pour le milieu effectif, par l'équation suivante (§ III.1.1, chap. I),

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (6.6)$$

avec \vec{E} : champ appliqué,

tandis que celui du milieu hétérogène est donné par la relation

$$\vec{D} = \epsilon_1 \vec{E} + \vec{P} \quad (6.7)$$

avec \vec{P} : polarisation créée par les inclusions, $\vec{P} = N \alpha \vec{E}_{loc.}$, (6.8)

α : polarisabilité des inclusions,

N : nombre d'inclusions par unité de volume,

$\vec{E}_{loc.}$: champ local "vu" par l'inclusion*,

on peut écrire en identifiant les équations (6.6) et (6.7), la relation suivante :

$$(\epsilon - \epsilon_1) \vec{E} = N \alpha \vec{E}_{loc.} \quad (6.9)$$

Si l'on peut établir, une relation entre le champ macroscopique, \vec{E} , et le champ local, $\vec{E}_{loc.}$, on obtient alors une relation entre, ϵ , grandeur macroscopique caractéristique du milieu et, α , grandeur caractérisant ses constituants élémentaires. Le champ local vu par une inclusion représentant la somme du champ appliqué et de tous les champs créés par toutes les autres inclusions, il est impossible, dans le cas général, de le calculer exactement et il est nécessaire d'utiliser un certain nombre d'approximations. La solution la plus célèbre de ce problème a été fournie, pour un milieu constitué de molécules placées dans le vide, par Clausius-Mossotti,

** Si l'on place une inclusion A dans une zone où règne un champ appliqué, \vec{E} , A se polarise pour former un dipôle $\vec{p} = \alpha \vec{E}$. Si l'on y place deux inclusions A et B, le champ "vu" par A est la somme du champ appliqué et du champ créé par B, qui lui-même subit l'influence de A. On définit donc le champ local comme "le champ qui existerait à l'endroit où se trouve l'inclusion si on la retirait, avant que son entourage n'ait eu le temps de se rendre compte de sa disparition". L'introduction du champ local permet de remplacer un environnement compliqué, où interviennent les influences de toutes les inclusions, par une seule grandeur.*

en s'appuyant sur le concept de la sphère de Lorentz : l'espace est fictivement divisé en deux régions dont la frontière de séparation est une sphère de rayon, R , centrée sur le point où l'on calcule le champ local. $\vec{E}_{loc.}$ est alors la somme de trois contributions :

$$\vec{E}_{loc.} = \vec{E} + \vec{E}_{int.} + \vec{E}_{ext.} \quad (6.10)$$

avec \vec{E} : champ appliqué,
 $\vec{E}_{int.}$: champ créé par les molécules situées à l'intérieur de la sphère de Lorentz,
 $\vec{E}_{ext.}$: champ créé par les molécules situées à l'extérieur de la sphère de Lorentz.

Sachant que le champ extérieur est égal au champ de dépolérisation de la sphère,

$$\vec{E}_{ext.} = \frac{1}{\epsilon_0} (L) \vec{P} \quad (6.11)$$

avec L : tenseur de dépolérisation ($L = 1/3$ pour une sphère),
 ϵ_0 : permittivité du vide,

et que, pour une sphère,

$$\vec{E}_{int.} = 0 \quad (6.12)$$

le champ local peut alors se mettre sous la forme :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3 \epsilon_0} \quad (6.13)$$

En reportant cette relation dans l'équation (6.9), on obtient la formule établie par la formule de Clausius-Mossotti :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}} \Leftrightarrow \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad (6.14)$$

Le modèle de Maxwell-Garnett est une transposition directe du cas moléculaire développé par Clausius-Mossotti au cas macroscopique dans lequel les inclusions jouent le rôle de molécules. Il permet de déterminer la permittivité équivalente d'un mélange composé de sphères de permittivité, ϵ_2 , dispersées aléatoirement dans un milieu hôte de permittivité, ϵ_1 (figure 6.3).

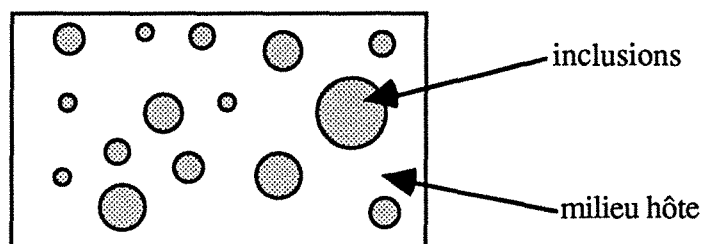


Figure 6.3 : Modèle de Maxwell-Garnett.

Sachant que pour une sphère de volume, V_0 , et de permittivité, ϵ_2 , placée dans un milieu de permittivité, ϵ_1 , la polarisabilité est donnée par :

$$\alpha = V_0 (\epsilon_2 - \epsilon_1) \frac{3 \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2 \epsilon_1} \quad (6.15)$$

on obtient, à partir des équations (6.14) et (6.15), la formule de Maxwell-Garnett pour des inclusions sphériques :

$$\epsilon = \epsilon_1 + \frac{3 \phi_2 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) \epsilon_1}{(\epsilon_2 + 2 \epsilon_1)}}{1 - \phi_2 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 + 2 \epsilon_1)}} \quad (6.16)$$

avec ϕ_2 : fraction volumique des inclusions dans le matériau ($\phi_2 = N V_0$).

Ecrire sous forme symétrique, l'équation précédente est aussi connue sous le nom de formule de Rayleigh :

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_1)}{(\epsilon + 2 \epsilon_1)} = \phi_2 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 + 2 \epsilon_1)} \quad (6.17)$$

Le modèle original de Maxwell-Garnett a été également étendu aux cas d'inclusions ellipsoïdales (Sihvola A., 1986 ; Tinga W.R., 1973). Pour cette forme d'inclusion, la polarisabilité de l'inclusion n'est plus une grandeur isotrope et la permittivité effective dépend de l'orientation des inclusions par rapport au champ incident. Le tenseur (L) qui intervient dans l'expression du champ de dépolarisation (relation 6.11), dans le cas d'ellipsoïdes alignés, se met sous la forme :

$$(L) = \begin{pmatrix} N_1 & & 0 \\ & N_2 & \\ 0 & & N_3 \end{pmatrix} \quad (6.18)$$

où N_1 , N_2 et N_3 sont les trois facteurs de dépolarisation calculés selon les axes principaux de l'ellipsoïde. Ces facteurs satisfont à la relation $N_1 + N_2 + N_3 = 1$.

Quand on possède peu ou pas de renseignements sur la répartition géométrique des inclusions dans la matrice, on suppose que celle-ci est homogène et qu'il n'existe donc pas d'orientation préférentielle. Le choix d'inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées fournit une permittivité scalaire, obtenue en moyennant les contributions sur les axes principaux des ellipsoïdes. Dans le calcul du champ local (relation 6.13), il convient alors de remplacer \vec{P} par $\langle \vec{p} \rangle$, moyenne de la polarisation sur l'angle solide.

Sachant que pour un ellipsoïde de volume, V_0 , et de permittivité, ϵ_2 , placée dans un milieu de permittivité, ϵ_1 , la polarisabilité selon la direction i des axes principaux est égale à

$$\alpha_i = V_0 (\epsilon_2 - \epsilon_1) \frac{\epsilon_1}{(\epsilon_1 + N_i (\epsilon_2 - \epsilon_1))} \quad i = 1, 2, 3 \quad (6.19)$$

et en suivant la même démarche que dans le cas des sphères, on obtient alors la formule de Maxwell-Garnett généralisée aux ellipsoïdes :

$$\epsilon = \epsilon_1 + \frac{\phi_2 \sum_{i=1}^3 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) \epsilon_1}{3 (\epsilon_1 + N_i (\epsilon_2 - \epsilon_1))}}{1 - \phi_2 \sum_{i=1}^3 \frac{N_i (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{3 (\epsilon_1 + N_i (\epsilon_2 - \epsilon_1))}} \quad (6.20)$$

Cette formule se réduit à la formule de Maxwell-Garnett pour des inclusions sphériques (relation 6.16) dans le cas $N_i=1/3$.

1.2.3 Théorie symétrique de Bruggeman

Dans son modèle, Bruggeman (1935) symétrise les rôles joués par les deux milieux : le composite est schématisé par un assemblage de sphères de tailles différentes (figure 6.4).

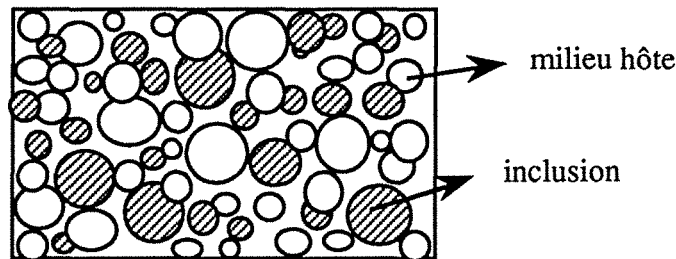


Figure 6.4 : Modèle symétrique de Bruggeman.

Pour établir la permittivité du matériau, Bruggeman introduit le concept de champ moyen. Les interactions entre inclusions sont prises en compte en supposant que chaque sphère prise individuellement est plongée dans un milieu moyen homogène de permittivité ϵ . La polarisation du système global est alors égale à la somme des polarisations de toutes les inclusions :

$$\vec{P} = (\epsilon - 1) \vec{E} = (1 - \phi_1) (\epsilon_1 - 1) \vec{E}_1 + \phi_2 (\epsilon_2 - 1) \vec{E}_2 \quad (6.21)$$

\vec{E}_1 et \vec{E}_2 étant les champs régnant respectivement dans les sphères de milieu 1 et 2, placées dans le milieu moyen. Leurs expressions sont données par les relations établies par Mie (1908) qui a calculé de façon exacte le champ électrique dans tout l'espace lorsqu'une sphère homogène est éclairée par une onde plane de longueur d'onde quelconque:

$$\vec{E}_1 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_1} \vec{E} \quad (6.22)$$

$$\vec{E}_2 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_2} \vec{E} \quad (6.23)$$

En reportant les expressions de $\bar{\epsilon}_1$ et $\bar{\epsilon}_2$ dans l'équation (6.21), on obtient alors la formule établie par Bruggeman :

$$\phi_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + 2\epsilon} + (1 - \phi_2) \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} = 0 \quad (6.24)$$

Ecrit sous la forme suivante,

$$\frac{\epsilon - \epsilon_1}{3\epsilon} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon} \phi_2 \quad (6.25)$$

on retrouve la relation établie par Böttcher (1945).

Les deux équations (6.24) et (6.25) conduisent à la résolution de la même équation du second degré 2 :

$$2\epsilon^2 + \epsilon[\epsilon_2(1 - 3\phi_2) + \epsilon_1(3\phi_2 - 2)] - \epsilon_1\epsilon_2 = 0 \quad (6.26)$$

La solution à retenir de cette équation est celle ayant un sens physique, c'est-à-dire celle pour laquelle la partie réelle de la permittivité est positive.

1.2.4 Conclusion

Les trois lois que nous venons d'exposer ne sont qu'une partie du vaste ensemble des lois de mélange qui ont été établies depuis une quarantaine d'années dans le cadre du milieu effectif. Cependant, elles sont très représentatives de celui-ci. Leur analyse comparative permet d'en dégager les caractéristiques communes et de définir les limites de validité d'application.

- symétrie des lois de mélange

Les lois de mélange peuvent se diviser en deux catégories selon qu'elles sont ou ne sont pas invariantes par inversion des phases 1 et 2 constituant le matériau. Le modèle de Maxwell-Garnett est le prototype des lois symétriques, qui partent du principe que l'un des milieu est constitué d'inclusions entourées d'un continuum de l'autre milieu. Physiquement, il correspond bien à l'idée que l'on peut se faire d'une dispersion de particules dans une matrice. Cependant, si l'on effectue le calcul de la permittivité du matériau en fonction de la fraction volumique de l'un de ses constituant, on observe, en inversant les phases, un effet d'hystérésis : les points de départ et d'arrivée sont les mêmes, mais les chemins pour y parvenir sont différents (figure 6.5). A contrario, le modèle proposé par Bruggeman est, par définition même, parfaitement symétrique par rapport à l'inversion des phases. L'importance du caractère symétrique ou non de loi apparaît lorsque l'on cherche à déterminer le seuil de percolation. Ainsi, dans le cas d'une loi symétrique, il est impossible de le définir. Ces lois ne seront donc valables que dans un domaine limité de concentration.

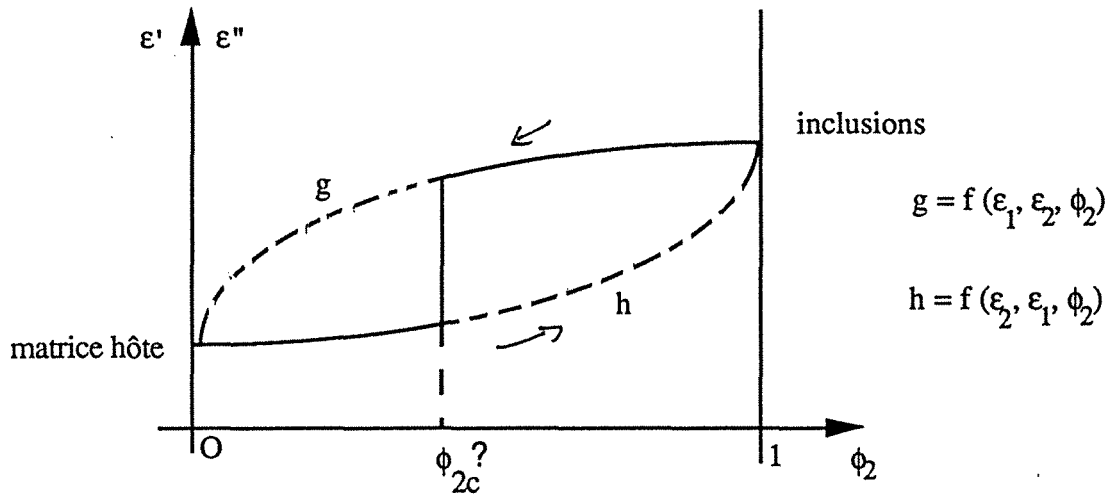


Figure 6.5 : Variations de la permittivité en fonction de la fraction volumique des inclusions pour une loi symétrique.

- prise en compte des interactions entre particules

Les modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman représentent des cas limites au niveau de la prise en compte des interactions entre particules. Elles sont négligées dans le premier cas et surestimées dans le second (Berthier S., 1993). Un certain nombre de lois ont donc été établies pour représenter des cas intermédiaires à ceux-ci. Ainsi, Sihvola (1989) propose de remplacer dans l'expression du champ local (équation 6.11) le terme, ϵ_1 , qui suppose que toutes les inclusions sont entourées d'un milieu ayant les mêmes caractéristiques que le milieu hôte (ce qui n'est vrai qu'à faibles concentrations) par, ϵ_a , qui représente la permittivité apparente "vue" par l'inclusion dans son voisinage. L'introduction de ce terme permet de rendre compte des interactions créées par toutes les inclusions présentes dans le mélange. Le champ local s'écrit alors,

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3 \epsilon_a} \quad (6.27)$$

et la formule de Maxwell-Garnett se généralise sous la forme :

$$\epsilon = \epsilon_1 + \frac{\phi_2 \cdot 3 \epsilon_a \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1 + 3 \epsilon_a}}{1 - \phi_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1 + 3 \epsilon_a}} \quad (6.28)$$

Si l'on postule, que la permittivité apparente, ϵ_a , est intermédiaire entre la permittivité de la matrice et celle du mélange, ce qui peut s'exprimer par la relation barycentrique suivante (Petiot C., 1994) :

$$a = \frac{\epsilon_a - \epsilon_1}{\epsilon - \epsilon_1} \quad (6.29)$$

on retrouve, selon la valeur de a, différentes lois classiques du milieu effectif (tableau VI.1).

a	Modèle	Expression de la permittivité
0	Maxwell-Garnett	$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{3 \phi_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \varepsilon_1}{(\varepsilon_2 + 2 \varepsilon_1)}}{1 - \phi_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 + 2 \varepsilon_1)}} \quad (6.30)$
1	Potentiel cohérent	$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{3 \phi_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \varepsilon}{3 \varepsilon + (1 - \phi_2) (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (6.31)$
2/3	Polder-VanSanten	$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{\phi_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \frac{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2 \varepsilon}}{1 - \phi_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2 \varepsilon}} \quad (6.32)$

Tableau VI.1 : Caractéristiques de différentes lois de mélanges selon la valeur du paramètre a.

Si à faibles concentrations en inclusions la prise en compte ou non des interactions a peu d'influence sur le calcul de la permittivité globale, celle-ci devient cruciale lorsque l'on s'approche du seuil de percolation où les interactions multipolaires sont alors prédominantes.

- prise en compte de la morphologie

L'analyse de l'ensemble des lois établies dans le cadre du milieu effectif montre que le seul paramètre structural introduit dans les formules est le coefficient de dépolariation des particules qui tient compte de leur forme et de leur orientation par rapport au champ électrique et pas du tout de leur état de dispersion. Ainsi, Berthier (1993) a montré que l'on peut retrouver un grand nombre des lois de mélange à partir du concept de cellule unité (le milieu effectif étant défini, un petit volume du matériau inhomogène, la cellule unité, immergé dedans ne diffuse pas l'onde). A travers cette présentation, il apparaît clairement que les lois du milieu effectif ne tiennent pas du tout en compte les paramètres morphologiques du matériau. En effet, on utilise la même cellule unité pour représenter différents cas de dispersion d'un milieu 2 dans un milieu 1 (figure 6.6)

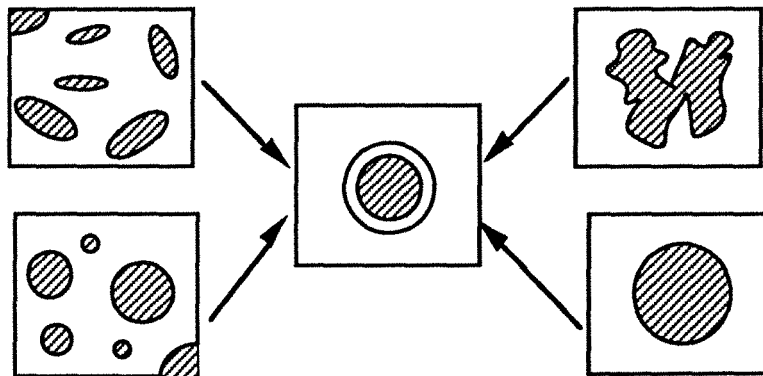


Figure 6.6 : Cellule unité représentative de différentes morphologies.

I.3 Lois de mélanges tenant compte de la morphologie

La nécessité de dépasser le concept du milieu effectif, qui ne prend pas en compte l'ensemble des paramètres morphologiques du matériau composite et ne permet pas de modéliser le phénomène de percolation a conduit les physiciens a développer de nouvelles approches. Nous allons en donner deux exemples dans les paragraphes suivants. Le premier modèle présenté intègre la théorie de la percolation et a été développé principalement par McLachlan. Il est connu sous le nom de General Effective Medium ou GEM. Le deuxième modèle présenté ici est celui proposé par Greffe. Il s'appuie sur une représentation structurée du matériau et est souvent désigné sous le terme de modèle multicouches.

I.3.1 Théorie de McLachlan

Le modèle proposé par McLachlan est un modèle de type phénoménologique s'appuyant sur les modèles de Bruggeman symétrique et asymétrique et intégrant la théorie de la percolation dont nous rappelons ici les principales caractéristiques.

I.3.1.1 *Théorie de la percolation*

Nous avons vu (§ III.2.1, chap.1) que le phénomène de percolation n'est pas limité aux seuls matériaux hétérogènes de type polymère-carbone. Ceux-ci font, en fait, partie d'un ensemble plus vaste désigné par les physiciens sous le nom de MIAM (Milieux Aléatoires Macroscopiques) pour lesquels les échelles caractéristiques du désordre sont largement supérieures aux distances interatomiques. Leurs propriétés particulières sont liées à la notion de "connectivité" définie pour l'un des constituants du milieu hétérogène et qui dépend fortement de la composition du milieu : la connectivité est à "courte distance" pour certaines valeurs de la composition, et à "grande distance" ou même à l'infini pour d'autres valeurs. Les domaines à l'intérieur desquels la connexion est réalisée sont appelés amas. C'est cette structure en amas connectés comportant éventuellement un amas infini qui donne leur originalité aux relations structure-propriétés des MIAM. La théorie qui décrit le mieux ce phénomène est la théorie de la Percolation, introduite en 1956, et dont le résultat le plus marquant est la prévision d'une composition particulière du milieu pour laquelle apparaît la connectivité à l'infini : c'est le seuil de percolation.

Notre but n'est pas de donner ici le développement complet de la théorie de la percolation. Le lecteur intéressé pourra se reporter à de nombreux ouvrages qui en font une description détaillée (Berthier S., 1993). Nous allons en présenter brièvement son principe et son application à la prévision des grandeurs macroscopiques d'un milieu hétérogène.

La théorie de la percolation permet une description statistique de l'état de connexion entre des objets dispersés de façon aléatoire. Le modèle mathématique considère un réseau régulier d'étendue infinie dans toutes les directions de l'espace et sur lequel on place au hasard

soit des sites (aux noeuds du réseau) soit des liens (entre deux noeuds) On complète le modèle en définissant une règle de connectivité entre sites (liens). La probabilité pour un noeud d'être occupé (ou pour deux noeuds voisins d'être connectés) est désignée sous le terme de p . Lorsque l'on fait croître p à partir de 0, il apparaît sur le réseau des amas de sites ou de liens connectés. Pour une valeur particulière de la concentration notée p_c , il se crée un amas d'extension infini. Le développement mathématique de la théorie permet de déterminer la distribution en taille des amas et leur taille moyenne, $S(p)$, le nombre moyen d'amas, $G(p)$, et la probabilité de percolation, $P(p)$. Les comportements de ces différentes fonctions sont sensibles aux fluctuations de connectivité qui divergent à p_c . Elles obéissent dans un domaine étroit de valeurs de p voisines de p_c à des lois de la forme $|p - p_c|^x$.

Il est possible d'étendre ces résultats à la description de l'évolution de grandeur physique macroscopique d'un milieu hétérogène (Sher H. et Zallen R., 1970). Par exemple, dans le cas de la conductivité, on obtient pour des sphères conductrices dispersées dans un milieu continu isolant la relation suivante:

$$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \left(1 - \frac{\phi_2}{\phi_{2c}} \right)^{-s} \quad (6.33)$$

avec σ_1 : conductivité de la matrice,
 ϕ_2 : fraction volumique des inclusions,
 ϕ_{2c} : fraction volumique des inclusions au seuil de percolation,
 t : exposant universel égal à deux.

L'application des résultats de la théorie de la Percolation à la structure et aux propriétés des milieux hétérogènes réels comporte plusieurs aspects. Qualitativement, la prévision fondamentale est l'existence d'un amas infini justifiant la notion de chaîne infinie de particules en contact au dessus d'une concentration critique et donc l'existence d'une transition isolant-conducteur. Un résultat supplémentaire est la présence, en-dessous et au-dessus du seuil de percolation, d'amas conducteurs de tailles finies non connectés entre eux et non connectés à l'amas infini. Quantitativement, l'adaptation des résultats du modèle théorique aux milieux réels rencontre néanmoins un certain nombre de difficultés. Si les variations de la conductivité suivent bien des lois de la forme puissance (relation (6.33)), le calcul des valeurs de la fraction volumique critique et de l'exposant t , pose un certain nombre de difficultés. Ainsi, dans la relation (6.33), le calcul de ϕ_{1c} est effectué en prenant des particules sphériques, monodisperses et sans interactions entre elles. Or, nous avons vu que le noir de carbone, qui se présente sous forme d'agrégats primaires de forme et d'anisotropie variables, possède une géométrie très particulière ce qui rend le calcul de ϕ_{1c} délicat. La seconde difficulté est liée au fait que le calcul théorique est développé sur des réseaux parfaits et suppose une distribution aléatoire des particules. Lorsque l'on élabore des matériaux, les particules sont placées dans un milieu "suspensif" possédant ses propres propriétés rhéologiques et il existe des interactions

particules-particules et particules-polymère ce qui rend improbable le mécanisme aléatoire de formation des amas. Certains auteurs (Miyasaka K. et coll., 1982) proposent de tenir compte de ce fait en intégrant dans la théorie de la Percolation des mécanismes de coagulation des particules.

I.3.1.2 Le modèle de Bruggeman asymétrique

Si l'on reprend les résultats du modèle symétrique de Bruggeman (§ I.2.3) appliqués à la conductivité d'un milieu hétérogène, on trouve la relation :

$$\phi_2 \frac{\sigma_2 - \sigma}{\sigma_2 + 2\sigma} + (1 - \phi_2) \frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma_1 - 2\sigma} = 0 \quad (6.34)$$

Bruggeman a proposé également un second modèle dit asymétrique et pour lequel le milieu est représenté comme une distribution aléatoire de sphères dispersées dans un milieu hôte (figure 6.7).

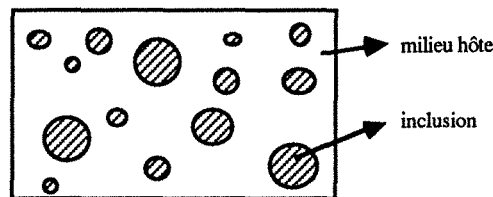


Figure 6.7 : Modèle asymétrique de Bruggeman.

Pour établir l'expression de la permittivité du matériau, Bruggeman prend comme point de départ l'équation établie par Maxwell-Garnett et étudie les variations provoquées par une augmentation $d\phi_2$ de la fraction volumique des inclusions :

$$\frac{\epsilon_2 + 2\epsilon}{\epsilon_2 - \epsilon} \frac{d\epsilon}{3\epsilon} = \frac{d\phi_2}{(1 - \phi_2)} \quad (6.35)$$

En intégrant la relation précédente :

$$\int_{\epsilon_1}^{\epsilon} \frac{\epsilon_2 + 2\epsilon'}{\epsilon_2 - \epsilon'} \frac{d\epsilon'}{3\epsilon'} = \int_0^{\phi_2} \frac{d\phi_2'}{(1 - \phi_2')} \quad (6.36)$$

on obtient la relation dite de Bruggeman symétrique pour des sphères :

$$\frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_1 - \epsilon} \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon} \right)^{1/3} = (1 - \phi_2) \quad (6.37)$$

Si l'on considère un composite formé de particules parfaitement conductrices ($\sigma_2 \rightarrow \infty$) dans une matrice isolante, les équations (6.34) et (6.37) se ramènent aux équations limites :

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{(1 - \phi_2)^3} \quad (6.38)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{(1 - 3\phi_2)} \quad (6.39)$$

1.3.1.3 La théorie du milieu effectif généralisé

Pour rendre compte du phénomène de percolation, McLachlan eut l'idée de proposer une équation, intermédiaire entre les équations limites de Bruggeman (relations (6.38) et (6.39)), et dont la forme s'apparente à celle déterminée par la théorie de la Percolation :

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{(1 - \frac{\phi_2}{\phi_{2c}})^3 V_c} \quad (6.40)$$

On retrouve bien les limites des modèles de Bruggeman asymétrique pour $V_c = 1$ et symétrique pour $V_c = 1/3$.

Ce premier modèle était restrictif car il supposait des particules parfaitement conductrices. Il a donc été ensuite étendu au cas où les deux composants présentent des conductivités finies, l'expression de la conductivité du milieu se mettant alors sous la forme :

$$\phi_2 \frac{\frac{\sigma_2}{\sigma_2^t} - \frac{\sigma}{\sigma^t}}{\frac{1}{\sigma_2^t} + A \frac{1}{\sigma^t}} + (1 - \phi_2) \frac{\frac{\sigma_1}{\sigma_1^t} - \frac{\sigma}{\sigma^t}}{\frac{1}{\sigma_1^t} + A \frac{1}{\sigma^t}} = 0 \quad (6.41)$$

avec $t = 3 V_c$ pour des particules sphériques,

$$A = \frac{1 - V_c}{V_c} \quad (6.42)$$

Le modèle a été ensuite transposé pour exprimer la permittivité d'un matériau hétérogène :

$$\phi_1 \frac{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_2^t} - \frac{\epsilon}{\epsilon^t}}{\frac{1}{\epsilon_2^t} + A \frac{1}{\epsilon^t}} + (1 - \phi_1) \frac{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_1^t} - \frac{\epsilon}{\epsilon^t}}{\frac{1}{\epsilon_1^t} + A \frac{1}{\epsilon^t}} = 0 \quad (6.43)$$

avec $A = \frac{1 - V_c}{V_c} \quad (6.44)$ et $t = \frac{V_c}{N} \quad (6.45)$

V_c : fraction volumique critique correspondant au seuil de percolation

N : facteur de dépolarisation dépendant de la forme de l'inclusion.

L'optimisation des paramètres V_c et t de cette équation permet de caractériser géométriquement les particules d'inclusion à l'aide du facteur de dépolarisation N . Ainsi :

- pour les ellipsoïdes alignés : $N = \frac{V_c}{t} \quad (6.46)$

- pour les ellipsoïdes aléatoirement orientés, le facteur de dépolarisation N est solution de l'équation suivante :

$$3N^2 + 3\left(\frac{V_c}{t} - 1\right)N + \frac{V_c}{t} = 0 \quad (6.47)$$

La GEM est donc un modèle qui intègre à travers les paramètres V_c et t la forme des inclusions, leur distribution spatiale ainsi que leur état de connexion. Les équations (6.41) et (6.43) ont déjà été utilisées avec succès pour représenter les variations de la conductivité et de la permittivité de matériaux hétérogènes. Il se pose cependant un certain nombre de problèmes pour l'utilisation prédictive de ces lois. En effet, V_c et t sont des paramètres optimisés. Dans le cas d'inclusions à géométrie simple (sphères) dispersées aléatoirement, ces valeurs sont connues mais on ne sait pas encore à l'heure actuelle les prévoir a priori pour toutes les formes de particules et pour tous les états de dispersion (particules agrégées ou non, etc...).

I.3.2 Le modèle multicouches

Devant la complexité des structures des matériaux à modéliser, la représentation biphasique inclusion-homogène-dans-hôte peut se révéler parfois insuffisante et des approches plus complexes ont été développées. Elles sont basées sur l'idée qu'il doit exister dans le mélange des zones de permittivité intermédiaires entre celle de la phase dispersée et celle de la phase continue. Ainsi à la différence des modèles précédents, dans le modèle multicouches proposé par Greffe, on considère que les inclusions ne sont pas homogènes, mais formées de plusieurs couches concentriques successives.

I.3.2.1 Géométrie du matériau

Le mélange est représenté comme une succession de couches sphériques concentriques :

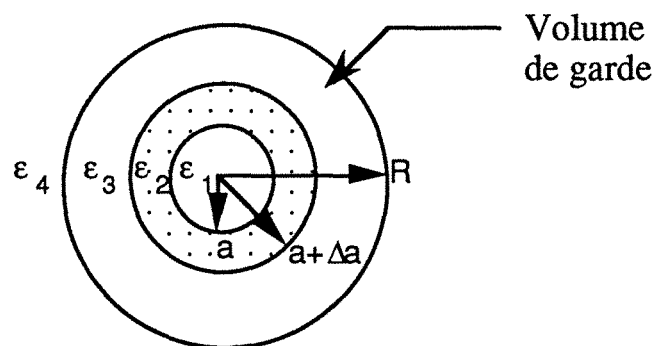


Figure 6.8 : Inclusion sphérique enrobée.

L'originalité du modèle de Greffe réside dans l'introduction du volume de garde (sphère de rayon R) délimitant une couche ayant la permittivité de l'hôte ϵ_3 . Au delà de cette couche, on suppose que la permittivité est la permittivité globale du matériau ϵ . Ce volume de garde peut se définir comme le volume de matière dans lequel est présente une seule particule. Il est évident que son rayon R diminue quand la fraction volumique d'inclusions augmente, et que les inclusions se rapprochent les unes des autres, ainsi que le montre la figure suivante :

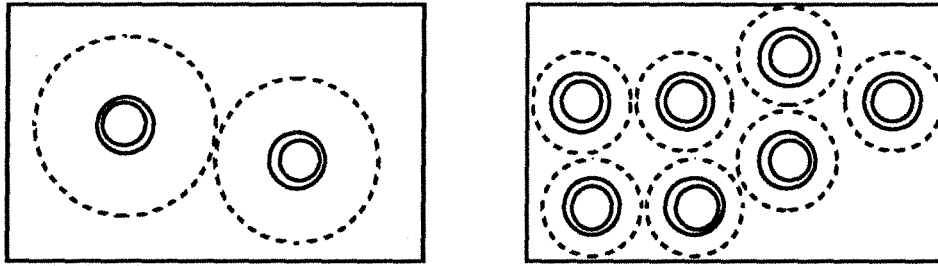


Figure 6.9 : Diminution du rayon de garde quand la fraction volumique d'inclusions augmente.

I.3.2.2 Détermination de la permittivité

Le calcul de la permittivité se fait par résolution de l'équation de Laplace (en coordonnées polaires) :

$$\Delta V = 0 \quad (6.48)$$

et en écrivant, dans la région de permittivité ϵ_i , le potentiel sous la forme :

$$V_i = \left(A_i + \frac{B_i}{r^2} \right) \cos \theta \quad (6.49)$$

En écrivant la continuité du potentiel et du déplacement électrique normal aux différentes interfaces et en identifiant l'ensemble des couches avec une sphère homogène de rayon R et de permittivité ϵ , ainsi que le montre la figure 6.10 :

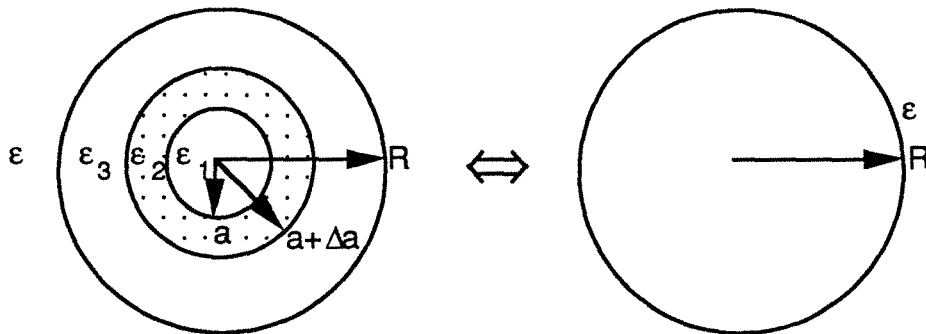


Figure 6.10 : Principe du calcul de ϵ .

On obtient des relations entre les différents termes A_i et B_i , et on aboutit finalement à l'équation :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_3}{\epsilon + 2 \epsilon_3} = \frac{\left(\frac{a + \Delta a}{R} \right)^3 (\epsilon_2 - \epsilon_3) (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) + \left(\frac{a}{R} \right)^3 (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_3 + 2 \epsilon_2)}{(\epsilon_2 + 2 \epsilon_3) (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) + 2 \left(\frac{a}{a + \Delta a} \right)^3 (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_3)} \quad (6.50)$$

Dans cette formule, la fraction volumique, ϕ , n'apparaît pas directement, la permittivité du mélange s'exprimant en fonction des différentes permittivités et des rapports adimensionnels $\Delta a/a$ et R/a . Il faut ensuite relier ϕ au rayon du volume de garde R . Cette relation ajoutée a posteriori permet de déduire plusieurs variantes du modèle correspondant à plusieurs

représentations géométriques du mélange. On peut en effet imaginer deux relations simples pour relier ϕ à R , ce qui permet de créer deux modèles :

- le modèle à couronne incluse,
- le modèle à couronne perturbée.

Modèle à couronne incluse

On considère que les inclusions sont inhomogènes et incluent volumiquement la couronne (permittivité ϵ_2 , rayon $a + \Delta a$). On parle alors de modèle à couronne incluse. En d'autres termes, la fraction volumique f englobe le coeur et la couronne de la particule, de rayon $a + \Delta a$.(figure 6.11),

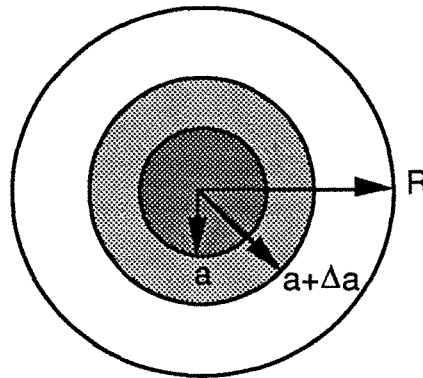


Figure 6.11 : Modèle à couronne incluse.

ce qui se traduit algébriquement par la relation :

$$\frac{R}{a} = \frac{1 + \frac{\Delta a}{a}}{\sqrt[3]{f}} \tag{6.51}$$

Modèle à couronne perturbée

On considère que les inclusions sont homogènes (permittivité ϵ_1 , rayon a) et que la couche de permittivité ϵ_2 et de rayon $a + \Delta a$ est une couche perturbée d'interface entre la matrice et l'hôte. La couronne ne fait donc pas partie volumiquement de l'inclusion, et on parle alors de modèle à couronne perturbée. En d'autres termes, la fraction volumique f n'englobe que le coeur de la particule, de rayon a . Ceci peut être illustré par la figure suivante :

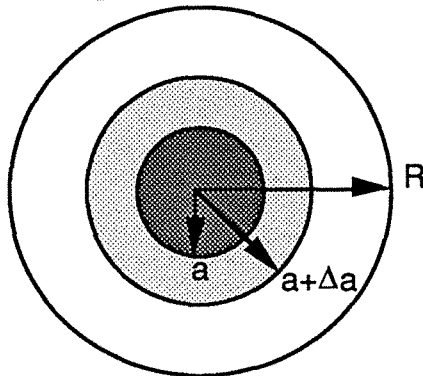


Figure 6.12 : Modèle à couronne perturbée.

et traduit algébriquement par la relation :

$$\frac{R}{a} = \frac{1}{\sqrt[3]{f}} \quad (6.52)$$

La relation (6.50) de Greffe mène à deux modèles différents selon que l'on relie R et f par la relation (6.51) ou par la relation (6.52).

Dans le premier cas, on retrouve le modèle développé par Sihvola pour lequel la fraction volumique f désigne les inclusions enrobées de rayon extérieur $a_2 = a + \Delta a$.

Le modèle à couronne perturbée peut se déduire facilement du modèle précédent. Par combinaison des équations (6.50) et (6.52), on obtient l'expression suivante pour le modèle à couronne incluse (avec des notations simplifiées) :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\varepsilon + 2 \varepsilon_3} = \frac{n \alpha}{3 \varepsilon_3} = f \frac{A + \frac{V_1}{V_2} B}{C + \frac{V_1}{V_2} D} \quad (6.53)$$

Avec les mêmes notations, l'expression du modèle à couronne perturbée est :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\varepsilon + 2 \varepsilon_3} = \frac{n \alpha}{3 \varepsilon_3} = f \frac{\frac{V_2}{V_1} A + B}{C + \frac{V_1}{V_2} D} \quad (6.54)$$

La comparaison de ces deux équations montre que le passage du modèle à couronne incluse au modèle à couronne perturbée se fait en multipliant la polarisation par le facteur :

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{a + \Delta a}{a} \right)^3 \quad (6.55)$$

I.3.2.3 *Avantage et limite du modèle à couronne perturbée*

Le modèle à couronne perturbée se déduit du modèle à couronne incluse en multipliant la polarisation par un facteur constant. Dans le cas d'inclusions très conductrices (ε_i important) dans un hôte isolant, cette multiplication permet à cette loi de mélange de fournir des valeurs élevées de la permittivité du matériau, et de rendre ainsi compte de profils percolants. Ce modèle souffre cependant d'une sévère limitation, liée à la décroissance du rayon R quand la fraction volumique augmente. En effet, dès que :

$$f > f_c = \left(\frac{a}{a + \Delta a} \right)^3 = \frac{V_1}{V_2} \quad (6.56)$$

le rayon R du volume de garde devient inférieur au rayon $a + \Delta a$ de la couronne.

L'ordre d'empilement des couches utilisé pour déduire l'équation (6.56) n'est plus respecté, et le modèle perd tout sens physique. Le modèle à couronne perturbée est donc limité à la gamme de fractions volumiques $[0, f_c]$

Gilormini (1994) a proposé une amélioration de ce modèle en introduisant la notion de modèle à paramètre n. Il modifie le modèle, en faisant varier Δa avec la fraction volumique f et en respectant les deux conditions suivantes :

(1) le modèle doit garder l'aptitude à modéliser les comportements percolants du modèle à couronne perturbée.

(2) le modèle doit respecter l'ordre d'empilement des couches, c'est-à-dire la condition :

$$a < a + \Delta a < R \quad (6.57)$$

Il obtient alors la relation suivante :

$$1 + \frac{\Delta a}{a} = \sqrt[3]{\frac{1 - (1 - f)^n}{f}} \quad (6.58)$$

où l'exposant n décrit la décroissance de la phase hôte au sein du volume de garde.

Ce nouveau modèle, nommé «modèle à paramètre n», présente l'avantage d'être valable sur toute la gamme de fractions volumiques.

1.3.2.5 Extension des modèles multicouches à géométrie sphérique aux modèles à géométrie ellipsoïdale

Les trois modèles que nous avons exposé précédemment ont été déterminés à partir d'inclusions à géométrie sphérique. Il est possible d'étendre ces modèles à des inclusions à géométrie ellipsoïdale.

Dans le cas d'inclusions à géométrie ellipsoïdale, le passage entre les modèles à couronne incluse et à couronne perturbée se fait alors en multipliant la polarisation par le facteur V_2/V_1 . Le modèle à couronne perturbée est donc basée sur l'équation de Clausius-Mossotti généralisée aux ellipsoïdes enrobés, et sur l'équation modifiée de la polarisation :

$$\frac{n \alpha_i}{\epsilon_3} = \phi \frac{\frac{V_2}{V_1} (\epsilon_2 - \epsilon_3) (\epsilon_2 + N_1^i (\epsilon_1 - \epsilon_2)) + (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_2 + N_2^i (\epsilon_3 - \epsilon_2))}{(\epsilon_3 + N_2^i (\epsilon_2 - \epsilon_3)) (\epsilon_2 + N_1^i (\epsilon_1 - \epsilon_2)) + \frac{V_1}{V_2} N_2^i (1 - N_2^i) (\epsilon_2 - \epsilon_3) (\epsilon_1 - \epsilon_2)}$$

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

II.1 Introduction

II.1.1 Objectifs

L'examen des lois de mélange établies pour déterminer la permittivité d'un matériau composite de type diélectrique-conducteur, montre qu'il existe, à l'heure actuelle, des modèles qui tiennent compte, à travers un certain nombre de paramètres, de la morphologie des matériaux. Cependant, l'utilisation prédictive de ces modèles dans le cas des polymères chargés en noir de carbone pose encore des difficultés car la structure de ces matériaux ainsi que l'influence des conditions d'élaboration sur celle-ci sont encore mal connues. La signification physique des paramètres V_c et t intervenant dans l'équation de McLachlan ou celle de la double couche dans le modèle de Greffe reste donc encore à établir si l'on veut déterminer a priori l'évolution de la permittivité de ces matériaux en fonction de la concentration en charge.

Dans l'objectif de préciser les relations existantes entre structure, propriétés et procédé d'élaboration, la démarche d'étude a été la suivante :

- étant donnée la structure complexe des noirs de carbone et la non uniformité de leur répartition spatiale au sein du polymère, nous avons choisi d'étudier dans un premier temps un matériau dont la charge présente une géométrie plus simple et une dispersion à caractère non agrégatif. L'étude de résines époxy chargées en carbosphères montre comment il est possible d'acquérir des paramètres pertinents de la morphologie du matériau, susceptibles d'être ensuite introduits dans les modèles.

- dans un deuxième temps, les matériaux à base de noir de carbone et issus des procédés d'extrusion et d'encapsulation sont examinés. La confrontation des valeurs expérimentales et théoriques de la permittivité permet de donner une première interprétation des paramètres introduits dans les modèles de McLachlan et de Greffe.

- enfin, une analyse de l'influence des conditions opératoires sur la structure des matériaux réalisés par extrusion est effectuée.

II.1.2 Principe de la modélisation

Les valeurs des différents paramètres intervenant dans chacune des lois de mélange sont obtenues, à partir des courbes expérimentales décrivant l'évolution de la permittivité diélectrique, ϵ , des matériaux en fonction de la fraction volumique de la charge, ϕ , et en recherchant la valeur minimale de la fonction χ^2 ,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\epsilon'_{cal} - \epsilon'_{mes}}{\epsilon'_{mes}} \right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_{cal} - \epsilon''_{mes}}{\epsilon''_{mes}} \right)^2 \quad (6.59)$$

qui cumule les carrés des écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées des

composantes réelles et imaginaires de la permittivité, pour les n points expérimentaux envisagés. L'optimisation est réalisée par un programme (FLEXIPLEX) basé sur la méthode du simplexe flexible.

II.2 Modélisation de la permittivité de matériaux composites chargés en carbosphères

II.2.1 Structure des matériaux

Les matériaux étudiés sont des composites constitués de carbosphères E dispersées dans une résine époxy à des taux de charge de 5, 15, 25 et 35% (fraction massique). Les carbosphères E sont des billes creuses de carbone, dont l'épaisseur relative de la couronne au coeur est de 15,4%. L'élaboration de ces composites comprend une étape de mélange des carbosphères et d'un monomère thermodurcissable, suivie par une polymérisation à chaud dans un moule. Ces matériaux présentent l'avantage de comporter une charge à caractéristiques géométriques bien définies (sphères) et qui se disperse sans former d'agglomérats.

- granulométrie des carbosphères

Des coupes de matériaux, d'une épaisseur de 0,2 μm ont été réalisées selon la méthode décrite dans la partie expérimentale (§ IV.9.2, chap.2) et observées par microscopie optique (figure 6.13).

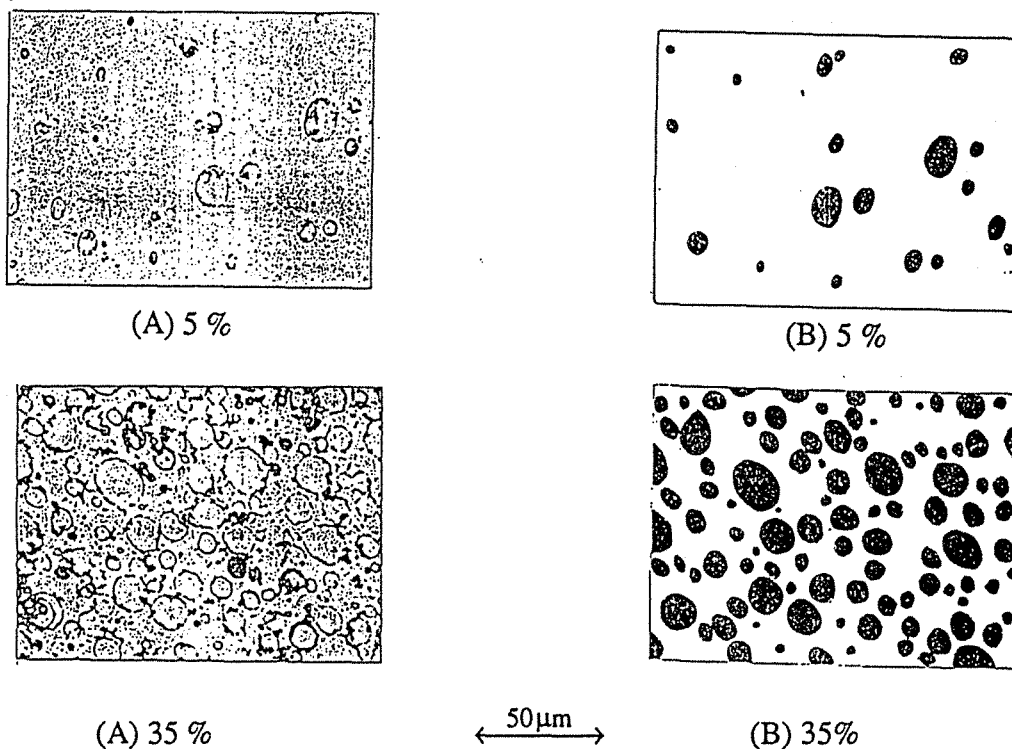


Figure 6.13 : Images de coupes de matériaux époxy-carbosphères obtenues par microscopie optique (A) et images binaires correspondantes (B). Taux de charge : 5 et 35 %.

La distribution des diamètres des sections (2D) des carbosphères est calculée par analyse d'images à partir des images binaires (§ IV.9.2, chap.2). Les distributions en nombre et en volume des diamètres des carbosphères (3D) sont alors déduites par l'algorithme de Johnson-Saltykov (§ IV.9.5, chap.2). A partir de ces dernières, on déduit le diamètre moyen des carbosphères :

- en nombre : 17 microns,
- en volume : 27 microns.

On retrouve sensiblement le même diamètre moyen en volume que par les mesures granulométriques réalisées par diffraction de rayon laser directement sur les carbosphères et qui donnent une valeur de 29,5 microns. Ce résultat permet de confirmer que dans le cas de particules sphériques, la technique que nous avons utilisée est un bon outil pour déterminer la granulométrie d'inclusions noyées dans une matrice polymère.

- dispersion

L'état de dispersion des carbosphères dans la résine époxy a été déterminée, selon la technique décrite dans la partie expérimentale (§ IV.9.6, chap.2), à partir des comparaisons des distributions radiales expérimentales obtenues sur les images de coupes des matériaux et des distributions radiales de dispersions modèles.

Pour chacune des fractions volumiques, les modèles les plus représentatifs sont :

- pour une fraction volumique de 5 % : un modèle d'amas pour lequel le nombre des particules à l'intérieur des amas est compris entre deux et trois,
- pour les fractions volumiques de 15 % à 35% : un modèle de boules dures dont le diamètre d'exclusion est de l'ordre de grandeur du diamètre moyen en nombre des carbosphères.

II.2.2 Etude du modèle GEM

- Résultats de l'optimisation des paramètres

Pour les matériaux époxy-carbosphères, le calcul des valeurs des deux paramètres du modèle GEM, t , exposant de percolation et V_c , seuil de percolation, a été réalisé par optimisation (§ II.1.2), à partir des données expérimentales suivantes :

- mesures de permittivité réalisées pour chaque fraction volumique dans la bande de fréquences 1-9 GHz,
- permittivité de la matrice polymère hôte, $\epsilon_1 = (2,9 ; 0)$,
- fractions volumiques en carbone des matériaux (tableau VI.2) calculées à partir des fractions massiques de carbosphères et des densités des carbosphères (0,7) et de la résine époxy (1,119).

Fraction massique (%)	5	15	25	35
Fraction volumique (%)	7,8	22,0	34,8	46,3

Tableau VI.2 : Fractions massiques et volumiques.

La permittivité de l'inclusion étant inconnue, elle constitue également un paramètre du modèle. Les résultats des optimisations réalisées pour trois fréquences (2,5 ; 5,8 et 7,8 GHz) sont regroupés dans le tableau VI.3.

f (GHz)	t	V_c (%)	ϵ'_i	ϵ''_i	χ^2
2,5	0,96	26,3	80,3	57,8	$25,7 \cdot 10^{-4}$
5,8	0,78	23,6	50,1	26,7	$5,2 \cdot 10^{-4}$
7,8	0,84	22,6	48,5	23,5	$3,3 \cdot 10^{-4}$

Tableau VI.3 : Optimisations des paramètres de la GEM pour trois fréquences.

L'algorithme de la GEM a également été optimisé pour 17 fréquences réparties entre 1 et 9 GHz. Les paramètres optimisés, communs aux 17 fréquences, sont :

$$t = 0,893$$

$$V_c = 24,89\%$$

On peut constater que ces valeurs sont proches des valeurs particulières du tableau VI.3.

- Conclusion

La valeur optimisée du seuil de percolation, V_c , comprise entre 23 et 26% est en accord avec celle du seuil de percolation observé expérimentalement. La valeur du facteur de dépolarisation, N, calculé à partir des paramètres t et V_c est de 0,279 ce qui correspond à des ellipsoïdes alignés pour lesquels le rapport du grand axe au petit axe, c/a, est voisin de 1,2. Ce résultat est proche de la réalité puisque les carbosphères sont des particules sphériques pour lesquelles $c/a = 1$.

L'ensemble de ces résultats montre que dans le cas de particules sphériques et qui ne forment pas d'agglomérats au sein de la matrice, le modèle GEM est un modèle prédictif puisque l'exposant de percolation t peut être déterminé a priori à partir du facteur de dépolarisation des particules.

II.2.3 Modèle multicouches

La structure des carbosphères se prête bien, a priori, à la modélisation par des sphères enrobées telles qu'elles sont définies dans le modèle proposé par Greffe. Nous avons donc réalisée l'optimisation des paramètres dans le cas d'un modèle bi-couche pour lequel l'inclusion est constituée d'un noyau central (le coeur de l'inclusion) entourée d'une couche (la couronne de l'inclusion).

- Résultats de l'optimisation des paramètres

Les paramètres optimisés pour le modèles bi-couche sont :

- la permittivité du coeur de l'inclusion, $\epsilon_1 = (\epsilon'_1, \epsilon''_1)$,
- la permittivité de la couronne de l'inclusion, $\epsilon_2 = (\epsilon'_2, \epsilon''_2)$,
- l'épaisseur relative de la couronne de l'inclusion, $\frac{\Delta a}{a}$,
- le rapport R/a pour chaque fraction volumique.

L'optimisation utilise 2 programmes distincts, ayant pour paramètres :

- ou bien ϵ_1, ϵ_2 et $\frac{\Delta a}{a}$,
- ou bien les rapports R/a.

Les 2 programmes sont utilisés successivement, jusqu'à convergence vers un optimum commun. Les résultats sont regroupés dans les tableaux VI.4 et VI.5.

f (GHz)	ϵ'_1	ϵ''_1	ϵ'_2	ϵ''_2	$\frac{\Delta a}{a}$ (%)	χ^2
2,5	17,5	11,9	47,7	48,9	20,9	$0,96 \cdot 10^{-2}$
5,8	7,5	8,1	76,6	41	13,2	$1,58 \cdot 10^{-2}$
7,8	3,3	11,7	99,7	41,5	13,0	$1,68 \cdot 10^{-2}$

Tableau VI.4 : Optimisations des paramètres du modèle double couche sphérique.

	5%	15%	35%
2,5 GHz	2,804	1,517	1,235
5,8 GHz	2,740	1,419	1,164
7,8 GHz	2,544	1,430	1,186

Tableau VI.5 : Optimisations des valeur du rapport R/a.

- Interprétation des paramètres

Dans les calculs précédents, la valeur du rapport, R/a, a été optimisé. Il est intéressant de savoir si les valeurs de R/a ne peuvent pas être déterminées a priori à partir de l'analyse des images de coupes de matériaux. Un estimateur du rapport R/a peut être obtenu à partir du diamètre moyen des particules et de la distance moyenne au plus proche voisin, ainsi que le montre le schéma de la figure 6.14.

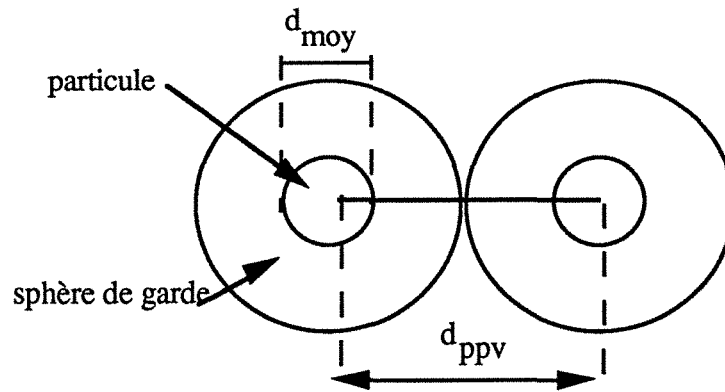


Figure 6.14 : Estimation du rapport R/a.

Cette figure montre clairement que :

$$\frac{R}{a} = \frac{d_{\text{moy}}}{d_{\text{ppv}}} \quad (6.60)$$

avec d_{moy} : diamètre moyen des carbosphères,

d_{ppv} : distance entre deux carbosphères voisines, de barycentre à barycentre.

L'analyse d'images permet de déterminer la distribution des plus proches voisins des carbosphères pour chaque fraction volumique (§ IV.9.6, chap.2). A partir de cette distribution, on peut calculer la moyenne de la distance au plus proche voisin. Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.6.

Fraction massique (%)	5	15	25	35
d_{ppv} (μm)	44	34	31	27
R/a	1,63	1,27	1,14	1,00

Tableau VI.6 : Distance moyenne au plus proche voisin et estimation du rapport R/a.

- Conclusion

L'optimisation menée a libéré tous les paramètres possibles du modèle ce qui aboutit à une bonne adéquation des courbes expérimentales et théoriques. La valeur optimisée de Δ/a est proche de la valeur réelle (15,4%) ce qui valide la représentation des inclusions par deux sphères concentriques. Cependant, la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des paramètres du modèle montre que :

- la permittivité optimisée du coeur des carbosphères ϵ_1 est différente de la permittivité de l'air (1 ; 0) qui devrait le constituer puisque les carbosphères sont creuses,
- les valeurs optimisées des rapports R/a (tableau VI.5) sont assez éloignées des estimations obtenues par analyse d'images (tableau VI.6).

II.2.4 Conclusion

L'étude des matériaux chargés en carbosphères nous a permis de montrer que dans le

cas d'inclusions sphériques bien dispersées, l'analyse d'image permet de déterminer avec une bonne précision, à partir des coupes bidimensionnelles, la granulométrie réelle des charges. Cependant, il est plus difficile d'estimer de cette manière les paramètres utiles pour la modélisation comme le rayon de la sphère de garde car se pose alors le problème de leur estimation en volume à partir des mesures réalisées en surface.

II.3 Modélisation de la permittivité de matériaux composites chargés en noir de carbone

II.3.1 Structure des matériaux

Avant d'aborder la modélisation des propriétés, nous allons tout d'abord rappeler les caractéristiques de la structure des matériaux obtenus selon les deux procédés d'extrusion et d'encapsulation.

Matériaux issus de l'extrusion

Les matériaux obtenus par extrusion présentent tous une structure hétérogène du même type. Au sein de la matrice polymère, on trouve le noir de carbone soit

- dans des ensembles compacts ou agglomérats de quelques microns de diamètre regroupant un grand nombre d'agrégats. Ces agglomérats sont de forme sensiblement sphérique et bien dispersés dans la matrice.
- soit dans des zones où les agrégats sont présents à l'état isolé ou associés en très petits amas.

Il faut également rappeler que le plastifiant (polybutadiène) ajouté au polystyrène crée dans la matrice des inclusions de quelques microns de diamètre dans lesquelles on ne retrouve pas de noir de carbone.

Matériaux issus de l'encapsulation

Dans le cas du procédé d'encapsulation et dans les conditions d'observation de l'étude, on constate que le matériau présente une structure biphasique : le noir de carbone se trouve uniquement sous forme d'agglomérats dispersés de façon aléatoire dans la matrice.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux de Carmona et coll. (1994) et de Guillot (1992) qui ont étudié des matériaux composites constitués d'un polymère thermodurcissable et de particules de noir de carbone. Les deux équipes ont également constaté la coexistence, au sein de la matrice, d'agglomérats et d'agrégats isolés de noir de carbone.

Carmona et coll. qui ont étudié plus particulièrement l'influence, sur la mésostructure finale des matériaux, des conditions de mélange de noir de carbone et du monomère avant polymérisation observent que lorsque le mélange est réalisé uniquement par agitation mécanique, il n'y a pas d'agrégats isolés de noir de carbone mais uniquement des agglomérats. En revanche, l'utilisation de la sonication permet de disperser en partie ces agglomérats et donc de retrouver des agrégats isolés au sein de la matrice polymère.

II.3.2 Mise en évidence des limites de validité des modèles du milieu effectif à la modélisation des matériaux chargé en noir de carbone

Les permittivités des matériaux élaborés par extrusion et encapsulation ont été déterminées par mesure en espace libre selon la technique décrite dans la partie expérimentale (§ V.6.2, chap. 2). La modélisation des courbes expérimentales d'évolution de la permittivité globale des matériaux en fonction de la fraction volumique en noir de carbone a été réalisée en utilisant trois lois de mélange basées sur le concept du milieu effectif : la loi de Looyenga, de Wiener et de Maxwell-Garnett. Les résultats sont représentés dans les figures 6.15 à 6.17.

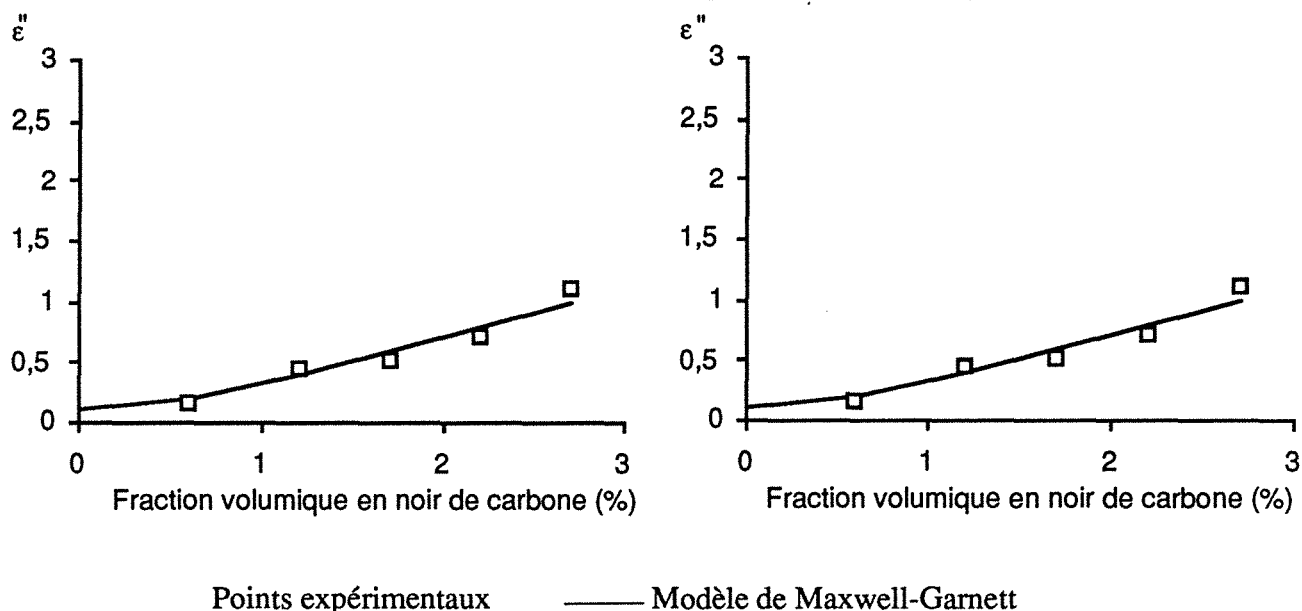


Figure 6.15 : Modélisation des parties réelle (A) et imaginaire (B) de la permittivité de matériaux réalisés par encapsulation en fonction de la fraction volumique en noir de carbone Printex XE2.

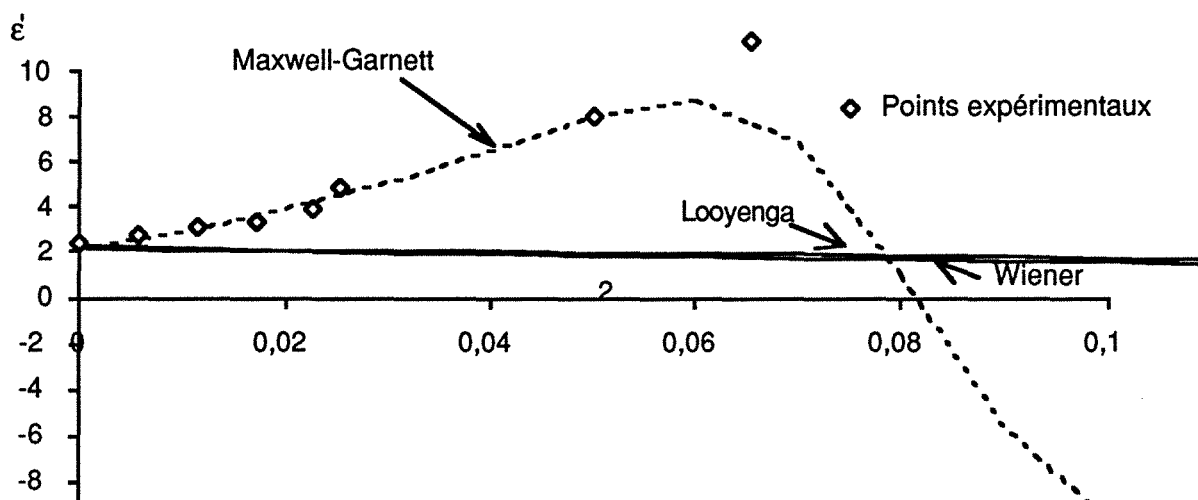


Figure 6.16 : Modélisation de la partie réelle de la permittivité de matériaux réalisés par extrusion en fonction de la fraction volumique en noir de carbone Printex XE2.

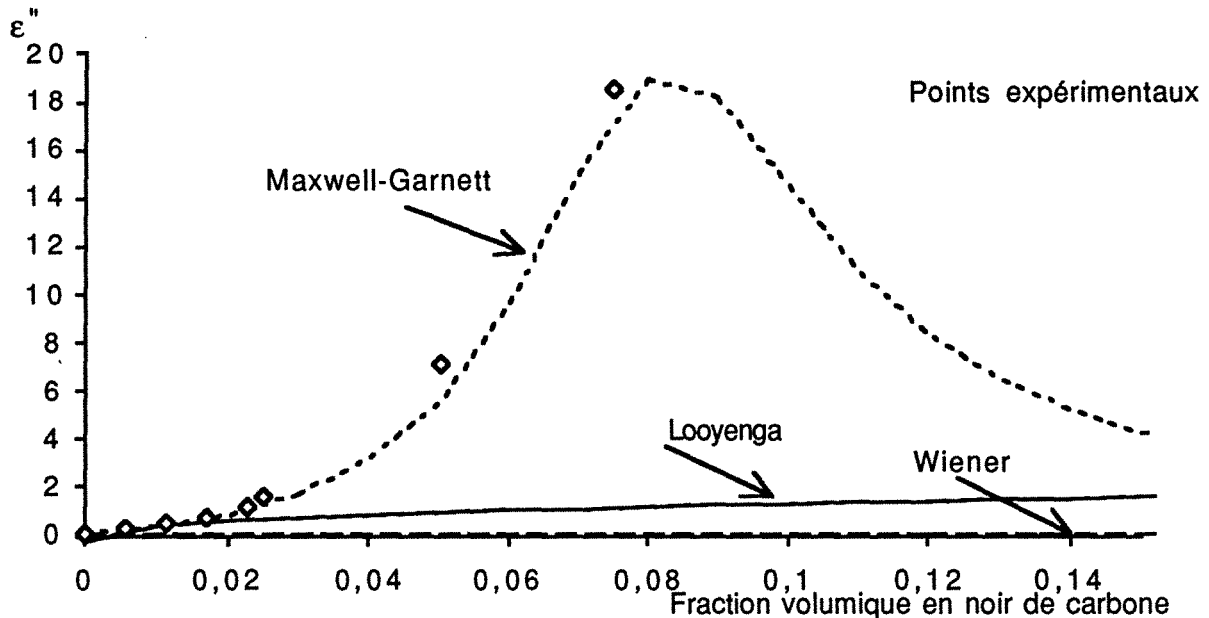


Figure 6.17 : Modélisation de la partie imaginaire de la permittivité de matériaux réalisés par extrusion en fonction de la fraction volumique en noir de carbone Printex XE2.

On constate que dans le cas des matériaux réalisés par encapsulation, la loi de Maxwell-Garnett permet une bonne modélisation de la permittivité tant au niveau de la partie réelle que de la partie imaginaire (figure 6.17). Les matériaux étudiés présentant une faible fraction volumique en noir de carbone (jusqu'à 2,7 %), on se trouve bien dans le domaine de validité du modèle de Maxwell-Garnett qui s'applique à des matériaux pour lesquels les inclusions présentent peu d'interactions entre-elles car très diluées dans la matrice.

Par contre, les matériaux élaborés par extrusion pour lesquels la gamme de fractions volumiques en noir de carbone étudiée est plus étendue présentent un seuil de percolation pour un taux de charge d'environ 7 %. Aucun des modèles du milieu effectif ne permet une bonne représentation des permittivités expérimentales; Les modèles de Looyenga et de Wiener donnent des valeurs trop faibles des permittivités lorsque l'on dépasse le seuil de percolation. Pour le modèle de Maxwell-Garnett, on obtient des valeurs négatives des parties réelle et imaginaire des permittivités pour des fractions volumiques supérieures au seuil de percolation ce qui n'a pas de sens physique.

Il résulte de cette première confrontation des résultats théoriques et expérimentaux concernant la permittivité, que pour modéliser le phénomène de percolation observé pour les matériaux élaborés par extrusion, il est indispensable d'utiliser des modèles qui prennent en compte la structure du matériau comme les modèle GEM ou multicouches. L'étude de ces deux modèles est développée dans les paragraphes suivants.

II.3.3 Etude du modèle GEM

L'objectif poursuivi ici est de montrer l'influence de l'état de dispersion du noir de carbone sur les deux paramètres t , exposant de percolation et V_c , seuil de percolation, introduits dans le modèle GEM pour représenter la morphologie du matériau. L'étude a été menée sur les matériaux élaborés par extrusion à partir de quatre noir de carbone différents et deux matrices polymères (tableau VI.7). Les conditions opératoires d'extrusion sont identiques pour tous les matériaux. Leur influence de celles-ci sur la permittivité fait l'objet d'une autre partie (§ II.3.5).

Matrice polymère	Noir de carbone	Fraction volumique
Polystyrène	Printex XE2	0,57 ; 1,14 ; 1,7 ; 2,5 ; 2,81 et 7,5 %
	Printex L	2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 %
	Printex L6	2,5 ; 7,5 %
	Cancarb N990	2,5 ; 7,5 %
Polyéthylène	Printex XE2	0,57 ; 1,14 ; 1,7 ; 2,5 et 2,81%

Tableau VI.7 : Caractéristiques des matériaux réalisés par extrusion.

Conditions opératoires d'extrusion : $D = 8$ kg/h ; $N = 75$ trs/mn.

II.3.3.1 Influence du noir de carbone

La modélisation de la permittivité a été réalisée pour tous les matériaux à une matrice polystyrène. Les résultats de l'optimisation pour les paramètres V_c et t sont portés dans les tableaux VI.8 à VI.10. La comparaison des courbes expérimentales et théoriques de la permittivité en fonction de la fraction volumique en noir de carbone est illustrée par la figure 6.18. Comme dans l'étude des lois de mélange du milieu effectif, la permittivité du noir de carbone est également un paramètre du modèle.

f(GHz)	t	A	ϵ'_i	ϵ''_i	v_c (%)	N	χ^2
10	1,77	27,4	0,86	3966	3,2	0,018	0,170
14	1,01	23,0	1,01	3240	4,15	0,041	0,214
18	1,59	35,1	1,6	712	2,75	0,017	0,527

Tableau VI.8 : Optimisation des paramètres de la GEM pour les matériaux constitués de noir de carbone Printex XE2 dispersé dans une matrice polystyrène.

f(GHz)	t	A	ϵ'_i	ϵ''_i	v_c (%)	N	χ^2
10	0,62	17,1	32	43	5,5	0,089	0,065
14	2,66	17,8	<20	860	5,3	0,020	0,005
18	0,65	19,8	36	25	4,8	0,074	0,005

Tableau VI.9 : Optimisation des paramètres de la GEM pour les matériaux constitués de noir de carbone Printex L dispersé dans une matrice polystyrène.

f(GHz)	t	A	ϵ'_i	ϵ''_i	v_c (%)	N	χ^2
10	0,73	12,45	3,66	64,84	7,43	0,101	0,270
14	3,43	109,9	1,70	1065	0,9	0,026	0,325
18	2,21	7,88	1,56	1073	11,26	0,051	0,487

Tableau VI.8 : Optimisation des paramètres de la GEM pour les matériaux constitués de noir de carbone Printex L6 dispersé dans une matrice polystyrène.

f(GHz)	t	A	ϵ'_i	ϵ''_i	v_c (%)	N	χ^2
10	17,07	0,4	0,72	450	1,9	0,001	0,365
14	2,31	136,4	41,45	16,2	0,7	0,003	0,237
18	10,54	20,2	34,89	23,8	2,8	0,002	0,125

Tableau VI.9 : Optimisation des paramètres de la GEM pour les matériaux constitués de noir de carbone Cancarb N990 dispersé dans une matrice polystyrène.

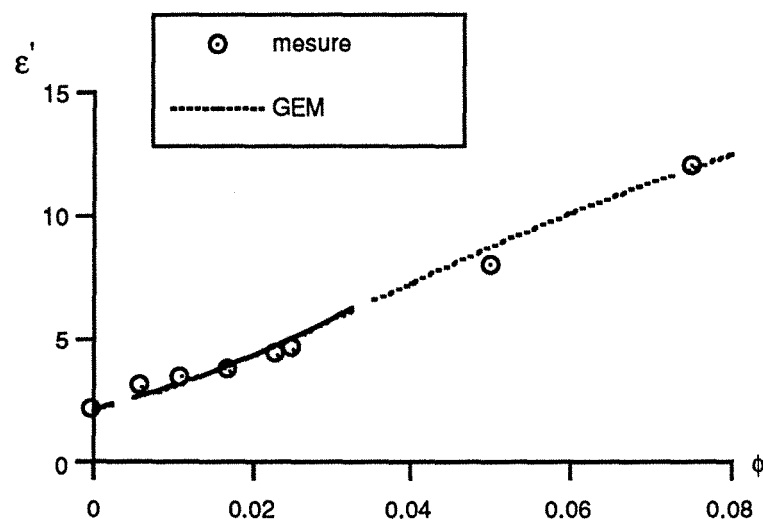


Figure 6.18 : Comparaison des parties réelles des permittivités expérimentales et théoriques (modèle GEM) pour les matériaux à base de noir de carbone Printex XE2.

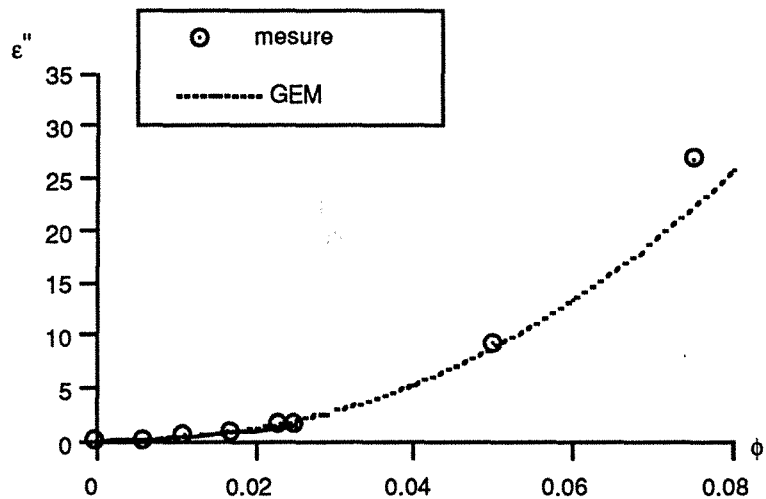


Figure 6.19 : Comparaison des parties imaginaires des permittivités expérimentales et théoriques (modèle GEM) pour les matériaux à base de noir de carbone XE2.

L'optimisation réalisée pour les deux noirs de carbone, Printex L6 et Cancarb N990, ne donne pas de résultats exploitables, le nombre de fractions volumiques étudiées étant trop réduit.

L'optimisation pour les noirs de carbone Printex XE2 et Printex L portant sur des sept points expérimentaux, donne de bons résultats. La comparaison des valeurs optimisées et expérimentales des paramètres du modèle de la GEM, fournit plusieurs résultats intéressants :

- contrairement aux modèles du milieu effectif, le modèle de la GEM permet de rendre compte de la percolation (figures 6.18 et 6.19) et les valeurs calculées du seuil de percolation, V_c , comprises entre 3,3 et 4,1%, dans le cas du noir de carbone Printex XE2, sont cohérentes avec la valeur expérimentale observée (percolation comprise entre 2,5 et 5%).
- pour les deux noir de carbone Printex XE2 et Printex L, les valeurs optimisées de la permittivité du noir de carbone indiquent des inclusions très conductrices (fortes valeurs de ϵ'') ce qui est effectivement le cas. Le très fort écart entre les parties réelles et imaginaires de la permittivité correspond bien également à la caractéristique diélectrique du noir de carbone qui est considéré comme un semi-métal pour lequel la permittivité est un imaginaire pur.
- pour les deux noir de carbone Printex XE2 et Printex L, la valeur calculée du facteur de dépolarisation, N , indique des formes géométriques des inclusions très éloignées de la sphère. Cependant, il est impossible de savoir si cette valeur est représentative de la forme des agrégats isolés ou des agglomérats d'agrégats de noir de carbone puisque ces deux entités coexistent dans la matrice.

II.3.3.2 Influence de la matrice polymère

A titre comparatif, la modélisation des paramètres du modèle GEM a été réalisée pour des matériaux réalisés dans les mêmes conditions opératoires, avec le même noir de carbone (Printex XE2) mais avec deux matrices différentes. Les résultats pour les matériaux à base de polystyrène, d'une part, et de polyéthylène, d'autre part, sont donnés respectivement dans les tableaux VI.8 et VI.10.

f(GHz)	t	A	ϵ'_i	ϵ''_i	v_c (%)	N	χ^2
10	1,92	17,25	2,16	4158	5,48	0,028	0,196
14	1,23	17,65	0,55	4095	5,36	0,044	0,281
18	0,99	18,56	1,29	4385	5,11	0,052	0,205

Tableau VI.10 : Optimisation des paramètres de la GEM pour les matériaux constitués de noir de carbone Printex XE2 dispersé dans une matrice polyéthylène.

Les fractions volumiques expérimentales de noir de carbone dans le polyéthylène ne dépassant pas 2,8 %, il n'est pas possible dans ces conditions d'établir de comparaison concernant les seuils de percolation. Cependant ces résultats donnent des renseignements sur l'influence de la matrice polymère sur la structure des matériaux. A fréquence égale, les valeurs optimisées de la permittivité et du facteur de dépolarisation des inclusions sont différents pour selon que le noir de carbone est dans une matrice polystyrène ou une matrice polyéthylène ce qui indique un état de dispersion différent. Ce résultat montre bien que les interactions qui s'établissent entre le polymère et le noir de carbone au moment de l'élaboration ont une influence sur la qualité de leur mélange.

II.3.4 Etude du modèle multicouches

L'objectif poursuivi est de montrer si la structure des inclusions telle qu'elle est définie dans le modèle multicouches permet une bonne représentation de la structure réelle des noirs de carbone étudiés. L'optimisation des paramètres du modèle multicouches a été menée sur les matériaux, élaborés par extrusion, et constitués de noir de carbone, Printex XE2, dispersé à différents fractions volumiques dans du polystyrène (tableau VI.7). Trois modèles de la structure représentative de l'inclusion ont été testés :

- le modèle à couronne incluse
- le modèle à couronne perturbée
- le modèle à paramètre n

dans le cas d'inclusions à géométries sphériques, d'une part, et ellipsoïdales, d'autre part. Les

variables optimisées sont les permittivités du coeur des inclusions, ϵ_1 , et de leur couronne, ϵ_2 , ainsi que les paramètres $\Delta a/a$ et n .

- inclusions à géométrie sphérique

Les résultats des optimisations pour des inclusions à géométrie sphérique sont regroupés dans le tableau VI.11, et illustrés par les figures 6.20 et 6.21.

	ϵ'_1	ϵ''_1	ϵ'_2	ϵ''_2	$\Delta a/a$	n	χ^2
Couronne incluse	22,6	26	0,01	4,08	1	-	7,80
Couronne perturbée	5,6	19,9	4,1	17,5	1,36	-	1,08
Paramètre n	0,001	5,5	0,001	26	-	19,8	0,72

Tableau VI.11 : Optimisation des paramètres des modèles à inclusions sphériques.

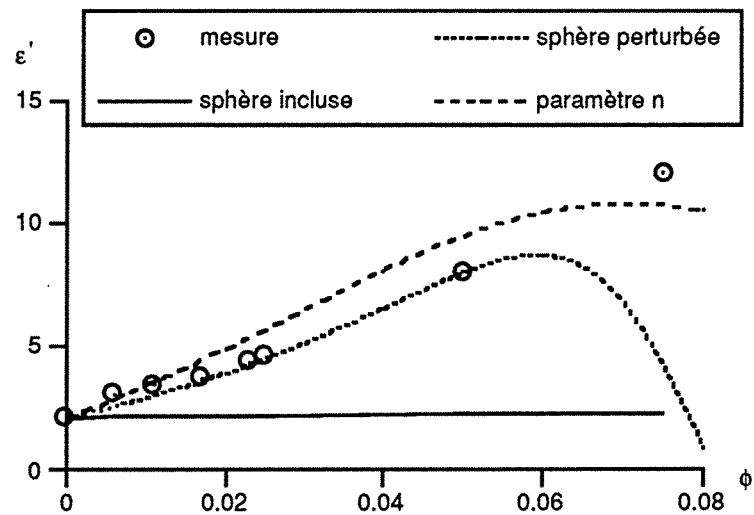


Figure 6.20 : Optimisation des parties réelles des permittivités par les modèles à inclusions sphériques.

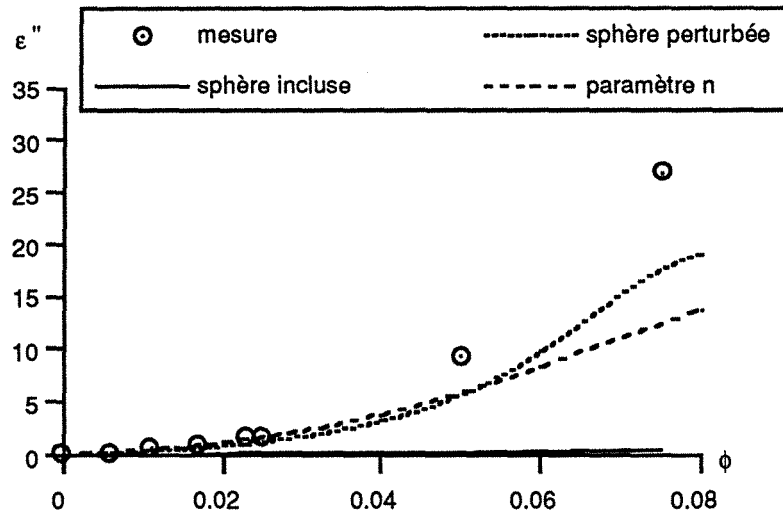


Figure 6.21 : Optimisation des parties imaginaires des permittivités par les modèles à inclusions sphériques.

L'analyse des résultats pour chaque modèle montre que :

- le modèle à couronne incluse ne permet pas la modélisation du phénomène de percolation : la permittivité optimisée du matériau est sensiblement égale à celle de la matrice hôte, quelle que soit la fraction volumique.
- dans un domaine restreint de fractions volumiques, le modèle à couronne perturbée modélise bien les évolutions de ϵ' et ϵ'' . Cependant, à partir d'une certaine fraction volumique, le profil calculé de ϵ' cesse d'être croissant, et donne rapidement des valeurs négatives ce qui n'a pas de sens physique. La figure 6.20 montre bien le domaine limité dans lequel le modèle est valable. D'autre part, la valeur optimisée de $\Delta a/a$ est telle que le point expérimental de fraction volumique maximale ϕ_{\max} (7,5% pour les matériaux considérés) coïncide avec la fraction critique $\phi_c = V_1/V_2 = 7,6\%$. Ceci amène deux critiques
 - les résultats du modèle dépendent des données expérimentales et plus précisément de ϕ_{\max} ,
 - le modèle est incapable de modéliser la permittivité au-delà de ϕ_{\max} .
- le modèle à paramètre n est valable sur toute la gamme de fractions volumiques. La valeur optimisée de n est élevée (proche de 20), ce qui fournit une partition du volume de garde proche de celle réalisée par le modèle précédent. Néanmoins, ce modèle ne représente pas de façon satisfaisante la croissance de ϵ'' , les valeurs calculées étant inférieures à celles du modèle à couronne perturbée.

Aucun des modèles à inclusions sphériques n'est donc satisfaisant pour modéliser la percolation observée.

- inclusions à géométrie ellipsoïdales

Les résultats des optimisations sont regroupés dans le tableau VI.12, et illustrés par les figures 6.22 et 6.23.

	ϵ'_1	ϵ''_1	ϵ'_2	ϵ''_2	$\Delta a/a$	c/a	χ^2
Couronne incluse	93	50	10	10	0,004	50	2,49
Couronne perturbée	0,001	1,9	5,5	33,8	2,39	8,9	0,37

Tableau VI.12 : Optimisation des paramètres des modèles à inclusions ellipsoïdales.

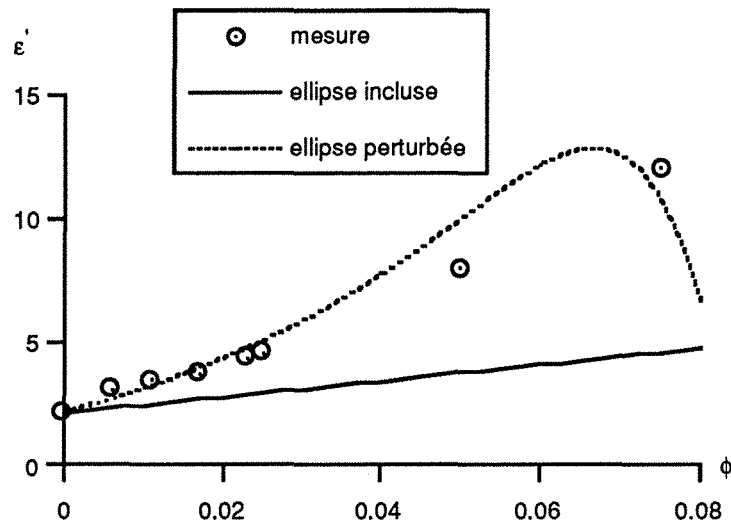


Figure 6.22 : Optimisation des parties réelles des permittivités par les modèles à inclusions ellipsoïdales.

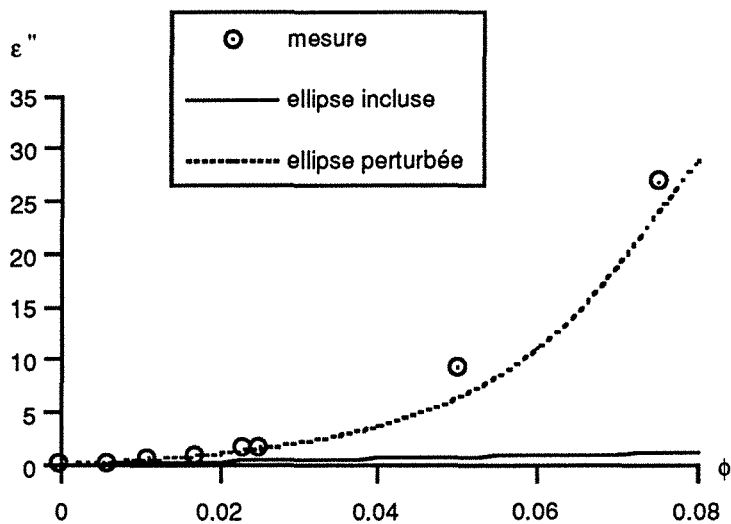


Figure 6.23 : Optimisation des parties imaginaires des permittivités par les modèles à inclusions ellipsoïdales.

L'observation des courbes 6.22 et 6.23 montre que :

- comme dans le cas sphérique, le modèle à couronne incluse ne permet pas de rendre compte de la percolation.
- le modèle à couronne perturbée présente les mêmes caractéristiques que dans le cas sphérique :
 - domaine restreint de validité (figure 6.24 et 6.25) : la prise en compte de la géométrie des inclusions par le facteur c/a permet de mieux rendre compte du profil croissant de ϵ'' ,
 - valeurs négatives de ϵ' au delà de $\phi_c = V_1/V_2 = 8,6\%$,
 - dépendance des optimisations sur ϕ_{max} .

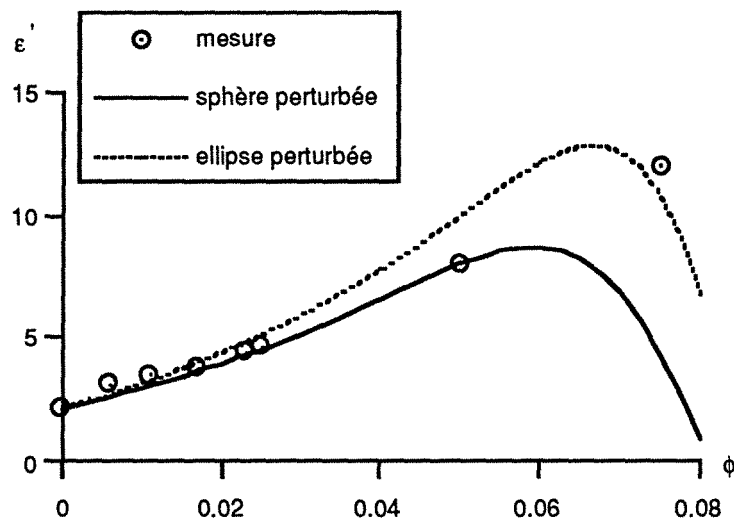


Figure 6.24 : Comparaison des parties réelles des permittivités des modèles à inclusions sphériques et ellipsoïdales.

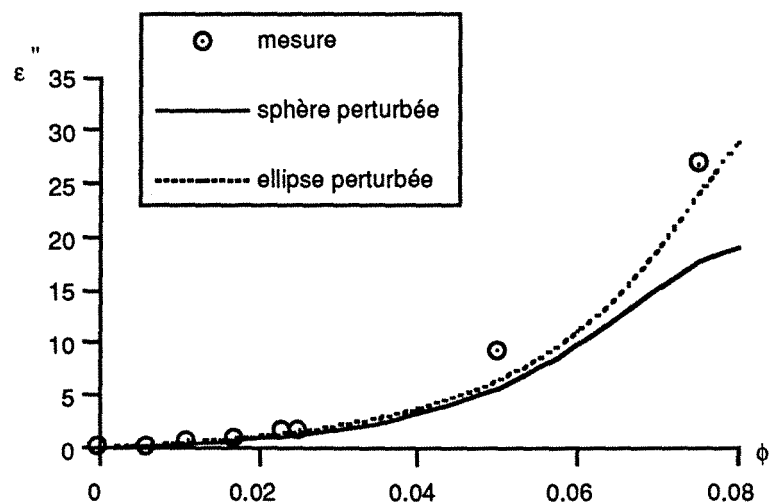


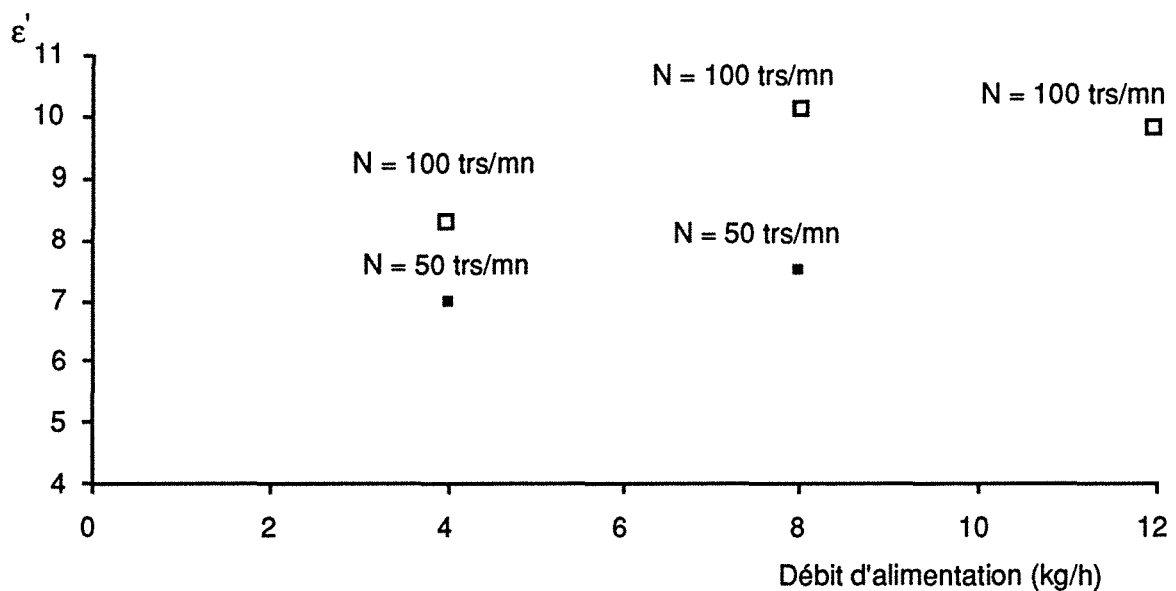
Figure 6.25 : Comparaison des parties imaginaires des permittivités des modèles à inclusions sphériques et ellipsoïdales.

Aucun modèle multicouches n'est donc satisfaisant :

- le concept de couronne incluse ne modélise pas la percolation,
- le concept de couronne perturbée est limité théoriquement et dépendant des données expérimentales,
- la correction du modèle précédent par le modèle à paramètre n ne donne pas de résultats satisfaisants.

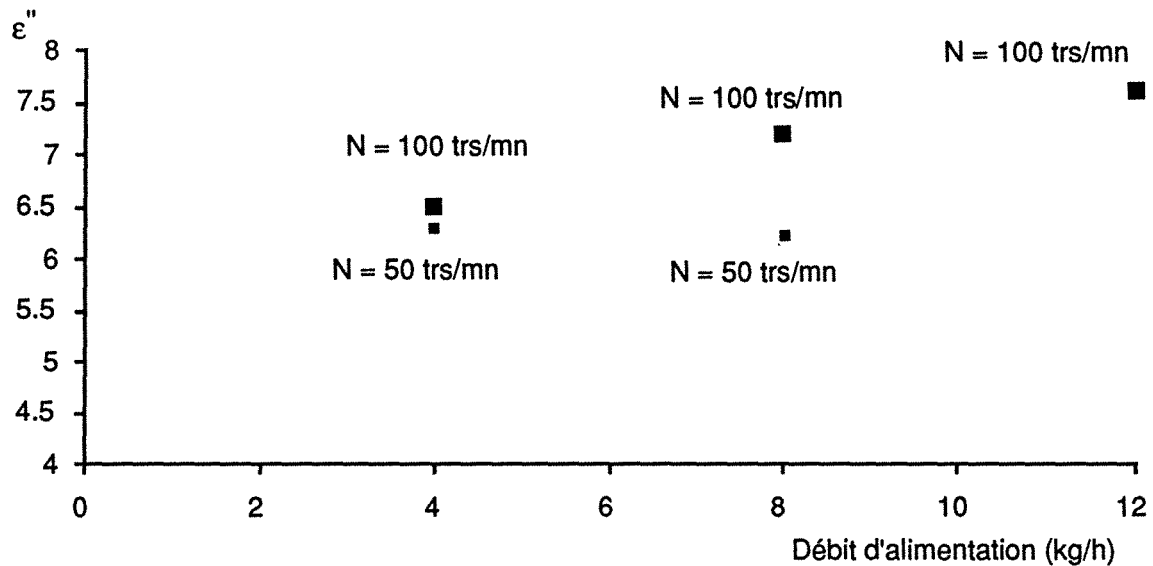
II.3.5 Influence des conditions opératoires du procédé sur la permittivité

Dans le chapitre consacré à l'étude du mélange des particules de noir de carbone et du polymère fondu en cours d'extrusion (chapitre 4), nous avons constaté que la taille des agglomérats présents au sein de la matrice dépend des conditions opératoires d'extrusion. Pour observer si ce changement de structure des matériaux a une influence sur leur réponse électromagnétique, la permittivité des matériaux élaborés à partir du même noir de carbone Printex XE2 à une fraction volumique de 5 %, mais dans des conditions opératoires d'extrusion différentes (tableau IV.1, chap.4), a été mesurée (figures 6.26 et 6.27).



N : vitesse de rotation de la vis

Figure 6.26 : Partie réelle de la permittivité de matériaux à base de noir de carbone Printex XE2 élaborés dans différentes conditions opératoires d'extrusion.



N : vitesse de rotation de la vis

Figure 6.27 : Partie imaginaire de la permittivité de matériaux à base de noir de carbone Printex XE2 élaborés dans différentes conditions opératoires d'extrusion.

Globalement, on observe une augmentation de la permittivité, tant au niveau de la partie réelle qu'imaginaire, avec le débit d'alimentation du polymère et la vitesse de rotation de la vis d'extrusion. Si l'on se réfère aux résultats du chapitre 4 concernant la taille des agglomérats de noir de carbone en fonction des conditions opératoires d'extrusion (figure 4.22, chapitre 4), on constate que l'augmentation de la permittivité des matériaux est liée à l'augmentation de la taille des agglomérats présents au sein de la matrice polymère. Cependant, il est difficile de tirer de ces résultats une conclusion générale sur les relations structure-propriétés des matériaux. En effet, la permittivité dépend de la structure globale du matériau, or dans le cas présent on ne connaît pas l'état de dispersion des agrégats isolés de noir de carbone. Il serait nécessaire de compléter cette étude par une analyse plus fine de la structure des matériaux qui caractérise non seulement la répartition spatiale des agglomérats dans le polymère mais aussi celle des agrégats isolés.

III Conclusion

La difficulté de la modélisation de la permittivité des matériaux chargés en noir de carbone réside dans la complexité de leur structure due :

- d'une part, à la coexistence, au sein de la matrice, d'agglomérats et d'agrégats isolé de noir de carbone,
- et, d'autre part, à la géométrie particulière des agrégats qui sont définis comme des objets à caractère fractal.

L'étude des différentes lois de mélange a permis de mettre en évidence les limites des modèles reposant sur le concept de milieu effectif. Ceux-ci ne peuvent être appliqués en toute rigueur que pour des concentrations en inclusions très éloignées de la concentration critique de percolation. Deux modèles, qui intègrent la morphologie du matériau, ont donc été analysés :

- le modèle multicouches pour lequel les inclusions sont modélisées par des sphères ou des inclusions enrobées,
- le modèle du Milieu Effectif Généralisé qui repose sur une approche phénoménologique.

Les résultats de la modélisation de la permittivité de différents polymères chargés ont montré que :

- le modèle multicouches est adéquat pour des inclusions à géométrie bien identifiée, telles que des carbosphères. En revanche, il ne permet pas de décrire correctement l'évolution de la permittivité avec la concentration en charge pour des particules telles que le noir de carbone et cela quelle que soit la structure choisie pour représenter les inclusions.

- le modèle GEM réalise une bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et théoriques de la permittivité et permet la modélisation du phénomène de percolation. Cependant, la signification physique des paramètres du modèle n'est pas complètement établie. Le calcul du facteur de dépolarisation indique que les inclusions ont une géométrie très éloignée de celle d'une sphère, mais il n'a pas été déterminé si ce facteur caractérise les agglomérats de noir de carbone ou les agrégats isolés.



**Conclusion générale
&
Perspectives**

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This includes not only sales and purchases but also any other financial activities that may occur over the course of the business.

2. It is essential to ensure that all records are kept in a secure and accessible location. This can be achieved through the use of a reliable accounting system or software.

3. Regularly reviewing and reconciling the records is also crucial to ensure their accuracy and to identify any potential discrepancies or errors.

Accounting and Financial Reporting

4. The second part of the document focuses on the importance of accurate financial reporting. This involves providing a clear and concise overview of the company's financial performance over a specific period.

5. Key financial statements that should be prepared include the Income Statement, Balance Sheet, and Cash Flow Statement. Each of these statements provides valuable insights into different aspects of the company's financial health.

6. It is important to ensure that all financial reports are prepared in accordance with the relevant accounting standards and regulations. This helps to ensure the reliability and comparability of the information presented.

Financial Management and Planning

7. The third part of the document discusses the importance of effective financial management and planning. This involves setting clear financial goals and developing a strategy to achieve them.

8. Key areas of focus include budgeting, forecasting, and risk management. By carefully managing the company's finances, it is possible to optimize performance and ensure long-term sustainability.

9. Regular communication and collaboration between all levels of the organization is essential to ensure that everyone is working towards the same financial objectives.

RESUME ET CONCLUSION GENERALE

Ce travail constitue une contribution à l'étude et à la conception des procédés d'élaboration de matériaux composites présentant des propriétés d'absorption des ondes hyperfréquences.

Typiquement ces matériaux sont constitués d'une matrice polymère au sein de laquelle sont dispersées des particules conductrices. Leurs propriétés d'absorption dépendent de la fraction volumique, de la taille, de la forme et de la répartition spatiale des inclusions. Cette répartition, qui dépend elle-même essentiellement des conditions expérimentales d'élaboration de ces matériaux, est *le paramètre déterminant* de la qualité de la réponse électromagnétique.

A l'heure actuelle, quel que soit le procédé mis en oeuvre pour élaborer ces matériaux, les processus élémentaires réellement mis en jeu lors du mélange des deux constituants sont mal connus et la dispersion de la charge dans la matrice polymère s'effectue d'une manière mal contrôlée.

Cette recherche a donc été volontairement orientée vers l'étude et la conduite contrôlée des procédés de fabrication de *matériaux composites modèles* à matrice thermoplastique chargée de noir de carbone. La méthodologie utilisée, typiquement issue de celle du génie chimique et des procédés, repose sur une approche systémique qui prend globalement en compte les couplages irréductibles entre les processus chimiques et/ou physico-chimiques et les phénomènes de transfert et de transport identifiés dans le procédé. Elle vise, à travers l'établissement de relations entre la structure, les propriétés et le procédé d'élaboration, à proposer un/ou des protocoles opératoires permettant de fabriquer des matériaux à morphologie et propriétés bien contrôlées, en vue d'applications en qualité de revêtement anti-radar.

Deux procédés ont été étudiés :

- le malaxage par extrusion d'un polymère thermoplastique industriel (polystyrène choc) et de particules de noir de carbone,
- l'encapsulation de particules de noir de carbone au cours de deux polymérisations radicalaires conduites en suspension (homopolymérisation du styrène et copolymérisation du styrène et du méthacrylate de butyle).

Dans chaque cas, l'observation par microscopie optique et électronique à transmission, couplée à l'analyse quantitative d'images, s'est avérée être une méthode précieuse pour caractériser soigneusement le mélange à travers la nature (agglomérats ou agrégats) et la répartition spatiale du noir de carbone.

La détermination des propriétés électromagnétiques des matériaux permet enfin de juger la qualité du mélange vis-à-vis de la propriété d'absorption des ondes hyperfréquences visée .

L'étude a été développée en *trois parties* précédées par *deux chapitres* relatifs,

- d'une part, à une revue bibliographique faisant le point sur l'état actuel des connaissances sur le sujet
- et,
- d'autre part, à la présentation des différentes techniques expérimentales mises en oeuvre tant pour l'élaboration des matériaux que pour leur caractérisation.

Les deux premières parties portent sur l'analyse et l'étude détaillée des deux procédés tandis que *la troisième* vise à établir les relations entre la structure, les propriétés et les procédés, à travers l'étude de la permittivité des matériaux obtenus.

La première partie (chapitre 3 et 4) est consacrée à l'étude du malaxage par extrusion. Dans ce cas, la répartition spatiale de la charge au sein de la matrice résulte des actions à la fois dispersive et distributive du mélange entre la poudre de noir de carbone et le polymère fondu en cours d'extrusion. L'observation par microscopie optique et électronique à transmission couplée à l'analyse d'images indique, pour l'ensemble des conditions opératoires étudiées, une répartition spatiale très hétérogène du noir de carbone qui se trouve, soit sous forme d'agglomérats de quelques microns de diamètre regroupant plusieurs agrégats, soit à l'état d'agrégats isolés.

La modélisation du mélange qui a été entreprise, repose sur une approche systémique utilisant le couplage entre :

- d'une part, un modèle d'écoulement du polymère fondu, dans l'extrudeuse, en l'absence de noir de carbone,

- et, d'autre part, un modèle de dispersion des particules de noir de carbone qui s'appuie sur les résultats acquis, en milieu liquide et en milieu polymère fondu, dans des conditions de cisaillement contrôlées. Ce modèle postule une fragmentation des granules de poudre en agglomérats suivie par une érosion graduelle de ces derniers.

Le modèle du comportement hydrodynamique du polymère, basé sur l'association de deux types d'écoulements idéaux (écoulements en mélange parfait et piston) a été établi à partir de l'analyse des courbes de distributions de temps de séjours.

La détermination des contraintes engendrées par le polymère fondu sur les particules de noir de carbone et des paramètres de la cinétique d'érosion a permis :

- d'une part, de calculer la taille finale des agglomérats,
- et, d'autre part, de déterminer les conditions opératoires de débit d'alimentation et de

vitesse de rotation de la vis pour lesquelles cette taille passait par un minimum.

Cependant, tous les paramètres de fonctionnement n'ayant pu être étudiés, nous n'avons pas pu déterminer s'il est possible ou non de parvenir à une disparition totale de ces agglomérats. Deux possibilités ont été envisagées pour accroître la réduction des agglomérats : la dispersion de la poudre, par sonication, avant son introduction dans l'extrudeuse et l'augmentation du temps de malaxage par augmentation du nombre de passages du mélange dans l'extrudeuse.

La deuxième partie (chapitre 5) concerne la mise au point et l'optimisation des principaux paramètres du procédé d'encapsulation des particules de noir de carbone dans des billes de polymère. Il s'agit d'un procédé de polymérisation en suspension réalisé en réacteur fermé agité comportant une étape de prémélange des particules de noir de carbone et des monomères à l'aide d'un ultra-homogénéiseur. Cependant, la présence du noir de carbone est apparu comme un facteur déstabilisant de la suspension. Cette étude a donc nécessité au préalable une mise au point des conditions opératoires pour que le milieu réactionnel reste stable durant toute la polymérisation. A cette fin, deux paramètres ont été examinés : la vitesse d'agitation, N , et la concentration en stabilisant, $[S]$.

- les résultats obtenus indiquent clairement qu'il existe une valeur optimale de la concentration en stabilisant, $[S]_{opt}$, égale à 10 g/l dans le cas de l'homopolymérisation et à 15 g/l dans le cas de la copolymérisation. En dessous de cette valeur, la coalescence des billes ne peut être évitée et au-dessus de cette valeur, le diamètre moyen des billes ne dépend plus de la concentration en stabilisant.

- l'analyse des courbes de distributions des tailles des billes a permis de distinguer trois domaines dépendant de la vitesse d'agitation. En-dessous d'une valeur seuil N_1 égale à 300 trs/mn dans le cas de l'homopolymérisation et à 400 trs/mn dans le cas de la copolymérisation, la coalescence des billes se produit toujours. Au dessus d'une seconde valeur seuil, N_2 , égale à 800 trs/mn dans le cas de l'homopolymérisation et à 600 trs/mn dans le cas de la copolymérisation, la stabilité de la suspension est bonne et la distribution de tailles de billes est unimodale. Entre ces deux valeurs, et particulièrement lorsque la viscosité des billes augmente en cours de polymérisation, la fréquence des processus de coalescence des billes est supérieure à celle des processus de rupture, ce qui se traduit par l'apparition d'une deuxième population de billes de diamètre plus important et dont la valeur moyenne diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente.

Si la stabilité a été atteinte dans certaines conditions, il s'avère cependant que la concentration en noir de carbone reste le facteur limitant du procédé. La fraction massique de noir carbone encapsulé n'a pu être supérieure à 5%.

L'observation au microscope optique de la structure des matériaux élaborés par encapsulation semble indiquer, que dans ce cas, seuls des agglomérats de noir de carbone sont présents dans la matrice polymère.

La troisième partie (chapitre 6) concerne la modélisation de la permittivité des deux types de matériaux élaborés. Une étude théorique préalable a d'abord permis de mettre en évidence les limites des modèles reposant sur la notion de milieu effectif, qui ne sont effectivement valables que pour des concentrations en inclusions très inférieures à la concentration critique de percolation. Ceci nous a conduit à étudier deux modèles qui prennent en compte la structure des matériaux : le modèle multicouches et le modèle du milieu effectif généralisé (GEM). Une étude préliminaire réalisée sur des matériaux constitués d'inclusions à géométrie sphérique et dont la dispersion ne présente pas de caractère agrégatif, a permis de montrer :

- d'une part, la validité de la représentation géométrique des inclusions par un modèle de type bicouche,
- d'autre part, la bonne correspondance entre les valeurs théoriques et expérimentales des deux paramètres du modèle GEM : t , exposant de percolation et V_c , seuil de percolation.

L'application de ces deux modèles à des matériaux chargés en noir de carbone pour lesquels la structure est plus complexe, est beaucoup plus délicate. Il apparaît ainsi, que le modèle multicouches ne permet pas de décrire correctement l'évolution de la permittivité avec la concentration en charge et cela quelle que soit la structure choisie pour représenter les inclusions. Avec le modèle GEM, l'adéquation entre les valeurs expérimentales et théoriques de la permittivité est réalisée et le phénomène de percolation est correctement représenté. Cependant, la signification physique des paramètres du modèle n'est pas encore complètement établie. Le facteur de dépolarisation introduit caractérise des inclusions dont la géométrie est très éloignée de celle d'une sphère mais il n'a pas été déterminé si ce facteur caractérise les agglomérats de noir de carbone ou les agrégats isolés.

L'ensemble de ces travaux a permis de préciser les relations existant entre les propriétés, la structure et les procédés d'élaboration des matériaux composites à base de noir carbone. Ils n'apportent cependant pas une solution définitive et complète et appellent toute une série de développements au niveau :

- des méthodes d'observation et de quantification de la structure des matériaux hétérogènes ainsi que de la définition de nouveaux paramètres susceptibles de caractériser le désordre des milieux aléatoires macroscopiques, comme la multifractalité ou l'entropie de configuration,
- des procédés d'élaboration, et notamment des techniques de mélange pour obtenir une dispersion encore plus fine des poudres,
- des nouvelles théories de modélisation des interactions onde-matière dans le cas des matériaux très hétérogènes.

Pour conclure, nous rappellerons que les développements dans le domaine des matériaux absorbants passe également par la recherche de nouveaux composants. A l'heure actuelle, des équipes mettent au point des polymères conducteurs (polypyrrole, polyparaphénylène, etc..) susceptibles de remplacer le noir de carbone. La synthèse de matériaux biphasiques constitués de copolymères à blocs comportant des séquences de polymères conducteurs et isolants est également en cours de développement.

Nomenclature

NOMENCLATURE

$[A_m]_0$: concentration initiale en amorceur, [mol.m ⁻³]
[A]	: concentration en monomère A, [mol.m ⁻³]
<a>	: diamètre moyen des fragments érodés, [m]
A_2	: deuxième coefficient du viriel, [m ³ .mol.kg ⁻²]
[B]	: concentration du monomères B, [mol.m ⁻³]
C	: capacité du condensateur,
C_c	: concentration critique de recouvrement, [mol.m ⁻³]
c_i	: concentration du traceur dans chaque échantillon i, [mol.m ⁻³]
C_1 et C_2	: constantes de la corrélation de Chen
D_a	: diamètre de l'agitateur, [m]
D_{diff}	: coefficient de diffusion des particules de noir de carbone dans le polymère fondu, [m ² .s ⁻¹]
D_L	: diffusivité effective, [m ² .s ⁻¹]
D_m	: diffusivité moléculaire, [m ² .s ⁻¹]
d_p	: diamètre des particules, [m]
D_v	: diamètre de la vis, [m]
\bar{d}_{32}	: diamètre de Sauter moyen, [m]
\bar{D}	: déplacement électrique
dn/dc	: incrément d'indice de réfraction, [m ³ .kg ⁻¹]
e	: distance vis-fourreau, [m]
\vec{E}	: champ électrique appliqué, [V.m ⁻¹]
$\vec{E}_{ext.}$: champ crée par les molécules situées à l'extérieur de la sphère de Lorentz, [V.m ⁻¹]
$\vec{E}_{int.}$: champ créé par les molécules situées à l'intérieur de la sphère de Lorentz, [V.m ⁻¹]
$\vec{E}_{loc.}$: champ local, [V.m ⁻¹]
E(t)	: fonction de distribution des temps de séjour,
f	: taux de remplissage,
f_A	: fraction molaire du milieu réactionnel en monomère A,
f_B	: fraction molaire du milieu réactionnel en monomère B,
f_i	: fréquence du niveau de gris i,
f(P,r)	: fonction de densité des plus proches voisins,
F(t)	: fonction de distribution intégrale des temps de séjour,
F_{MtBu}	: fraction molaire de méthacrylate de butyle dans le copolymère,
F_{St}	: fraction molaire de styrène dans le copolymère,
g	: accélération de la pesanteur, [m.s ⁻²]
H	: hauteur de la cuve, [m]

H_A	: hauteur du mobile d'agitation à partir du fond, [m]
I_0	: intensité de la lumière incidente,
I_θ	: intensité de la lumière diffusée,
\bar{I}	: courant alternatif complexe, [A]
\bar{I}_c	: module du courant de charge, [A]
\bar{I}_p	: module du courant de pertes d'énergie dues à la polarisation, [A]
K	: constante cinétique du processus d'érosion, [s^{-1}]
$K[P,r]$: fonction de distribution radiale réduite,
$K'[P,r]$: fonction de densité radiale réduite,
k_{AA}	: constante cinétique de propagation du monomères A, [$m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$]
k_{BB}	: constante cinétique de propagation du monomères B, [$m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$]
k_d	: constante cinétique de décomposition de l'amorceur, [s^{-1}]
k_p	: constante cinétique de propagation, [$m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$]
k_t	: constante cinétique de terminaison, [$m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$]
k_{tAA}	: constante cinétique de terminaison du monomères A, [$m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$]
k_{tAB}	: constante cinétique de terminaison croisée, [$m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$]
k_{tBB}	: constante cinétique de terminaison du monomères B, [$m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$]
L	: tenseur de dépolarisation
M.E.	: indice d'efficacité de mélange,
\bar{M}_n	: masse molaire moyenne en nombre, [$g \cdot \text{mol}^{-1}$]
\bar{M}_w	: masse molaire moyenne en poids, [$g \cdot \text{mol}^{-1}$]
n	: nombre de pas de vis,
n_c	: nombre de chicanes,
n_i	: niveau de gris i,
$n_{\text{inf.}}$: niveau de gris inférieur,
$n_{\text{sup.}}$: niveau de gris supérieur,
n_o	: indice de réfraction du solvant
n_p	: nombre de pales d'un mobile d'agitation
n_r	: nombre de réorientations,
N	: vitesse de rotation de la vis, [$\text{trs} \cdot s^{-1}$]
N_A	: nombre d'Avogadro, [mol^{-1}]
N_i	: nombre d'inclusions par unité de volume,
$N_{\text{max.}}$: vitesse maximale de rotation de la vis, [$\text{trs} \cdot s^{-1}$]
$N_{\text{min,DC}}$: vitesse d'agitation minimale pour obtenir une dispersion complète, [s^{-1}]
$N[P,r]$: fonction de distribution radiale,
$N'[P,r]$: fonction de densité radiale,
P	: puissance dissipée par un mobile d'agitation, [W]
\vec{p}	: vecteur polarisation
q	: hauteur de pale, [m]
Q	: débit volumique d'alimentation, [$m^3 \cdot s^{-1}$]

Q_{\max} .	: débit volumique maximal d'alimentation, [$m^3.s^{-1}$]
Q_{\min}	: débit minimal d'alimentation, [$m^3.s^{-1}$]
Q_0	: charge aux bornes du condensateur, [C]
$Q_{\text{recyclage}}$: débit de recyclage, [$m^3.s^{-1}$]
r	: taux de recyclage,
r_1	: rayon de la particule 1, [m]
r_2	: rayon de la particule 2. [m]
r_A	: rapports de réactivité respectifs du monomères A,
r_B	: rapports de réactivité du monomères B,
R	: diamètre d'une granule de poudre, [m]
R_a	: vitesse d'amorçage, [$mol.l^{-1}$]
R_0	: taille initiale d'une granules de poudre, [m]
R_θ	: rapport de RAYLEIGH, [m^{-1}]
S_c	: surface de recouvrement critique [$g.cm^{-2}$],
S_ϕ	: aire du pic de résonance des protons du noyau benzénique
S_{O-CH_2}	: aire du pic de résonance des protons O-CH ₂ du groupement O-C ₄ H ₉
t	: exposant de percolation
\bar{t}	: temps de séjour moyen, [s]
t^*	: temps de mélange adimensionnel, [s]
T	: diamètre de la cuve, [m]
T_g	: températures de transition vitreuse [K]
u	: vitesse du flux, [$m.s^{-1}$]
U_0	: tension, [V]
\bar{U}	: tension alternative complexe, [V]
v	: volume diffusant, [m^3]
V	: volume de la vis, [m^3],
V_c	: fraction volumique critique correspondant au seuil de percolation
V_{eff}	: volume effectivement occupé par le polymère [m^3],
V_z	: vitesse, [$m.s^{-1}$]
X	: longueur caractéristique, [m]
$[Z]_0$: concentration initiale en agent inhibiteur, [$mol.l^{-1}$]
w	: largeur des chicanes, [m]

Symboles

α_i	: polarisabilité des inclusions,
χ	: susceptibilité diélectrique,
Δt	: intervalle de temps entre chaque échantillonnage, [s]
ϵ	: permittivité relative,
ϵ'	: partie réelle de la permittivité relative,

ε''	: partie imaginaire de la permittivité relative,
ε_0	: permittivité du vide,
Φ	: titre volumique de phase dispersée,
γ	: vitesse de cisaillement, [s^{-1}]
λ_0	: longueur d'onde, [m]
λ_K	: échelle de Kolmogoroff
μ	: viscosité dynamique, [Pa.s]
ν	: viscosité cinématique, [$m^2.s^{-1}$]
θ	: angle de phase, [rad.]
ρ	: masse volumique, [$kg.m^{-3}$]
σ	: tension interfaciale, [$N.m^{-1}$]
τ	: taux de cisaillement, [$N.m^{-2}$]
ω	: pulsation du courant alternatif, [Hz]

Nombres adimensionnels

Bo	nombre de Bond
Fr	nombre de Froude d'agitation
Ga	nombre de Galilée
Pr	nombre de Prandtl
Re	nombre de Reynolds d'agitation
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood
We	nombre de Weber

Bibliographie

Bibliographie

Accolas M.

Les matériaux composites hautes performances
Plastics flash, mars, 1980

Acosta J.L., Rodriguez M., Linares A. and Jurado J.R.

Conductivity study on semicrystalline and amorphous polymers filled with conducting additives
Polymer Bulletin, 24, 1, 87-91, 1990

Adjari A. and Leibler L.

Les plastiques hétérogènes
La recherche, 22, 233, 732-739, 1990

Alfrey T. and Goldfinger G.

The mechanism of copolymerization
Journal of Chemical Physics., 12, 6, 205-209, 1944

Atherton J.N. and North A.M.

Diffusion-controlled termination in free radical copolymerization.
Trans. Faraday. Society, 58, 2049-2057, 1962

Ashby M.F. and Jones D.R.H.

Matériaux : microstructure et mise en oeuvre
Ed : Dunod, Paris, 1980

Ballard M.

La maîtrise des procédés, gage de la réussite pour Degussa.
Caoutchoucs et plastiques, 700, 67, 75-78, 1990

Bamford C.H.

The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms
Butterworths, London, 1966

Bakhshae M., Pethrick R.A., Rashid H. and Sherrington D.C.

Encapsulation of carbon blacks into suspension polymerized copolymers
Polymer Communications, 26, 185-192, 1985

Bellamy A.

Etude paramétrique et modélisation des écoulements de la matière par analyse de la D.T.S. sans trois cuiseurs extrudeurs bi-vis.
Thèse de l'Université de technologie de Paris XI Orsay, 1983

Berthier S.

Optique des milieux composites
Ed. Polytechnica, Paris, 1993

Bigg D.M.

The effect of compounding on the conductive properties of EMI shielding compounds
Advances in Polymer Technology, 4, 3/4, 255-266, 1984

Bigg D. and Middleman S.

Mixing in a screw extruder. A model for residence time distribution and strain
Industrial Engineering Chemical Fundamental, 13, 1, 66-71, 1974

- Bigio D.I., Boyd J.D., Erwin L. and Gailus D.W.**
 Mixing studies in the single screw extruder
Polymer Engineering and Science, **25**, 5, 305-310, 1985
- Boileau J. and Bibault E.**
 Matériaux pour la furtivité vis-à-vis des ondes radar.
La recherche scientifique et technique dans le monde, **7**, 2, 1-41, 1991
- Boissonat P.**
 Etude paramétrique et modélisation des écoulements de la matière par analyse de la D.T.S. sans trois cuiseurs extrudeurs bi-vis.
Thèse de l'Université de technologie de Compiègne, 1990
- Bounie D.**
 Etude de l'écoulement et du mélange axial dans un extrudeur bi-vis co-rotatif.
Thèse de l'Université de Montpellier, 1986
- Bourne J.R., Garcia-Rosas J.**
 Rotor-stator mixers for rapid micromixing
Chemical Engineering Research, **64**, 11-17, 1986
- Bourrat X. and Oberlin A.**
 Mass fractal analysis of conducting carbon black morphology
Carbon, **26**, 1, 100-103, 1988
- Brooks B.W.**
 Basic aspects and recent developments in suspension polymerisation
Makromol. Chem. Makromol. Symp., **35/36**, 121-140, 1990
- Candau F.**
 Microencapsulation
Ed. : J.R. Nixon, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1986
- Carmona F.**
 Conducting filled polymers.
Physica A, **157**, 1, 461-9, 1989
- Carmona F. and Salome L.**
 Fractal structure study of carbon black used as conducting polymer fillers
Carbon, **29**, 4/5, 599-604, 1991
- Cassagnau P., Mijangos C. and Michel A.**
 An ultraviolet method for the determination of the residence time distribution in twin-screw extruder
Polymer Engineering and Science, **31**, 11, 772-778, 1981
- Cashell E.M., Coey J.M., Wardell G.E. and McBrierty V.J.**
 DC electrical conduction in carbon black filled cis-polybutadiene
Journal of Applied Physics, **52**, 3, 1542-1548, 1981
- Chung K.T., Reisner J.J. and Campbell E.R.**
 Charging phenomena in the scanning electron microscopy of conductor-insulator composites : A tool for composite structural analysis
Journal of Applied Physics, **54**, 11, 6099-6112, 1983

- Chung K.T., Sabo A. and Pica A.P.**
Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinyl chloride composites
Journal of Applied Physics, **53**, 10, 6867-6879, 1982
- Colbert J.A.**
Optimization of compounding extruders
Plastics Compounding, **12**, 1, 25-32, 1989
- Coster M. and Chermant J.L.**
Précis d'analyse d'images
Presses du CNRS, 1989
- Dannenberg E.M., Paquin L. and Gwinell H.**
Carbon black
Encyclopedia of Chemical Technology, **4**, 1037-1074
Howe-Grant Ed., John Wiley and Sons : New-york, 1976
- Dawkins J.V.**
Aqueous suspension polymerizations
Encyclopedie of Comprehensive Polymer Science, **4**, 14, 231-240
- DeHoff R.T and Rhines F.N.**
Microscopie quantitative
Ed. Masson et Cie, 1972
- Delamare L. and Vergnes B.**
Etude de la réalisation d'un mélange de polymères dans une extrudeuse baxis corotative
Récents progrès en Génie ds Procédés, **7**, 28, 25-30, 1993
- Deprez N. and McLachlan D.S.**
The analysis of the electrical conductivity of graphite powders during compaction
Journal of Physics , D **21**, 101-7, 1988
- Deraman M., Wan Z., White J.W., Henderson S.J., Nordin S., Gomez J.B., Hamzah S. and Wagner W.**
Microstructural studies of carbon black filler in standard malaysia rubber grade L (SMRL)
Polymer Journal, **22**, 8, 745-50, 1990
- Deslandes Y., Whitmore M.D., Bluhm T.L. and Hokansson L.**
Characterization of carbon black filled polymers using small angle X-ray scattering and transmission electron microscopy : a comparative study
Journal of Dispersion Science and Technology, **9**, 3, 235-257, 1988
- Donnet J.B., Peter G. and Riess G.**
Greffage de chaînes macromoléculaires sur des charges actives : étude cinétique de la polymérisation thermique du styrène en présence de noir de carbone
Journal of Polymer Science : Part C, **22**, 645-659, 1969
- Donnet J.B. and Custodero E.**
La microscopie à effet tunnel des poudres, application aux noirs de carbone
Physico-chimie/Chemical Physics, **314**, série II, 579-584, 1992
- Drakopoulou A., Feke D.L. and Manas-Zloczower I.**
Aggregate structure : effect on the agglomerate morphology and cohesivity
Rubber Chemistry and Technology, **67**, 1, 17-26, 1991

Dubernet C. and Benoit J.P.

La microencapsulation : ses techniques et ses applications en biologie
L'actualité Chimique, 1986

Duperrier P.

Extrudeuse baxis co-rotatives et alliages
Caoutchoucs et plastiques, **666**, 83-86, 1987

Edwards I.A.S.

Structure in carbons and carbon forms
Introduction to carbon science
Marsch H. Ed., Butterworths : London, 1990

Ehrburger-Dolle F. and Tence M.

Determination of the fractal dimension of carbon black aggregates
Carbon, **28**, 23, 448-452, 1990

Elemans P.H.M and Meijer H.E.H.

On the modeling of continuous mixers. Part II : The Cokneader
Polymer Engineering and Science, **30**, 15, 893-904, 1990

Endo M., Kato A. and Ueno H.

Electric conduction property and structure of highly conductive carbon black
Electrical Engineering in Japan, **109**, 6, 8-16, 1989

Epron-Cognet F.

Contribution à l'élaboration de matériaux à propriétés électriques contrôlées, à base de particules de polymère conducteur encapsulées par une couronne de polymère filmogène
Thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1991

Ess J.W. and Hornsby P.R.

Characterisation of distributive mixing in thermoplastics compositions
Polymer Testing, **6**, 205-218, 1986

Ess J.W. and Hornsby P.R.

Twin-screw extrusion compounding of mineral filled thermoplastics : dispersive mixing effects
Plastics and Rubber Processing and Applications, **8**, 3, 147-156, 1987

Ess J.W., Hornsby P.R., Lin S.Y. and Bevis M.J.

Characterisation of dispersion in mineral-filled thermoplastics compounds
Plastics and Rubber Processing and Applications, **4**, 1, 7-14, 1984

Ezquerria T.A, Martinez-Salazar J. and BaltaCalleja F.J.

Percolation threshold of conductive polycarbonate/carbon composites as revealed by electron microscopy
Journal of Materials Science Letters, **5**, 1065-1066, 1986

Fourche G., Lafeychine L. and Carmona F.

Etude d'une résine époxy chargée avec un noir de carbone
Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposium, **9** 179-83, 1987

Gandhi K. and Salovey R.

Thermal behavior of carbon black filled polymers
Journal of Applied Polymer Science, **41**, 2103-2111, 1990

Gerspacher M. and O'Farrel C.P.

Carbon black is a fractal object : an advanced look at an important filler
Elastomerics, 35-39, 1991

Gilormini P. and Greffe J.L.

L'équation du milieu effectif généralisé. Principe, forme des particules et microstructure géométrique du matériau.

Troisièmes journées de caractérisation microonde et matériaux, Brest 19-21 octobre, Ed. Bureau 2000, 1994

Golba J.C.

A new method for the on-line determination of residence time distributions in extruders
SPE ANTEC, Technical Paper, 26, 83-87, 1980

Goy P., Couranjou M. and Gross M.

Caractérisation des matériaux par transmission et réflexion dans l'espace libre, de 27 à 670 GHz.

Troisièmes journées de caractérisation microonde et matériaux, Brest 19-21 octobre, Ed. Bureau 2000, 1994

Grosse C. and Greffe J.L.

3 D morphological characterization of carbon black using transmission electron microscopy
Journal de Chimie Physique, 67, 4.305-327, 1979

Gruber T.C., Zerda T.W. and Gerspacher M.

3 D morphological characterization of carbon black using transmission electron microscopy
Rubber Chemistry and Technology, 67, 280-287, 1993

Guillot T.

Contribution à la modélisation des propriétés électromagnétiques des mélanges aléatoires du type diélectrique/conducteur

Thèse de l'Université de Paris 6, 1992

Hannachi A. and Mitsoulis E.

Deformation fields and residence time distribution in polymer melt flows
International Polymer Processing, 5, 4, 244-251, 1990

Hanusse P., Meraoumia T. and Carmona F.

La mésosstructure d'une époxyde chargée avec un noir de carbone

Troisièmes journées de caractérisation microonde et matériaux, Brest 19-21 octobre, Ed. Bureau 2000, 1994

Hasegawa M., Arai K. and Saito S.

The rate of heterogeneous polymerization in water for the encapsulation of inorganic powder with polymers

Journal of Chemical Engineering of Japan, 21, 1, 30-35, 1988

Henry F., Epron-Cognet F., Degobert P., Ramanitra L. and André A.

Composites "polymères-polymères conducteurs" dans le domaine microondes

Troisièmes journées de caractérisation microonde et matériaux, Brest 19-21 octobre, Ed. Bureau 2000, 1994

Herd R., McDonald C., Smith R.E. and Hess M.

The use of skeletonization for the shape classification of carbon-black aggregates

Rubber Chemistry and Technology, 66, 491-509, 1993

Huang T.C.

The model microencapsulation of iron oxides in latex particles preparation and characterization of magnetic latex particles.

Thèse de l'Université de Lehigh, Bethléhem, 1986

Jackopin S. and Franz P.

Fow behavior in continuous kneader and its effect on mixing

AIChE, Diamond jubilee, Washington D.C., 1983

Janssen L.P.B.M., Hollander R.W., Spoor M.W. and Smith J.M.

Residence time distributions in a plasticating twin screw extruder

AIChE Journal, **25**, 2, 345-351, 1979

Johnson P.H. and Eberline C.R

Carbon black, furnace black

Encyclopedia of Chemical Processing and Design, **6**, 187-257

McKetta Ed., M. Dekker : New-york, 1978

Kao. S.V. and Allison G.R.

Residence time distribution in a twin-screw extruder

Polymer Engineering and Science, **24**, 9, 645-651, 1984

Kawanishi K., Yagii K., Obata Y. and Kimura S.

Relationship between rotor designs in an internal mixer and physical properties of mixed rubber compounds

International Polymer Processing, **6**, 2, 111-120, 1991

Kemblowski Z. and Sek J.

Residence time distribution in a real single screw extruder

Polymer Engineering and Science, **21**, 18, 1194-1202, 1981

Kim M.H. and White J.L.

Modelling flow in tangential counter-rotating twin screw extruders

International Polymer Processing, **5**, 3, 201-207, 1990

Kondo A.

Microcapsule processing and technology

Ed. : J. Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker, New-York, 1987

Konno M. and Kunio A.

The effect of stabilizer on coalescence of dispersed chops in suspension polymerization of styrene

Journal of Chemical Engineering of Japan, **15**, 2, 131-135, 1982

Lawandy S.N., Abd-el-Nour K.N.

Dielectric properties and stress-strain measurements of chloroprene rubber based on different carbon black fillers

Journal of Applied Polymer Science, **31**, 841-848, 1986

Lee K.Y. and Han C.D.

Analysis of the performance of plasticating single-screw extruder with a new concept of solid-bed deformation

Polymer Engineering and Science, **11**, 30, 665-76, 1990

Lee J. C. and Tasakorn P.

Characteristics of agitated tanks in relation to suspension polymerisation

Proc. European Conference on Mixing, **1**, 157-170, 1979

- Le Lan A.**
Mélange de pâtes
Techniques de l'ingénieur, Paris, 1983
- Levenspiel O.**
Chemical Reaction Engineering
J. Wiley and Son, New-York, 1972
- Lidor G. and Tadmor Z.**
Theoretical analysis of residence time distribution functions and strain distribution functions in plasticating screw extruders
Polymer Engineering and Science, **16**, 6, 450-462, 1976
- Lindt J.T.**
Mathematical modelling of melting of polymers in a single-screw extruder : a critical review
Polymer Engineering and Science, **25**, 10, 585-88, 1985
- Maier C.**
Etude des réactions de condensation interpolymère sur extrudeuse double-vis.
Thèse de l'université Louis Pasteur, Strasbourg, 1993
- Mandelbrot B.**
Les objets fractals, forme, hasard et dimension
Ed. Flammarion, Paris, 1975
- Marten F.L. and Hamielec A.E.**
High-converso diffusion-controlled polymerization of styrene
Journal of Applied Polymer Science, **27**, 489-505, 1982
- Mayo F.R., Lewis F.M.**
Journal of American Chemical Society, **66**, 1594, 1944
- McLachlan D.S.**
A grain consolidation model for the critical or percolation volume fraction in conductor-insulator mixtures
Journal of Applied Physics, **70**, 7, 3681-2, 1991
- Medalia A.I.**
Morphology of aggregates I. Calculation of shape and bulkiness factors ; Application to computer-simulated random flocs"
Journal of Colloid and Interface Science, **24**, 393-404, 1967
- Medalia A.I. and Heckman F.A**
Morphology of aggregates VII. Comparaison chart method for electron microscopic determination of carbon black aggregate morphology
Journal of Colloid and Interface Science, **36**, 2, 173-190, 1971
- Melville H.W., Noble B. and Watson W.F.**
Copolymerization. Kinetics and some experimental considerations of a general theory.
Journal of Polymer Science, **2**, 2, 229-245, 1947
- Midoux N.**
Dispersion Liquide-Liquide
Document interne, 1988

Ministère de la Défense. DGA

Les recherches de défense

Ed : Ministère de la Défense , Paris, 1993

Mutagahywa B.M. and Hemsley D.A.

A photometric method for the rapid indication of carbon black dispersion in rubber

Plastics and Rubber Processing and Applications, 5, 3, 219-227, 1985

Norian K.H. and Rieck U.

An electrical and microstructural study of composite films of a carbon black in polyimide

Composites Science and Technology, 36, 1, 95-98, 1989

Odian G.

Principles of polymerization

John Willey & Sons, New-York, 1987

Pandya J.D. and Spielman L.A.

Floc breakage in agitated suspensions : theory and data processing strategy

Journal of Colloid and Interface Science, 90, 2, 517-531, 1982

Patel J. K., Dabke S. P. and Pandya S. B.

Suspension-polymerisation studies Part II : Methyl Methacrylate

Indian Chemical Engineer, 29, 3, 27-31, 1987

Pinto G. and Tadmor Z.

Mixing and residence time distribution in melt screw extruders

Polymer Engineering and Science ,10, 5, 279-288, 1970

Potente H.and Lappe H.

Analysis of the residence time distribution in conventional plasticating extruders

Plastics and Rubber Processing and Applications, 6, 2, 135-140, 1986

Powell R.L. and Mason S.G.

Dispersion by laminar flow

AIChE Journal, 28, 2, 286-293, 1982

Prado G. and Lahaye J.

Mécanisme de formation de particules de noir de carbone lors de la décomposition thermique de benzène

Journal de Chimie Physique, 70, 11-12, 1678-1683, 1973

Puaux J.P. and Ainsler A.

Distribution des temps de séjour d'une extrudeuse baxis.

Récents progrès en Génie des Procédés, 7, 28, 7-12, 1993

Puaux J.P. and Ainsler A.

Residence time distribution of a twin screw extruder

Polymer Processing Society IX Annual Meeting, Manchester 5-8 april, 1993

Rewatkar V.B. and Joshi J.B.

Effect of impeller design on liquid phase mixing in mechanically agitated reactors

Chemical Engineering Communications, 102, 1-33, 1991

Rietma K.

The dynamics of fine powders.

Ed.: Elsevier Applied Science, London and New York 1991

Robin T.

Contribution à la modélisation des propriétés électromagnétiques des mélanges aléatoires de type diélectrique/conducteur
Thèse de l'université de Paris 6, 1992

Rodriguez F.

Principles of polymer systems
Hemisphere Publishing Corporation, New-York, 1989

Rwei S.P., Manas-Zloczower I. and Feke D.L.

Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows
Polymer Engineering and Science, **31**, 8, 558-562, 1989

Rwei S.P., Manas-Zloczower I. and Feke D.L.

Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows
Polymer Engineering and Science, **30**, 12, 701-706, 1990

Rwei S.P., Horwatt S.W. and Manas-Zloczower I.

Observation and analysis of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows
International Polymer Processing, **6**, 2, 98-102, 1991

Rwei S.P., Manas-Zloczower I. and Feke D.L.

Analysis of dispersion of carbon black in polymeric melts and its effect on compound properties
Polymer Engineering and Science, **32**, 2, 130-1356, 1992

Salome L.

Structure of percolating carbon black fractal aggregates dispersed in a polymer
Journal de Physique II, **3**, 1647-1656, 1993

Sihvola and Lindell

Polarizability and effective permittivity of layered and continuously inhomogeneous dielectric spheres
Journal of Electromagnetic Waves and Applications, **3**, 1, 37-60, 1989

Sillion B. and Rabilloud G.

Les polymères thermostables
La recherche, **21**, 226, 1349-1356, 1990

Skelland A.H.P. and Ramsay G.C

Minimum agitator speeds for complete liquid-liquid dispersion
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **17**, 1, 77-81, 1987

Steller R.T.

Theoretical model for flow of polymer melts in the screw channel
Polymer Engineering and Science, **30**, 7, 400-407, 1990

Tang W.T. Hadziioannou G. Smith B.A. and Frank C.W.

Facile method for labelling polystyrene with various fluorescent dyes
Polymer, **29**, 1313-1317, 1988

Todd D.B.(a)

Mixing in starved twin screw extruders
Chemical Engineering Progress, **71**, 2, 81-82, 1975

Todd D.B.(b)

Residence time distribution in twin-screw extruders
Polymer Engineering and Science, **15**, 6, 437-443, 1975

Todd D.B. and Irving H.F.

Axial mixing in a self-wiping reactor
Chemical Engineering Progress, **65**, 9, 84-89, 1969

Thornton C.

Powders and grains 93
International Conference on Micromechanics of Granular Media, Ed. :A.A. Balkema, Rotterdam, 1993

Ueda T., Takeuchi K. and Kato M.

Polymer particle formation in suspension polymerization of vinyl chloride and vinyl acetate
Journal of Polymer Science, **10**, 2841-2852, 1972

Van Zuillichem D.J., Albas B., Reinders P.M. and Stolp W.

A comparative study of the operational characteristics of single and twin-screw extruders.
Thermal Processing and Quality of Foods, Ed. P. Zeuthen., Elsevier Applied Science, London, 33-43, 1984

Voet A., Lamond T.G. and Sweigart D.

Surface area and porosity of carbon blacks
Carbon, **6**, 707-717, 1968

Vohler O., Von Sturm F., Wege E., Von Kienle H., Voll M. and Kleinschmit P.

Carbon
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **A5**, 96-158
Campbell F.T. Ed., VCH : Weinheim, 1986

Weiss R.A. and Stamato H.

Development of an ionomer tracer for extruder residence time distribution experiments
Polymer Engineering and Science, **29**, 2, 134-139, 1989

Wen C.Y. and Fan L.T.

Models for flows systems and chemical reactors
Marcel Dekker, New-York, 1975

White J.L. and Kim M.H.

Simulation of flow in non-intermeshing counter-rotating twin -screw extruders and continuous mixers for rubber and thermoplastics industry
Kautschuk und gummi ; Kunststoffe, **44**, 7, 653-658, 1991

Wignall G.D., Farrar N.R and Morris S.

Characterization of carbon-filled polymers by small-angle scattering techniques
Journal of Materials Science, **25**, 1A, 69-75, 1990

Wippler C.

Mise en oeuvre des matières plastiques
Mise en oeuvre des polymères, 127-177, Ed : Groupe Français des Polymères, Strasbourg, 1980

Wittmer P.

Makromolekular Chem. Suppl., **3**, 129, 1979

Wolf D. and White D.H.

Experimental study of the residence time distribution in plasticating screw extruders
AIChE Journal, **22**, 1, 122-131, 1976

Wolf D. Holin N. and White D.H.

Residence time distribution in a commercial twin-screw extruder
Polymer Engineering and Science, **26**, 9, 640-646, 1986

Yacubowicz J. and Narkis M.

Dielectric properties of medium thermal black-polyethylene systems
Polymer Engineering and Science, **28**, 24, 1581-1585, 1988

Yacubowicz J. and Narkis M.

Electrical and dielectric properties of segregated carbon black-polyethylene systems
Polymer Engineering and Science, **30**, 8, 459-468, 1990

Zavadsky E. and Karnis J.

Mathematical model of a single-screw plasticating extruder
Rheologica Acta, **24**, 6, 556-565, 1985

Zerda W., Gerspacher M. and Yang H.

Fractal dimension of carbon black particles
Rubber Chemistry and Technology, **65**, 130-136, 1991

Zerfa M. and Brooks B.W.

Drop mixing in polymerisation reactors
The 1993 ICHIME research event, 209-211

Zhu F.

Studies on the theory of single screw plasticating extrusion.
Part 1 : A new experimental method for extrusion
Polymer Engineering and Science, **31**, 15, 1113-1116, 1991

Annexes

ANNEXE 1
(chapitre 3)

Ecoulement d'un fluide dans la zone de pompage d'une extrudeuse mono-vis
(Wippler C., 1980)

Moyennant un certain nombre d'hypothèses, il est possible de déterminer précisément l'écoulement d'un polymère fondu dans la zone de pompage d'une extrudeuse mono-vis.

Les hypothèses réalisées sont les suivantes :

- le fluide est incompressible et son comportement est newtonien,
(sa viscosité sera notée μ),
- l'écoulement est laminaire et isotherme,
- la profondeur du filet de la vis, h , est constante et petite devant le diamètre de la vis, D ,
- la vis est supposée fixe, tandis que le fourreau tourne à une vitesse $V = \pi D N$
(N : vitesse de rotation de la vis).

Dans ces conditions, le problème se ramène à l'étude de l'écoulement dans un canal rectiligne de largeur b (b : distance entre deux filets de vis) et de profondeur h , d'un fluide qui le remplit tout entier. Le canal est recouvert d'un plan qui glisse animé de la vitesse V (figure A1.1).

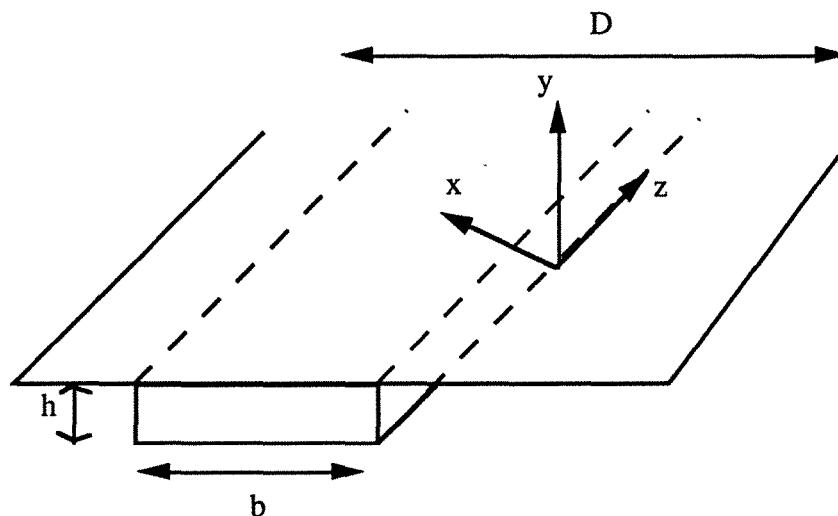


Figure A1.1 : Développement dans un plan du canal de la vis et du fourreau de l'extrudeuse.

En partant des équations générales de la mécanique, l'équation différentielle liant la composante selon Oz, v_z , de la vitesse d'un point quelconque du fluide au gradient de pression s'écrit :

$$\frac{dP}{dz} = \mu \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \quad (\text{A1.1})$$

dont la solution, compte tenu des conditions aux limites est :

$$v_z = V_z \frac{y}{h} - \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dz} \frac{y}{2} (h - y) \quad (\text{A1.2})$$

avec V_z : composante de V selon l'axe Oz.

v_z est composée de deux termes :

- au premier correspond l'écoulement par cisaillement provoqué par le déplacement d'un plan (fourreau de la vis) parallèle à un plan fixe (le fond du canal). Ce dernier terme est indépendant de la viscosité et varie linéairement avec y ,

- le second représente l'écoulement dû au gradient de pression. Il s'agit d'un écoulement de type Poiseuille, avec un profil de vitesse parabolique.

Par intégration de l'équation (A1.2) sur toute la section du canal, on aboutit à l'équation de Maddock (A1.3) qui donne le flux, Q , de la zone de pompage d'une extrudeuse :

$$Q = \alpha N - \frac{\beta}{\mu} \frac{\Delta P}{Z} \quad (\text{A1.3})$$

avec $\alpha = \frac{\pi^2 D^2 h \sin\Phi \cos\Phi}{2}$,

$$\beta = \frac{\pi D h^3 \sin\Phi}{2},$$

Φ : angle entre le filet de la vis et la vis.

Le premier terme correspond à l'écoulement en cisaillement entre deux plans, le second à l'écoulement dû à la contre pression.

Le profil de vitesse dans le canal de ma vis s'établit facilement en introduisant les variables réduites, a et A . L'équation (A1.2) s'écrit alors :

$$\frac{v_z}{V_z} = a (1 - 3A + aA) \quad (\text{A1.4})$$

avec $a = \frac{y}{h}$,

$$A = \frac{h^2}{6\mu V_z} \frac{dP}{dz}.$$

Il est intéressant de considérer les deux cas extrêmes suivants :

- $A = 0$, $f(dP/dz) = 0$, il n'y a pas de contrepression, l'échappement de la matière est libre, le flux se réduit au flux de cisaillement et le profil de vitesse est donné par la figure A1.2 (a).

- $A = 1$ (le canal est fermé), la contrepression est maximale et l'écoulement global est la superposition des deux écoulements définis précédemment. Le profil de vitesse est donné par la figure A1.2 (b).

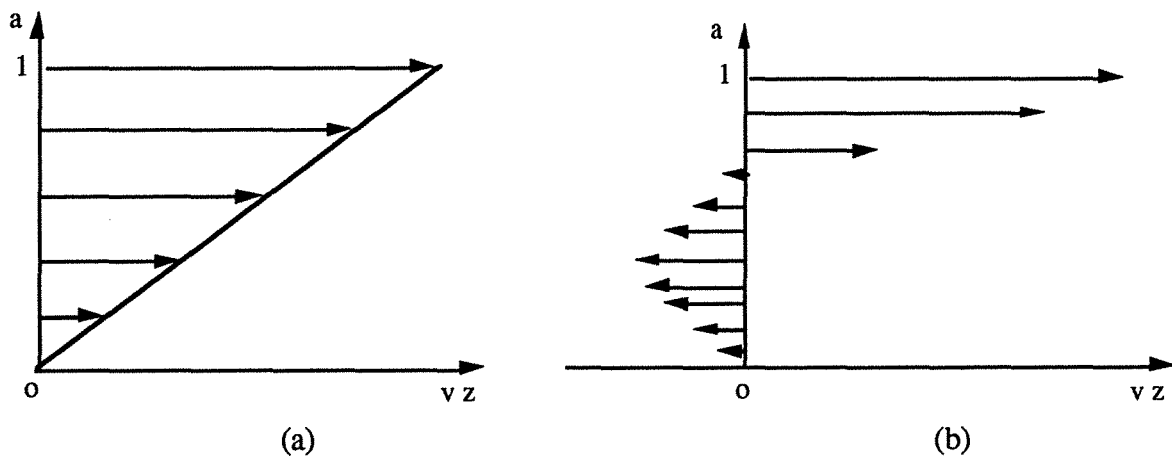
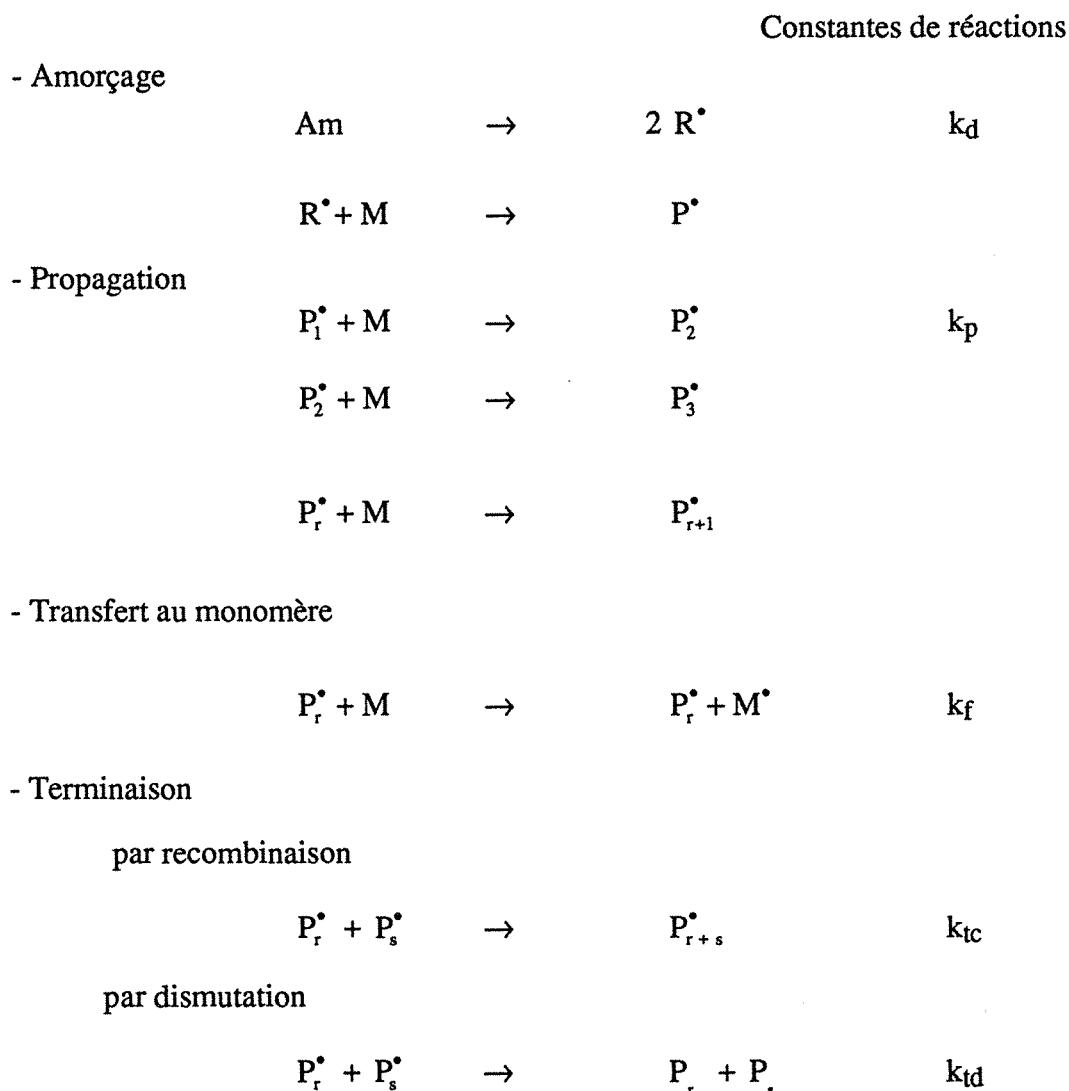


Figure A1.2 : Profils de vitesse dans le canal de la vis.

**ANNEXE 2
(chapitre 5)**

**Cinétique d'homopolymérisation radicalaire
Calcul du taux de conversion et des masses molaires**

Le mécanisme cinétique proposé par C.H. Bamford pour la polymérisation radicalaire des composés vinyliques comporte les étapes suivantes :



A partir de ce schéma et en écrivant les vitesses de production de chaque espèce, on obtient un système d'équations différentielles. Théoriquement, la résolution de ce système devrait permettre d'obtenir les concentrations de chaque espèce à l'instant t . Pratiquement, la résolution ne peut s'effectuer qu'en faisant trois simplifications. La première repose sur un principe et les deux suivantes sur les résultats d'observations expérimentales. Ce sont :

- (1) le principe d'équiréactivité des espèces radicalaires. On considère que les constantes de propagation et de terminaison, k_p et k_t , sont indépendantes de la longueur des

macroradicaux impliqués dans les réactions.

- (2) l'approximation de l'état quasi-stationnaire. L'expérience montre que la concentration en radicaux libres atteint rapidement une valeur limite stable. Ceci implique l'égalité des vitesses d'amorçage et de terminaison cinétique et conduit à l'équation suivante :

$$k_t [P^\bullet]^2 = 2 f k_d [I] \quad (\text{A2.1})$$

D'où :

$$[P^\bullet] = (2 f k_d [I] / k_t)^{1/2} \quad (\text{A2.2})$$

avec

$$[P^\bullet] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^\bullet] \quad (\text{Concentration totale en radicaux})$$

- (3) l'hypothèse des chaînes longues. On observe expérimentalement, qu'il se forme dès le début de la réaction des chaînes hautement polymérisées. Cela signifie que l'étape de propagation est rapide vis-à-vis de l'amorçage et implique, par conséquent, que la consommation du monomère peut se mettre sous la forme :

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p [P^\bullet][M] \quad (\text{A2.3})$$

soit en utilisant l'équation (1) :

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{2 f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (\text{A2.4})$$

La vitesse de formation d'un polymère de degré de polymérisation r s'écrit alors :

$$\frac{d[P_r]}{dt} = (k_{fs}[S] + k_f[M])[P_r^\bullet] + k_{td}[P_r^\bullet][P^\bullet] + 1/2 k_{tc} \sum [P_n^\bullet][P_{r-n}^\bullet], \quad (\text{A2.5})$$

relation qui peut aussi se mettre sous la forme :

$$\frac{d[P_r]}{dt} = [P^\bullet] (1 - \xi) \xi^{r-1} (k_{fs}[S] + k_f[M] + [P^\bullet]((r-1)k_t (k_{fs}[S] + k_f[M] + (2 f k_d [I])^{1/2} k_t^{1/2}) / 2k_p [M])) \quad (\text{A2.6})$$

où ξ est le facteur de probabilité (probabilité de disparition d'un monomère par réaction de propagation) :

$$\xi = \frac{k_p [M]}{(k_p [M] + k_{fs}[S] + k_f[M] + (2 f k_d [I] / k_t)^{1/2})} \quad (\text{A2.7})$$

En adoptant le modèle du réacteur fermé parfaitement agité et en supposant le volume

réactionnel constant, les équations (5.31) et (5.33) peuvent être intégrées et on obtient en fonction des paramètres réactionnels, les expressions :

- du taux de conversion.

$$X = 1 - \exp \left[2 \frac{k_p}{k_d} \left(\frac{2 f k_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} \left(\frac{1 - \exp(k_d t)}{2} \right) \right] \quad (\text{A2.8})$$

où $X = \frac{([M] - [M]_0)}{[M]_0}$ (5.36)

- de la concentration en polymère de degré de polymérisation r.

$$[P_r] = \int_0^{\infty} d[P_r] \quad (\text{A2.9})$$

Les masses molaires moyennes en nombre, \bar{M}_n , et en poids, \bar{M}_w , sont obtenues à partir des relations suivantes :

$$\bar{M}_n = M_{\text{styrène}} \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r [P_r]}{\sum_{r=1}^{\infty} [P_r]} \quad (\text{5.38}) \quad \text{et} \quad \bar{M}_w = M_{\text{styrène}} \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r^2 [P_r]}{\sum_{r=1}^{\infty} r [P_r]} \quad (\text{5.39})$$

Les valeurs des différentes constantes cinétiques tirées de la littérature sont :

- pour le styrène

$k_d = 1.58 * 10^{12} \exp (-15500/T)$	en s^{-1}
$k_p = 1.051 * 10^4 \exp (3557/T)$	en $m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
$k_{tc} = 1.255 * 10^9 \exp (-844/T)$	"
$k_f = 2.31 * 10^6 \exp (-6377/T)$	"
$k_{td} = 0$	

- avec T en kelvin.

Le modèle développé par Hamielec et Marten (1982) permet de prendre en compte :

- l'effet de gel qui se produit lorsque la viscosité du milieu augmente et se traduit par une auto-accélération de la réaction,
- l'effet de vitrification qui se produit en fin de polymérisation et limite le taux de conversion final.

Ce modèle est basé sur la théorie du volume libre et ses paramètres ont été déterminés dans le cas de la polymérisation du styrène. Nous en donnons ici les principaux résultats.

Le taux de conversion, X, du monomère est déterminé à partir de l'intégration numérique de l'équation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{k_{p0}^2}{k_{t0}} \right)^{1/2} \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_{w_{crit}}} \right)^\alpha \exp \left[-B \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fc1}} \right) \right] \exp \left[\frac{A}{2} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fc1}} \right) \right] X \left[\frac{fk_d[I]_0}{(1-ex)} \right]^{1/2} (1-X) \exp \left(-k_d \frac{t}{2} \right) \quad (A2.13)$$

avec $V_f = \left[0.025 + \alpha_p (T - T_{gp}) \right] \frac{V_p}{V_T} + \left[0.025 + \alpha_M (T - T_{gm}) \right] \frac{V_M}{V_T} + \left[0.025 + \alpha_s (T - T_{gs}) \right] \frac{V_s}{V_T}$ (A2.14)

Suivant les valeurs du volume libre du polymère en cours de polymérisation, trois intervalles sont définis pour lesquels les constantes A, B et α sont égales à :

intervalle 1 ($V_f < V_{fc1}$) :	$\alpha = 0$	$B = 0$	$A = 0$
intervalle 2 ($V_{fc1} < V_f < V_{fc2}$) :	$\alpha = 0,875$	$B = 0$	$A = 0,348$
intervalle 3 ($V_f > V_{fc2}$) :	$\alpha = 0,875$	$B = 1$	$A = 0,348$

Les masses molaires moyennes en nombre et en poids sont données par les relations suivantes :

$$\bar{M}_n = \frac{M_0 x}{\int_0^x [\tau + (\beta/2)] dx} \quad (A2.15)$$

$$\bar{M}_w = \frac{2}{x} M_0 \int_0^x \frac{[\tau + 3(\beta/2)]}{(\tau + \beta)^2} dx \quad (A2.16)$$

avec $\tau = C_M + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_1 \frac{[I]}{[M]}$,

$$\beta = \frac{2(f k_d [I])^{1/2}}{(k_p^2 / k_t)^{1/2} [M]}$$

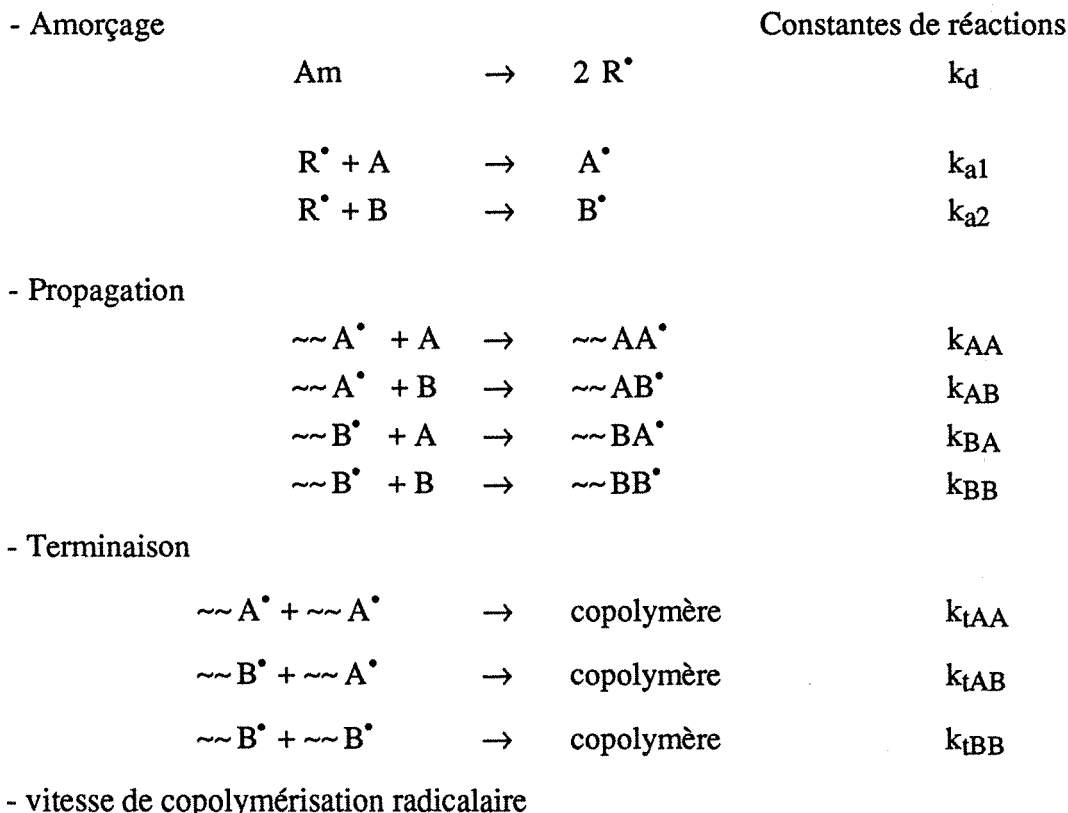
Pour le styrène :

$V_{fc1} =$ $V_{fc2} = 0,033$ $T_{gM} = -88,2 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_g = 93,5 \text{ }^\circ\text{C}$

ANNEXE 3
(chapitre 5)

Cinétique de copolymérisation radicalaire
Calcul du taux de conversion et de la composition du copolymère

Si l'on considère deux monomères vinyliques A et B, le mécanisme réactionnel de la copolymérisation radicalaire comporte les trois étapes principales suivantes :



La vitesse de disparition des monomères A et B s'exprime par les deux équations (5.44) et (5.45) :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA} [A^\bullet] [A] + k_{BA} [B^\bullet] [A] \quad (A3.1)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{BB} [B^\bullet] [B] + k_{AB} [A^\bullet] [B] \quad (A3.2)$$

$$\frac{d([A] + [B])}{dt} = R_a^{1/2} \frac{\{r_A [A]^2 + 2[A][B] + r_B [B]^2\}}{\left(r_A^2 \delta_A^2 [A]^2 + 2\Phi r_A r_B \delta_A \delta_B [A][B] + r_B^2 \delta_B^2 [B]^2\right)^{1/2}} \quad (A3.3)$$

$$\text{avec } \delta_A = \frac{(2k_{tAA})^{1/2}}{k_{AA}} \quad (A3.4)$$

$$\delta_B = \frac{(2k_{tBB})^{1/2}}{k_{BB}} \quad (A3.5)$$

$$\Phi = \frac{k_{tAB}}{(2k_{tAA} k_{tBB})^{1/2}} \quad (A3.6)$$

$$r_A = k_{AA}/k_{AB} \quad (5.50) \quad r_B = k_{BB}/k_{BA} \quad (5.51)$$

$$R_a = 2 f k_d [I]$$

Φ , représente le rapport de la constante de la terminaison croisée à la moyenne géométrique des constantes de terminaison simples, et est une mesure de la préférence des radicaux différents à réagir entre eux.

- composition du copolymère

L'équation qui donne la composition du copolymère statistique s'obtient en divisant les deux équations (5.44) et (5.45) membre à membre :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{AA}[A^\bullet][A] + k_{BA}[B^\bullet][A]}{k_{BB}[B^\bullet][B] + k_{AB}[A^\bullet][B]} \quad (A3.9)$$

En exprimant les concentrations en radicaux A et B, on parvient à l'équation d'Alfrey, Mayo et Lewis qui donne la composition exprimée en du copolymère formé en fonction de la composition du milieu réactionnel :

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (A3.10)$$

avec $F_A = 1 - F_B = d[A] / (d[A] + d[B])$ (A3.11)

$$f_A = 1 - f_B = [A] / ([A] + [B]) \quad (A3.12)$$

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur HENRY, Chargé de Recherches CNRS, Laboratoire
Organisation Moléculaire et Macromoléculaire CNRS Thiais,
Monsieur MICHEL, Directeur de Recherches CNRS, Laboratoire des
Matériaux Organiques Vernaison.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle HOPPE Sandrine

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Contribution à l'étude de deux procédés d'élaboration de matériaux
composites présentant des propriétés d'absorption aux ondes
hyperfréquences"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **18 Janvier 1995**
Le Président de l'I.N.P.L.,
M. LUCIUS

Pour le Président
Le Vice-Président

J. Ch. CHEVRIER