

L'extrusion-moussage des biopolymères à l'aide du CO₂

Cette partie est découpée en deux sections. La première section est centrée sur le moussage du PLA, ce polymère biosourcé, biodégradable et biocompatible. Il a beaucoup été étudié dans la littérature, car c'est un biopolymère prometteur et il présente une bonne solubilité avec le CO₂. La deuxième est centrée sur le moussage d'autres biopolymères pouvant être utilisés dans le milieu de la plasturgie, de l'industrie pharmaceutique ou encore de l'alimentaire. L'effet de la température sur la qualité du moussage n'est pas abordé ici car il a déjà été explicité dans la section 1.2.3 c. (voir page 29) : avec la diminution de la température, la porosité augmente jusqu'à une température optimale, puis elle diminue à cause d'une augmentation de la résistance à l'état fondu.

Cette partie de l'état de l'art se base sur l'article de synthèse que nous avons publié en 2017 dans *The Journal of Supercritical Fluids* [Chauvet2017b].

1.3.1 L'extrusion-moussage du PLA : un des biopolymères les plus étudiés

La table 1.4 est issue de la publication de CHAUVET et al. [Chauvet2017b] et synthétise les informations disponibles dans la littérature sur l'extrusion-moussage du PLA et d'autres polymères pouvant être utilisés dans la plasturgie en indiquant les grades de polymères, le type d'extrudeuse ou encore la gamme de température.

a. Influence des paramètres opératoires sur la structure et la porosité des mousses extrudées

NOFAR et PARK [Nofar2014b] ont récemment publié une *review* sur le moussage du PLA. Il est notamment indiqué dans ce papier qu'un des inconvénients majeurs lors du moussage de ce polymère est sa faible résistance à l'état fondu. Améliorer la cinétique de cristallisation avec des

allongeurs de chaînes ou ajouter des nanoparticules permet d'améliorer l'aptitude au moussage du PLA.

Un brevet a été publié en 2005 [Cink2005], et décrit ce procédé avec le PLA. Dans ce brevet il est indiqué que dans l'extrudeuse, un mélange de polymère fondu avec entre 5 et 15 % en masse de CO₂ est formé. Ce mélange est ensuite extrudé à travers une filière, zone où la pression diminue. À ce stade, il y a une expansion du dioxyde de carbone et le PLA refroidit pour former une mousse stable contenant au moins 70 % de cellules fermées. Au cours de ce processus, le dioxyde de carbone est introduit et maintenu dans des conditions supercritiques à partir du moment du mélange dans le polymère fondu jusqu'à ce qu'il atteigne la filière. Ce procédé permet d'obtenir des mousses extrudées de très hautes qualités. Des masses volumiques aussi basses que 16-32 kg m⁻³ peuvent être obtenues avec un aspect régulier et une qualité constante. La gamme optimale de teneur en CO₂ est de 7 à 11 % en masse.

REIGNER et al. [Reigner2007] ont travaillé sur le moussage du poly(acide lactique) avec du CO₂ proche des conditions supercritiques. Ils ont obtenu des mousses de PLA avec des masses volumiques allant de 20 à 25 kg m⁻³. Dans ce travail, ils ont observé que le moussage était très dépendant de la teneur en CO₂. En dessous de 7 % en masse, l'expansion est faible tandis qu'au dessus de 8,3 %, les mousses subissent une contraction sous vieillissement. MIHAI et al. [Mihai2007] ont trouvé des résultats similaires en mélangeant du PLA avec de l'amidon thermoplastique aidé par un agent compatibilisant (le PLA greffé par de l'anhydride maléique PLA-g-AM). L'injection du CO₂ dans le mélange a donné des mousses faiblement expansées, il a fallu atteindre 7 % en masse de CO₂ pour obtenir une haute expansion et une réduction de la densité. La masse volumique des mousses est alors de l'ordre de 25 kg m⁻³ avec entre 7 et 10 % de dioxyde de carbone. La morphologie de la mousse pour le PLA seul et pour le mélange compatibilisé est caractérisée par de petites cellules, de type ouvertes. De plus, un taux de cristallinité significatif a été développé durant le procédé ($\simeq 15\%$). Dans une autre publication, les mêmes auteurs ont regardé l'influence du grade de PLA [Mihai2009]. Dans cette étude, ils ont également trouvé que la teneur en agent moussant devait être supérieure à 7 % en masse pour obtenir une structure fortement poreuse avec une masse volumique de l'ordre de 35 kg m⁻³. Pour une teneur en CO₂ de 5 %, la structure est grossière avec des masses volumiques comprises entre 400 et 1000 kg m⁻³. Par contre, pour une teneur de 7 %, et selon le type de PLA, la masse volumique varie entre 32 et 315 kg m⁻³. Le PLA contenant la teneur en D-acide lactique la plus faible produit les mousses avec la plus faible masse volumique. Le taux de cristallinité augmente avec la teneur en L-acide lactique et le pourcentage de CO₂ injecté. LEE et al. [Lee2008] ont travaillé sur le moussage du PLA à l'aide de deux types d'agent moussant : un agent physique (le CO₂) et un agent chimique (l'azodicarbonamide). Il est apparu que la masse volumique est plus faible pour le moussage à l'aide du PBA (<100 kg m⁻³ pour 5 % en masse de CO₂) en comparaison avec le CBA (500 kg m⁻³ avec 0,8 % d'azodicarbonamide).

Il a été indiqué précédemment que le PLA a une faible résistance à l'état fondu, ajouter un allongeur de chaînes (*chain extender* CE) permet de contourner ce problème. MIHAI et al. [Mihai2010] ont ainsi ajouté entre 0 et 2 % massique d'un oligomère époxy-styrène-acrylique (CesaExtend OMAN698493 de Clariant Additive Masterbatches) dans un grade de PLA amorphe (PLA 8302D de NatureWorks) et un semi-cristallin (PLA 4032D de NatureWorks). Des différences notables sont observables avec les deux grades de PLA. Pour le semi-cristallin, des mousses de faibles densités sont obtenues avec 5 % de CO₂ tandis que pour le grade amorphe il faut attendre 9 %. De plus, il a été observé qu'avec l'ajout de 2 % de CE lors du moussage du PLA semi-cristallin sous 5 % de CO₂, la masse volumique diminuait de 65 à 30 kg m⁻³, indiquant ici que le CE a un effet bénéfique sur la résistance à l'état fondu. Cependant, pour ce même PLA, avec une plus forte teneur en CO₂, des faibles densités sont obtenues indépendamment du CE.

Des résultats similaires ont été obtenus par WANG et al. [Wang2012]. Une augmentation de la résistance à l'état fondu a été obtenue avec le CE ajouté à une teneur entre 0,35 et 0,7 %. La masse volumique est de l'ordre de 20 à 40 kg m⁻³ avec 9 % de CO₂. Ils ont observé une relation de cause à effet entre la morphologie de la mousse et le taux d'expansion. Avec la rupture des parois cellulaires, une porosité ouverte est créée et la résistance de la mousse à la diffusion de l'agent gonflant dans l'atmosphère est fortement réduite. Ceci mène à de faibles taux d'expansion. Au contraire, si la structure des cellules est fermée, le gaz va diffuser dans les cellules adjacentes et le taux d'expansion va augmenter. En outre, nous avons vu précédemment avec l'étude de NOFAR et PARK [Nofar2014b], qu'une amélioration de la cinétique de cristallisation permet d'améliorer la résistance à l'état fondu et donc le taux d'expansion. En faisant varier la longueur du réservoir de la filière, WANG et al. [Wang2012] ont réussi à contrôler la cristallisation du PLA avec 0,7 % de CE. En effet, une filière avec un plus long réservoir va induire un temps de séjour plus important, le taux de cristallinité va donc augmenter, et ceci aura un effet direct sur l'expansion. En comparaison avec une filière sans réservoir, la fenêtre de températures de mise en œuvre est bien plus large. Pour PILLA et al. [Pilla2009], la teneur optimale en allongeur de chaîne est de 1 %, et au delà de cette valeur, la masse volumique augmente. À contrario, pour LARSEN et NELDIN [Larsen2013], l'ajout d'allongeur de chaînes (2 %) n'a pas mené à une diminution de la masse volumique. Ils ont observé qu'ajouter le CE introduisait des inhomogénéités. Cependant, les densités des mousses obtenues sont basses et se situent entre 20 et 30 kg m⁻³ avec 8 % de CO₂ et une température de filière de 110 °C.

Pour obtenir une structure cellulaire plus fine et une plus haute densité cellulaire, un agent nucléant peut être ajouté au PLA. En ajoutant 0,5 % de talc dans le PLA en dessous de 7 % de CO₂, REIGNER et al. [Reigner2007] ont obtenu une densité cellulaire qui a augmenté de deux ordres de grandeur par rapport au moussage sans talc, tandis que la taille moyenne des cellules a diminué jusqu'à 60 µm. Des résultats similaires ont été obtenus par PILLA et al. [Pilla2009]. De plus, coupler l'allongeur de chaînes à l'agent nucléant permet d'obtenir une structure cellulaire plus dense et uniforme. Pourtant, pour MIHAI et al. [Mihai2007], aucun changement dans la structure de la mousse et dans la taille des cellules n'a été obtenu. Ils ont expliqué ce résultat par le fait qu'ils utilisaient une haute teneur en agent moussant (8 %) et parce que la nucléation hétérogène induite par le talc était outrepassée par la nucléation hétérogène induite par la fluctuation de la concentration de CO₂.

b. Nanocomposites à base de PLA et de matériaux stratifiés

Le PLA est connu pour être un polymère fragile. Un moyen efficace pour contourner ce problème est de créer un nanocomposite en ajoutant des matériaux stratifiés (des charges), comme l'argile. Le procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique pour la préparation de composites polymères / argiles est de plus en plus utilisé, car il modifie la dispersion de la nanoparticule dans le polymère. Pour MATUANA et DIAZ [Matuana2010], une augmentation de la nucléation hétérogène a été observée avec l'ajout de 5 % massique d'argiles (montmorillonite Cloisite 30B) à 5 % de CO₂. Au final, les mousses obtenues ont une densité cellulaire de l'ordre de 10⁹ cellules cm⁻³ et une taille moyenne de cellules de 10 µm. JIANG et al. [Jiang2011] ont observé que l'addition de CO₂-sc était utile dans l'expansion des lamelles d'argile. Ceci s'explique par sa capacité de diffusion et de plastification lors de la composition des nanocomposites. En comparant avec le PLA seul, l'élongation et la contrainte à la rupture ont été améliorées respectivement de 166 % et 25 %, lors de la mise en œuvre sous 5 % de CO₂. KESHTKAR et al. [Keshtkar2014] ont également constaté cet effet de nucléation hétérogène avec une teneur en argile comprise entre 0,5 et 5 % et des teneurs en CO₂ entre 5 et 9 %. Une augmentation de la densité cellulaire, du taux d'expansion et de la résistance à l'état fondu a été observée grâce à l'action de l'argile en tant qu'agent de nucléation. En outre, avec la présence du CO₂ dissous, des nanoparticules

d'argiles et des actions de cisaillement au sein de l'extrudeuse, la cinétique de cristallisation du PLA a été significativement améliorée. NOFAR [Nofar2016] a étudié l'effet du talc micrométrique, des nanosilices et des nanoargiles. Il a montré que les nanoparticules bien dispersées ont amélioré le rapport d'expansion et la densité cellulaire des échantillons moussés grâce au grand nombre de cristaux induits par les nanoparticules. Les charges ont, de plus, augmenté la faible résistance à l'état fondu du PLA et ont fourni plus de sites de nucléation cellulaire autour des nanoparticules et des cristaux nucléés. Avec l'ajout des nanoargiles, une structure avec des pores fermés est induite, ce qui n'est pas le cas avec les nanosilices.

ZHAO et al. [Zhao2015] ont choisi de pré-mousser un mélange de PLA / nanoargiles avant d'utiliser ce matériau dans un procédé d'injection-moussage MuCell®. Dans ce type de procédé d'injection-moussage, il est difficile d'obtenir une dispersion homogène de la charge à cause du court temps de séjour : il est souvent nécessaire de passer par des étapes intermédiaires de mélange. La première étape est donc de préparer les granulés chargés à 4 % en nanocharges par extrusion. Par la suite, ces granulés sont pré-moussés sur une extrudeuse couplée avec une pompe seringue de haute précision. Enfin, la mousse en sortie est granulée et utilisée dans le procédé MuCell®. Les auteurs ont également essayé l'injection-moussage sans l'étape intermédiaire de pré-moussage. Il est apparu en analyse aux rayons X, que l'intercalation et l'exfoliation de l'argile dans la matrice PLA avec le pré-moussage étaient meilleures que lorsque cette étape n'était pas présente. Le pré-moussage permet d'obtenir des plus petites cellules et une meilleure distribution cellulaire. De plus, grâce à cette étape intermédiaire, la densité cellulaire, la résistance à la traction et la déformation à la rupture ont été améliorées. Un point important est que les analyses thermogravimétriques ATG n'ont pas montré de diminution ou changement significatif dans le poids moléculaire du PLA.

c. Autres applications du PLA

Dans l'étude MIHAI et al. [Mihai2007], le PLA a été mélangé à de l'amidon thermoplastique. Les résultats ont montré que des mélanges TPS/PLA pouvaient être mis sous forme de mousses avec des masses volumiques faibles, mais la modification interfaciale du mélange en utilisant un PLA modifié par de l'anhydride maléique était nécessaire pour obtenir une structure cellulaire fine. Une structure à cellules ouvertes était présente lors du moussage de ces mélanges. L'addition du TPS a changé la rupture de la structure cellulaire conduisant à une structure de fibrilles moins organisée et à une rupture plus ductile en comparaison avec le PLA seul.

PILLA et al. [Pilla2010] ont mélangé du PLA avec du PBAT (poly(butylène adipate-co-téréphtalate)). Deux mélanges avec un ratio PLA / PBAT de 45/55 % massique ont été testés : un mélange compatibilisé commercial connu sous le nom de Ecovio de BASF, et un mélange non-compatibilisé fabriqué à partir de PLA 3001D de NatureWorks et de PBAT Ecoflex de BASF. Dans les deux mélanges, du talc a été ajouté en tant qu'agent nucléant en teneur de 0,5 %. Il est apparu que le mélange compatibilisé avait de plus petites tailles de cellules et un plus faible taux d'expansion, mais que la densité cellulaire était plus importante. Pour le PLA seul et le mélange non-compatibilisé, le taux d'expansion a augmenté légèrement avec la diminution de la température de filière entre 150 et 130 °C. Les résultats ont montré que l'ajout de talc dans les deux mélanges permet de diminuer la taille des cellules et le taux d'expansion, mais augmente la densité cellulaire. Le talc a des effets variables sur le type de structure. Le taux de cristallinité augmente avec l'addition de la charge minérale.

Dans une autre approche, MATUANA et DIAZ [Matuana2013] ont étudié l'influence de particules de farines de bois sur le comportement du PLA lors du moussage. En effet, l'ajout de particules dans un polymère modifiera sa rhéologie à l'état fondu, ce qui joue un grand rôle durant la croissance cellulaire et la stabilisation. Dans cette étude, les auteurs ont ajouté entre 0 et 30 %

de farines de bois (farine de pin) et 0,5 % de talc pour promouvoir la nucléation hétérogène dans la matrice PLA. La concentration en CO₂ était approximativement de 5 %. Ils ont observé une diminution de l'indice de fluidité à chaud (*Melt Flow Index* (MFI)) du PLA avec l'augmentation en farine de bois. Cependant, ceci peut être contrebalancé en ajoutant différentes concentrations en agent modificateur de rhéologie. Cet agent est un polypropylène greffé par un anhydride maléique de faible poids moléculaire (Epole E-43 de Eastman Chemical). Au final, les auteurs ont produit des composites moussés PLA / farine de bois avec une structure homogène et uniforme similaire à celle obtenue pour le PLA seul. En ajoutant 20 % de farine de bois, la taille moyenne des cellules a augmenté de 7,4 à 11,3 µm et la densité cellulaire a diminué de $1,46 \times 10^9$ à $0,26 \times 10^9$ cellules cm⁻³.

Pour BOCZ et al. [Bocz2016], le choix s'est porté sur l'incorporation de fibres végétales dans le PLA. Les auteurs ont ajouté des fibres de cellulose ou des fibres de basalte à des teneurs massiques de 5 %. Pour promouvoir la cinétique de cristallisation, du talc est ajouté à une teneur massique de 2 %, tandis qu'un allongeur de chaînes est ajouté également à une teneur de 2 % pour surmonter la faible résistance à l'état fondu du PLA. Les résultats ont montré que d'ajouter les deux types de fibres végétales a permis d'obtenir une fenêtre de mise en œuvre plus large. Il a été démontré que les fibres végétales ont augmenté la viscosité de la masse fondue et ont favorisé la nucléation hétérogène. Cependant, en raison de la répartition des fibres et de la faible adhésion entre la matrice et les fibres, les mousses renforcées ont une structure cellulaire moins uniforme et un rapport de cellules ouvertes plus important en comparaison avec les mousses sans les fibres. En terme de propriétés mécaniques, les tests de compression ont montré que le PLA avec seulement du talc et du CE avait des meilleures propriétés en comparaison avec les mousses renforcés avec les fibres végétales.

1.3.2 L'extrusion-moussage d'autres biopolymères selon le secteur d'activité

a. En plasturgie

Une autre application concernant le moussage du PLA a été étudiée par KUO et al. [Kuo2015] : ils ont travaillé sur la création de mousses avec un fort pouvoir réfléchissant. Le PLA a été mis en forme avec un activateur d'agent moussant (oléamide), un agent de nucléation (hydrotalcite LDH-40) et un absorbeur d'ultraviolets (Tinuvin 320). Les résultats ont montré que le procédé d'extrusion assisté par CO₂-sc permet une fabrication plus rapide et avec une plus grande capacité en comparaison avec un procédé *batch*. Au final, les mousses produites grâce au procédé d'extrusion ont une masse volumique, une taille moyenne de cellules, et un taux d'expansion de respectivement 40 kg m⁻³, 5 µm et 20. En insérant par la suite la mousse comme réflecteurs de lampes LED, les auteurs ont obtenu pour la luminance maximale, l'angle de vision et la réflectivité des valeurs de respectivement 15200 cdm⁻², 123 ° et 99 %.

ZHAO et al. [Zhao2014] ont pour leur part travaillé sur le poly(alcool vinylique) (PVOH) qui est un polymère biodégradable et soluble dans l'eau. Il a été mélangé avec de la microfibrille de cellulose (MFC) qui est un additif biodégradable de fort facteur de forme et avec une forte résistance mécanique. Dans leur étude, ils ont choisi de travailler avec deux agents moussants physiques : le CO₂ et l'eau. Lors des essais de moussage, la teneur en eau était soit de 22,5 % pour le PVOH seul, soit de 12,5 % pour le mélange PVOH/MFC. La teneur en charge était de 0,05 ou 0,1 %. Lors des essais avec l'eau seulement, la nucléation durant le moussage était fortement abaissée. Par contre, lors de l'extrusion avec le CO₂ et l'eau, l'eau a permis une meilleure action du CO₂ et a amélioré le processus de moussage par extrusion. Ceci s'explique par le fait que l'eau plastifie le polymère, et donc augmente la faible solubilité du CO₂. Le CO₂ permet d'amplifier

la densité cellulaire, ce que l'eau ne peut pas faire toute seule. L'ajout de la cellulose affecte la cristallinité et la résistance à l'état fondu du polymère. Durant le moussage, la cellulose sert d'agent nucléant et influence donc la nucléation cellulaire et la croissance lors de la cristallisation. La densité cellulaire a également augmenté avec l'augmentation en CO₂ et avec la diminution de la température de la filière.

Pour LE MOIGNE et al. [Le Moigne2014], le procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique est utilisé pour améliorer la dispersion d'argiles dans une matrice poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). Il a été observé qu'une première étape de mélange par extrusion (*masterbatch*) était nécessaire pour obtenir une bonne dispersion de l'argile dans le polymère et limiter la dégradation durant le moussage. Le *masterbatch* a été préparé à des teneurs en argiles entre 10 et 20 % massique de Cloisite 30B, puis il a été dilué à des teneurs de 2,5 % d'argiles avant le moussage. Dans cette étude, la teneur en CO₂ a eu une grande importance. Ils ont trouvé une fenêtre étroite de teneur en CO₂ pour laquelle une bonne dispersion d'argile semblait favoriser une nucléation homogène tout en limitant la coalescence des pores. Cela a permis d'avoir une homogénéité satisfaisante et 50 % de porosité. Cependant, la cristallisation du PHBV durant le processus de moussage entrave la diffusion du CO₂ dans la matrice et donc entrave la nucléation et la croissance des pores qui, à leur tour, limitent l'homogénéité et la porosité finale des mousses.

b. En agro-alimentaire

Diverses applications alimentaires pourraient profiter de l'utilisation de l'extrusion assistée par CO₂ supercritique : les produits à base d'amidon, les produits fibreux expansés ou encore les produits texturés. La table 1.5 est issue de la publication de CHAUVET et al. [Chauvet2017b] et résume les informations sur l'extrusion-moussage des biopolymères alimentaires.

HICSASMAZ et al. [Hicsasmaz2003] ont montré que le procédé peut produire de la pâte à pain exempte de levure en utilisant du CO₂ comme agent gonflant. La pâte levée fabriquée avec ce procédé a des propriétés rhéologiques comparables à la pâte commerciale et présente l'avantage de ne pas libérer d'éthanol. La pâte levée peut être produite par le procédé SCFX en environ 2 min, éliminant ainsi l'étape de levage et de maintien. RUTTARATTANAMONGKOL et al. [Ruttarattanamongkol2011] avaient pour objectif d'obtenir des pains avec une masse volumique similaire à celle des produits classiques levés grâce à la levure et à des pains commerciaux. La pâte est principalement à base de farine de blé, d'eau, de sel, de sucre, de lait écrémé sec, de gluten de blé [Kasih2009]. La masse volumique du pain obtenue grâce à ce procédé est comprise entre 190 et 450 kg m⁻³ et le pain a des qualités similaires aux produits commerciaux. Utiliser ce procédé permet de réduire le temps et l'espace requis pour produire du pain.

PARAMAN et al. [Paraman2012] ont utilisé ce procédé pour créer des produits expansés à base de riz. Ils ont observé que l'ajout de son de riz, de concentré de protéines de soja, de mono-glycérides distillés, de pré-mélange de micro-nutriments et de sel dans la farine de riz permet de produire du riz soufflé enrichi en protéines, en fibres et en micro-nutriments avec un profil nutritionnel équilibré. L'addition de protéines de soja a amélioré la quantité de protéines dans le produit final de 6,1 à 21,5 %. La teneur en vitamine A et C est maintenue en raison de la baisse de la température de mise en œuvre et du cisaillement. Le produit final a une masse volumique de 310 kg m⁻³ et est très croustillant avec de bonnes caractéristiques de texture. Ils ont également utilisé cette méthode pour produire des chips de protéines de lactosérum contenant une grande quantité de protéines et de fibres prébiotiques [Paraman2013]. Avec une formulation contenant 60 % de concentrés de protéines de lactosérum (WPC-80) et 8 % de fibres prébiotiques solubles, il est possible d'avoir des chips protéinées avec une expansion élevée et une bonne croustillance. Pour SHARIF et al. [Sharif2014], les chips ont été fabriquées avec du riz et ont été

Matière	Type de vis	Extrusion Température	Speed	CO ₂ -sc (Q ou %)	Ref
Farine, sucre, concentré de protéines de lactosérum, sel ...	Bivis corotative	36 – 38 °C			[Hicsamaz2003]
Farine de blé, eau, sel, sucre, lait écrémé sec, gluten de blé ...	Bivis corotative	31 – 37 °C	39 rpm		[Ruttarattanamongkol2011]
Farine de riz cireux, son de riz, concentré de protéines de soja	Bivis corotative	80 °C	120 rpm	7.6x10 ⁻⁵ kg/s	[Paraman2012]
Concentré de protéines de lactosérum, amidon de maïs pré-gélatinisé, fibre prébiotique ...	Bivis corotative	70 – 80 °C	120 rpm	7.6x10 ⁻⁵ kg/s	[Paraman2013]
Farine de riz, concentré de protéines de soja, farine de soja dégraissée grillé ...	Bivis corotative	80 °C	120 rpm	7.6x10 ⁻⁵ kg/s	[Sharif2014]
Concentré de protéines de lait, marc de pomme, marc de raisin, amidon pré-gélatinisé...	Bivis corotative	86 – 94 °C	135 – 180 rpm	7.6x10 ⁻⁵ kg/s	[Sun2015]
Concentré de protéines de lactosérum, farine de maïs, amidon pré-gélatinisé, fibre d'avoine...	Bivis corotative	40 – 75 °C	130 rpm	0.3 – 0.7 %	[Cho2010]
Concentré de protéines de lactosérum, amidon de maïs pré-gélatinisé ...	Bivis corotative	25 – 90 °C	180 rpm	1 %	[Manoi2008]
Concentré de protéines de lactosérum, amidon de maïs pré-gélatinisé ...	Bivis corotative	25 – 90 °C	180 rpm	1 %	[Manoi2009]
Concentré de protéines de lactosérum, amidon de maïs pré-gélatinisé ...	Bivis corotative	90 °C	180 rpm	2 %	[Mustapha2012]
Concentré de protéines de lactosérum, huile de maïs, beurre non salé (pour préparation d'huile de beurre anhydre)	Bivis corotative	90 °C	180 rpm	1 %	[Ruttarattanamongkol2015]

Table 1.5 – Les conditions d’extrusion assisté par CO₂-sc pour le moussage de différents polymères biosourcés et/ou biodégradables pour le milieu de l’agro-alimentaire d’après CHAUVET et al. [Chauvet2017b]

enrichies en concentré de protéines de soja et farine de soja dégraissée grillée. Ils ont observé une augmentation de la teneur en protéines et une amélioration de l'équilibre des acides aminés dans les aliments, fournissant ainsi un produit plus nutritif. SUN et al. [Sun2015] ont étudié le potentiel d'incorporation de marc de fruits (résidus de fruits) et de lactosérum concentré dans des produits riches en protéines. Ils ont constaté que l'addition de marc et de lactosérum n'a pas affecté la qualité globale de la texture des extrudats finaux. De plus, l'addition de marc de fruits a amélioré la teneur en fibres alimentaires du produit fini. Au final, la masse volumique des extrudats protéinés est comprise entre 240 et 310 kg m⁻³. CHO et RIZVI [Cho2010] ont développé des chips expansées avec une concentration élevée en nutriments. Grâce à ce procédé, des snacks croustillants, meilleurs pour la santé, contenant jusqu'à 60 % de protéines, ont été obtenus sans aucune modification chimique. Lorsque la température de mise en œuvre était inférieure à la température de dénaturation du lactosérum, la structure cellulaire est uniformément expansée. Les propriétés de textures présentent des propriétés similaires aux produits commerciaux.

Les protéines de lactosérum (*Whey proteins (WP)*) sont utilisées dans de nombreuses applications alimentaires, car elles ont la capacité à se gélifier sous la chaleur et ont des textures souhaitables pour des applications alimentaires. La technique la plus courante pour les texturiser est l'extrusion. MANOI et RIZVI [Manoi2008] ont étudié la modification des protéines de lactosérum concentrées (WPC) en utilisant l'extrusion assistée par du CO₂ supercritique. Il a été supposé que, dans un environnement hautement alcalin ou acide, combiné à du cisaillement, à une chaleur contrôlée, en présence de sels minéraux (CaCl₂ et NaCl) et sous pression de CO₂, cela modifierait favorablement les propriétés gélifiantes et fonctionnelles des WPC. Les résultats obtenus par les auteurs ont confirmé cette hypothèse, car ils ont généré de nouveaux matériaux WP avec des propriétés gélifiantes et fonctionnelles uniques. Ceci ouvre une nouvelle voie pour l'utilisation de WP en tant qu'agent épaississant ou gélifiant dans les formulations alimentaires. Les protéines ainsi texturisées (TWPC) produites dans des conditions acides (pH = 2,89) et alcalines (pH = 8,16) avec du CO₂ présentent une grande stabilité des propriétés rhéologiques sur une large plage de température (25-85 °C). La capacité de rétention d'eau des échantillons WPC traités à divers pH a été augmentée avec le CO₂. Par la suite, les mêmes auteurs [Manoi2009] ont étudié les mécanismes d'interactions de WPC dans les mêmes conditions acides (pH = 2,89) et alcalines (8,16) pour élucider leurs influences sur les propriétés physico-chimiques des produits TWPC finaux. Ils ont constaté que le mécanisme d'interaction dans les protéines de lactosérum pendant le processus dépend fortement du pH. Environ 30 % et 80 % des protéines des TWPC produites à pH 2,89 et 8,16, respectivement, sont devenues insolubles dans un tampon standard. Pour MUSTAPHA et al. [Mustapha2012], l'étude s'est portée sur l'effet de texturisation par ce procédé sur l'hydrophobicité de surface des protéines de lactosérum concentrées. Ils ont constaté que ce procédé pouvait former des gels de protéines et des gels d'émulsion à froid qui peuvent être utilisés comme agents de gélification et émulsionnants de nombreuses applications alimentaires. RUTTARATTANAMONGKOL et al. [Ruttarattanamongkol2015] ont travaillé sur l'incorporation de TWPC dans une émulsion contenant de l'huile liquide. Ils ont observé que cette incorporation dans une phase aqueuse retardait la coalescence des gouttelettes. Ils ont produit des émulsions avec une distribution de taille de gouttelettes monomodale et étroite. Des émulsions à module élastique plus élevé ont été obtenues en augmentant la concentration d'huile due à la répulsion et à la déformation des gouttelettes. Les températures de stockage et les teneurs en huile ont nettement affecté la stabilité et les comportements rhéologiques des émulsions.

c. En pharmacie et dans le secteur médical

La table 1.6 est issue de la publication de CHAUVET et al. [Chauvet2017b] et synthétise les informations sur l'extrusion-moussage des biopolymères pharmaceutiques.

Il a été expliqué précédemment que le procédé d'extrusion assistée par CO₂ supercritique permet de travailler avec des molécules sensibles, grâce à la diminution de la température. VERRECK et al. [Verreck2006b] montrent que le CO₂ agit comme un plastifiant avec des polymères de grade pharmaceutique (polyvinylpyrrolidone-co-vinyle acétate 64 (PVP-VA-64), Eudragit E100 et éthylcellulose (EC) 20 cps), et une diminution de la température opératoire est alors possible. Pour les polymères amorphes PVP-VA-64 et Eudragit E100, la température de transition vitreuse n'a pas été affectée par le procédé d'extrusion-moussage et une amélioration de la dissolution a été observée grâce à une augmentation de la porosité et de l'aire de surface spécifique. Pour le polymère EC 20 cps, le taux de cristallinité a été altéré après le processus. Avec les trois polymères, l'opération de broyage post-procédé a été facilitée. Cette amélioration s'explique par le changement de morphologie et l'augmentation de la porosité. Par ailleurs, aucun plastifiant n'est laissé dans la mousse, ce qui ramène la température de transition vitreuse à sa valeur originale, et maintient donc les polymères dans l'état vitreux. Quand la substance active Itraconazole est mélangée à des teneurs de 10 et 40 % massique [Verreck2005], la dissolution de l'Itraconazole est contrôlée par la température et la pression mises en œuvre durant le procédé d'extrusion-moussage. Mélanger l'Itraconazole avec l'EC 20 cps à une teneur de 10 ou 40 % a permis d'augmenter le niveau initial de libération et le taux de libération de la substance active [Verreck2007]. Dans le cas d'un mélange de l'acide ρ -Amino Salicylique (ρ -ASA) avec de l'EC 20 cps dans un rapport de masse de 10/90 [Verreck2006a], la décomposition de la substance active est réduite grâce à l'injection de CO₂ et la diminution de la température (17 % de décomposition sans CO₂, contre seulement 5 % avec le CO₂).

Dans une étude sur le moussage de l'Eudragit [Nikitine2010], il a été obtenu des mousses de porosité allant de 65 à 90 %. À l'inverse des différentes études présentées, les auteurs ont trouvé qu'une plus haute température améliorerait le phénomène de croissance et par conséquent le taux d'expansion et le diamètre moyen augmentaient aussi. Ce polymère a été mélangé à du Carvedilol (CAR), une substance active utilisée pour prévenir les insuffisances cardiaques [Lyons2007; Nagy2012]. Pour obtenir une dissolution rapide, il est préférable d'avoir une dispersion amorphe de CAR dans l'Eudragit. Ce procédé a permis d'améliorer la vitesse de dissolution de la substance active. Avec un débit de 0,25 cm³ min⁻¹ de CO₂ et une teneur de 20 % de CAR dans l'Eudragit 100, 100 % de la substance active est dissoute en moins de 5 min, contre seulement 18 % de dissolution dans le même délai pour le CAR cristallin non transformé [Nagy2012]. LYONS et al. [Lyons2007] ont également mélangé le CAR et l'Eudragit à du poly(éthylène oxide) (PEO) à différentes teneurs. L'analyse de dissolution a encore montré une dissolution plus rapide du CAR pour l'échantillon obtenu avec du CO₂, par rapport aux échantillons sans CO₂.

Plus récemment, l'Eudragit a été utilisé avec une autre substance active faiblement soluble dans l'eau, la Spironolactone [Vigh2014]. Il a été observé que le procédé permet d'abaisser le degré de décomposition de la substance active grâce à la diminution des températures opératoires avec l'ajout de CO₂. De plus, la dissolution complète de la substance active est obtenue en moins de 10 min, tandis que pour la Spironolactone cristalline non transformée, seulement 20 % de dissolution est atteinte.

Le procédé d'extrusion assistée par CO₂ supercritique permet de créer des structures poreuses et ce type de structures peut être utilisé dans le corps humain pour aider à la reconstruction des tissus cellulaires (*scaffolds*). JING et al. [Jing2015] ont étudié la faisabilité d'une nouvelle méthode pour la fabrication de *scaffolds* : le moussage par extrusion et la filtration particulaire pour la préparation de structures tridimensionnelles hautement interconnectées avec des tailles de pores contrôlées. Dans ce travail, la poly(ϵ -caprolactone) (PCL) a été utilisée comme matrice. Elle a été mélangée avec du poly(éthylène oxide) (PEO), polymère soluble dans l'eau dont la température de fusion est similaire à celle de la PCL. Le chlorure de sodium (NaCl) est utilisé en

tant que matière particulaire. Des nanofibres de chitosan (CSNF) ont été ajoutées pour créer une structure nanofibreuse et pour améliorer la biocompatibilité du *scaffold*. Elles ont été introduites dans les micropores du *scaffold* par lyophilisation (également appelée séparation de phases induite thermiquement). L'agent moussant dans cette étude est l'azote supercritique (N₂-sc) car, malgré sa plus faible solubilité dans des polymères en comparaison avec le CO₂, il permet d'avoir une structure plus fine. Plusieurs mélanges ont été réalisés avec différents rapports massiques PCL / PEO : 70 / 30, 60 / 40 et 50 / 50. 10 % de NaCl a été rajouté à chacun de ces mélanges. Après opération de moussage à l'extrudeuse, les échantillons ont été transférés dans de l'eau désionisée pour relâcher le PEO et le NaCl. Suite à cela, les échantillons sont trempés dans une solution de chitosane pour introduire les fibres de chitosane dans la PCL poreuse. Une dernière étape de lyophilisation est ensuite réalisée. Avec l'augmentation en PEO, une augmentation du nombre de larges pores a été observée. Des canaux poreux sont visibles dans le mélange et deviennent plus grands avec une augmentation en PEO. L'ajout de NaCl a permis d'améliorer la porosité et la connectivité des pores. Les nanofibres de chitosane ont légèrement augmenté le module de compression et ont augmenté le taux d'absorption d'eau.

1.3.3 Conclusion : l'extrusion assistée par CO₂-sc s'avère être une alternative avantageuse pour de nombreuses applications industrielles

L'extrusion assistée par CO₂ supercritique est un procédé propre pouvant être utilisé dans de nombreuses applications. En fonction des paramètres opératoires, les propriétés des mousses obtenues peuvent être ajustées. Ce procédé pourrait servir pour la fabrication de mousses de calage avec un polymère biosourcé. Il a été montré que ce procédé était compétitif avec l'extrusion vapeur dans le domaine alimentaire et permet de créer des produits expansés ou texturés. Ces produits peuvent bénéficier d'une amélioration des propriétés nutritives, car ce procédé permet de travailler à des températures moins dénaturantes et donc avec des aliments qui n'auraient pas pu être utilisés en extrusion vapeur. Enfin, dans le secteur pharmaceutique, ce procédé est prometteur car il permet de travailler à température plus basse et donc avec des molécules sensibles. De plus, le profil de dissolution des substances actives est amélioré.

Cependant il reste aujourd'hui encore certains challenges avant l'utilisation industrielle à grande échelle de ce procédé. La modélisation de ce procédé pourrait permettre de mieux appréhender les phénomènes impliqués.

Matrix	API	Extrusion			CO ₂ -sc (Q ou %)	Ref
		Type de vis	Température	Vitesse		
PVP-VA-64 Eudragit EPO 100 EC 20 cps		Bivis corotative interpénétrées	120 – 162 °C 115 – 162 °C 75 – 190 °C	100 rpm		[Verreck2006]
PVP-VA-64	Itraconazole	Bivis corotative interpénétrées	110 – 180 °C	100 rpm		[Verreck2005]
EC 20 cps	Acide r-Amino Salicylic	Bivis corotative interpénétrées	80 – 130 °C	100 rpm		[Verreck2006a]
EC 20 cps	Itraconazole	Bivis corotative interpénétrées	70 – 180 °C	100 rpm		[Verreck2007]
PEO+ Eudragit EPO	Carvedilol	Bivis corotative interpénétrées	50 – 140 °C			[Lyons2007]
Eudragit E100	Spirolactone	Monovis	110 – 130 °C		2.7 – 6.3 %	[Vigh2014]
Eudragit E100		Monovis	110 – 150 °C	40 - 80 rpm	0.002 – 0.381 %	[Nikitine2010]
Eudragit E100		Monovis	130 – 150 °C	20 - 80 rpm	0.05 - 0.1 cm ³ /s	[Nikitine2009]
Eudragit E100	Carvedilol	Monovis	125 – 130 °C	5 - 10 rpm	0.25 cm ³ /min	[Nagy2012]
PCL	Chitosan	Twin-screw	90 – 100 °C	100 rpm	0.5 %	[Jing2015]

Table 1.6 – Les conditions d’extrusion assisté par CO₂-sc pour le moussage de différents polymères biosourcés et/ou biodégradables dans le milieu du médical d’après CHAUVET et al. [Chauvet2017b]

1.4 Modélisation de la nucléation et de la croissance des bulles lors du moussage

Le moussage de polymère peut être décrit en plusieurs étapes :

1. la dissolution de l'agent gonflant dans le polymère fondu,
2. la nucléation de bulles avec le saut de pression car le gaz est dans un état sursaturé,
3. la croissance des bulles jusqu'à leur taille d'équilibre,
4. la stabilisation de la structure avec le retour à température et pression ambiantes.

Dans l'optique de proposer une modélisation du procédé, les étapes de nucléation et de croissance vont tout d'abord être décrites.

1.4.1 La nucléation de bulles

La nucléation est la formation d'une nouvelle phase à partir d'une phase initiale : par exemple, la formation de bulles dans un liquide. La théorie classique de nucléation (CNT) prédit la nucléation de bulles [Gibbs1961]. Selon la CNT, la nucléation de bulles se produit soit dans une phase liquide continue (c'est-à-dire par nucléation homogène) soit à une interface liquide / liquide ou liquide / solide (c'est-à-dire par nucléation hétérogène) [Wong2014].

a. Théorie

i) Nucléation homogène

Selon la théorie classique de la nucléation, le changement d'énergie libre ($\Delta F_{\text{homogène}}$) à partir d'une solution liquide-gaz métastable conduisant à la formation homogène d'une bulle de gaz dans le liquide est exprimé par :

$$\Delta F_{\text{homogène}} = -(P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})V_g + \gamma_{lg}A_{lg} \quad (1.4.1)$$

avec P_{bulle} la pression à l'intérieur de la bulle, $P_{\text{polymère}}$ la pression du système autour de la bulle, V_g le volume de la bulle, γ_{lg} la tension de surface à l'interface liquide-gaz et A_{lg} l'aire de la surface de la bulle. Dans ces expressions, l représente le liquide et g le gaz (ou bulle). En assumant que la bulle est sphérique, l'équation (1.4.1) peut être développée de la façon suivante :

$$\Delta F_{\text{homogène}} = -(P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})\frac{4}{3}\pi R_{\text{bulle}}^3 + \gamma_{lg}4\pi R_{\text{bulle}}^2 \quad (1.4.2)$$

L'énergie libre dépend donc du rayon de la bulle. Étant donné qu'un système a tendance à chercher une configuration à faible énergie, une bulle inférieure à un rayon critique (R_{critique}) va tendre à s'effondrer, alors qu'une bulle plus grande que ce rayon critique va tendre à se développer spontanément. En prenant la dérivée de $\Delta F_{\text{homogène}}$ en fonction de R_{bulle} et en cherchant la valeur qui annule cette dérivée, le rayon critique peut être déterminé selon la relation :

$$R_{\text{critique}} = \frac{2\gamma_{lg}}{(P_{\text{bulle,critique}} - P_{\text{polymère}})} \quad (1.4.3)$$

avec $P_{\text{bulle,critique}}$, la pression à l'intérieur d'une bulle de taille critique, sachant que $\Delta P = P_{\text{bulle,critique}} - P_{\text{polymère}}$, représente le degré de sursaturation.

ii) Nucléation hétérogène

Le changement d'énergie libre ($\Delta F_{\text{hétérogène}}$) d'une solution liquide-gaz métastable à la formation hétérogène d'une bulle de gaz dans le liquide sur une interface liquide / solide peut être donné par :

$$\Delta F_{\text{hétérogène}} = -(P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})V_g + (\gamma_{sg} - \gamma_{sl})A_{sg} + \gamma_{lg}A_{lg} \quad (1.4.4)$$

avec γ_{sg} et γ_{sl} la tension de surface à l'interface solide-gaz et solide-liquide respectivement, et A_{sg} et A_{lg} l'aire de la surface le long de l'interface solide-gaz et liquide-solide respectivement. Dans ces expressions, s représente le solide.

b. Prédiction du taux de nucléation

BLANDER et KATZ [Blander1975] ont défini le taux de nucléation des bulles, J , comme la vitesse à laquelle les bulles critiques gagnent des molécules de gaz, ce qui déclenche leur croissance spontanée pour devenir des bulles nucléées. Deux taux de nucléations peuvent donc être définis :

$$J_{\text{homogène}} = N \sqrt{\frac{2\gamma_{lg}}{\pi m_g}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{lg}^3}{3k_B T_{\text{systeme}}(P_{\text{bulle,critique}} - P_{\text{polymère}})^2}\right) \quad (1.4.5)$$

$$J_{\text{hétérogène}} = N^{2/3} B \sqrt{\frac{2\gamma_{lg}}{\pi m_g F}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{lg}^3 F}{3k_B T_{\text{systeme}}(P_{\text{bulle,critique}} - P_{\text{polymère}})^2}\right) \quad (1.4.6)$$

avec N le nombre de molécule de gaz par unité de volume de polymère, m_g la masse molaire du gaz, k_B la constante de Boltzmann, B le rapport de la surface de la bulle nucléée de manière hétérogène sur celle d'une bulle sphérique avec le même rayon de courbure et F un facteur géométrique. Par exemple, pour une surface plane, F est exprimé de la façon suivante :

$$F(\theta_c) = \frac{2 + 3\cos\theta_c - \cos^3\theta_c}{4} \quad (1.4.7)$$

avec θ_c l'angle de contact qui est une propriété des matériaux liée aux énergies interfaciales par l'équation de Young :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg}\cos\theta_c \quad (1.4.8)$$

1.4.2 La croissance des bulles

La croissance des bulles est fonction du coefficient de diffusion de l'agent moussant dépendant de la concentration, du refroidissement progressif de la mousse pendant l'expansion, de l'influence de l'agent moussant sur la viscosité du polymère et de l'évacuation de l'agent moussant à partir de la surface de la mousse [Ramesh2014]. Les équations nécessaires pour la croissance des bulles sont indiquées dans la partie suivante.

1.4.3 Modélisation du moussage en batch

a. Modèle cellulaire

La figure 1.19 montre que l'on peut considérer qu'une enveloppe composée d'un fluide viscoélastique avec un volume fini et une quantité limitée de concentration de gaz, entourent chaque bulle.

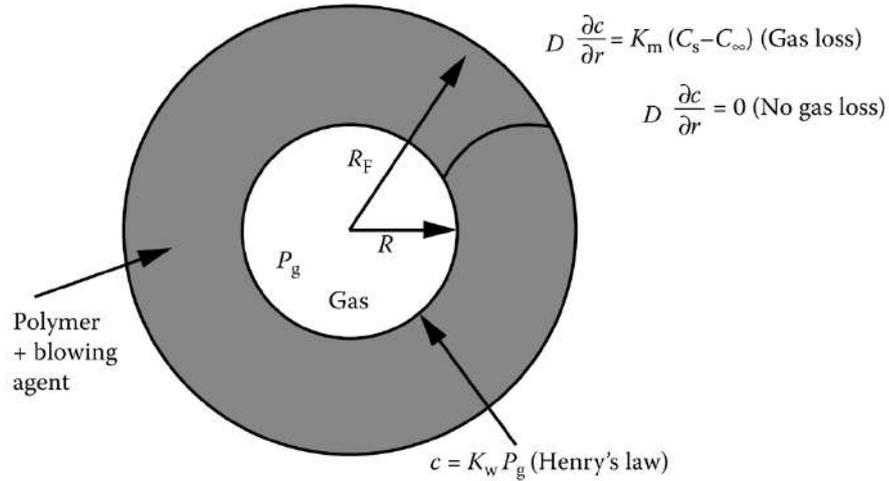


Figure 1.19 – Condition de la limite de perte de gaz d'après RAMESH [Ramesh2014]

Ceci correspond au modèle cellulaire (*cell model*). LEUNG et al. [Leung2006] ont utilisé ce modèle pour décrire la croissance cellulaire. Plusieurs hypothèses sont faites, notamment que la bulle est sphériquement symétrique tout au long du processus de croissance, que la solution polymère / gaz est incompressible ou encore que le gaz à l'intérieur de la bulle obéit à la loi du gaz idéal tout au long du processus de croissance des bulles.

i) Formules mathématiques nécessaires

La croissance de la bulle peut être analysée en résolvant simultanément les équations de régulation pour le transfert de masse et le transfert de moment qui se produisent entre les bulles nucléées et la solution de polymère / gaz environnante dans le système de coordonnées sphériques. L'équation de continuité pour le flux autour de la bulle de gaz croissante peut être réduite à :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u(r)) = 0 \quad (1.4.9)$$

avec r la position radiale et $u(r)$ la vitesse du fluide à la position r .

En utilisant l'équation (1.4.9) et l'état limite de la vitesse radiale à la surface de la bulle,

$$u(R) = \dot{R} \quad (1.4.10)$$

la vitesse radiale de la solution polymère / gaz est exprimée de la façon suivante :

$$u(r) = \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \quad (1.4.11)$$

avec R le rayon de la bulle.

En utilisant l'équation (1.4.11) et en supposant que les forces d'inertie sont négligeables et que la pression à la limite extérieure de l'enveloppe à l'instant t est égale à la pression du système

appliquée, $P_{\text{polymère}}(t)$, à ce moment, l'équation de moments (1.4.9) pour la solution de polymère / gaz qui entoure la bulle de gaz peut être exprimée par :

$$P_{\text{bulle}}(t, t') - P_{\text{polymère}}(t) - \frac{2\gamma_{lg}}{R} + 2 \int_{R(t, t')}^{R_{\text{enveloppe}}(t, t')} \frac{\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}}{r} dr = 0 \quad (1.4.12)$$

Pour décrire la nature viscoélastique de la solution de polymère / gaz, le modèle Maxwell quasi-linéaire supérieur est utilisé. En utilisant la transformation en coordonnées Lagrangiennes, les équations constitutives qui caractérisent le fluide viscoélastique peuvent être réduites en équations différentielles ordinaires de premier ordre :

$$\frac{d\tau_{rr}}{dt} = - \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{4R^2\dot{R}}{y + R^3} \right) \tau_{rr} - \frac{4\eta R^2 \dot{R}}{\lambda(y + R^3)} \quad (1.4.13)$$

$$\frac{d\tau_{\theta\theta}}{dt} = - \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{2R^2\dot{R}}{y + R^3} \right) \tau_{\theta\theta} + \frac{2\eta R^2 \dot{R}}{\lambda(y + R^3)} \quad (1.4.14)$$

avec λ le temps de relaxation de la solution polymère / gaz et y la coordonnée Lagrangienne transformée :

$$y = r^3 - R(t, t')^3 \quad (1.4.15)$$

En utilisant la transformation des coordonnées Lagrangiennes, l'équation (1.4.12) devient :

$$P_{\text{bulle}}(t, t') - P_{\text{polymère}}(t) - \frac{2\gamma_{lg}}{R} + 2 \int_0^{R_{\text{enveloppe}}^3 - R^3} \frac{\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}}{3(y + R^3)} dy = 0 \quad (1.4.16)$$

En admettant que l'accumulation des molécules de gaz adsorbées sur la surface de la bulle soit négligeable, la loi de conservation de masse implique que le changement de masse dans la bulle de gaz soit équilibré par la masse de gaz diffusant dans la bulle à travers sa surface. En considérant, de plus, que le gaz à l'intérieur de la bulle obéit à la loi des gaz parfaits, la pression dans la bulle peut donc être liée au gradient de concentration à la surface de la bulle soit :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi P_{\text{bulle}}(t, t') R(t, t')^3}{3 \Re T} \right) = 4\pi R(t, t')^2 D \frac{\partial C(t, t')}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (1.4.17)$$

avec \Re la constante universelle des gaz parfaits et D le coefficient de diffusion.

Comme il est présumé que la diffusion du gaz dans la solution polymère / gaz est constante pendant la croissance, l'équation de la diffusion peut être écrite comme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1.4.18)$$

Cette équation est valable lorsque $r \geq R$ et elle est soumise aux conditions limites suivantes :

$$C(r, t, t') = C_0 \text{ pour } t = t' \quad (1.4.19)$$

$$\frac{\partial C(R_{\text{enveloppe}}, t, t')}{\partial r} = 0 \text{ pour } t \geq t' \quad (1.4.20)$$

avec C_0 la concentration initiale de gaz dissous dans la solution polymère / gaz

ii) Stratégies de résolution du problème

Les équations (1.4.12) à (1.4.20) permettent de décrire la croissance des bulles pendant le moussage. Ces équations, décrivant la dynamique de croissance des bulles, sont fortement non linéaires et couplées. LEUNG et al. [Leung2006] ont utilisé un algorithme de simulation numérique qui intègre la méthode Runge-Kutta de quatrième ordre et le schéma de différence finie explicite pour résoudre l'ensemble des équations décrites précédemment, et ainsi simuler le comportement de croissance cellulaire lors des processus de moussage de polymère. Pour simuler les phénomènes de croissance des bulles, un maillage de 100 points a été utilisé.

iii) Résultats obtenus

LEUNG et al. [Leung2006] ont déterminé des données expérimentales grâce à un système de visualisation *in situ* sur un système expérimental de moussage en *batch*. En comparant les résultats de la simulation avec les données observées expérimentalement, il apparaît que les profils de croissance simulés pour les bulles nucléées à différents moments peuvent prédire, avec précision, les comportements de croissance des bulles observés pour différentes conditions opératoires (cf. figure 1.20).

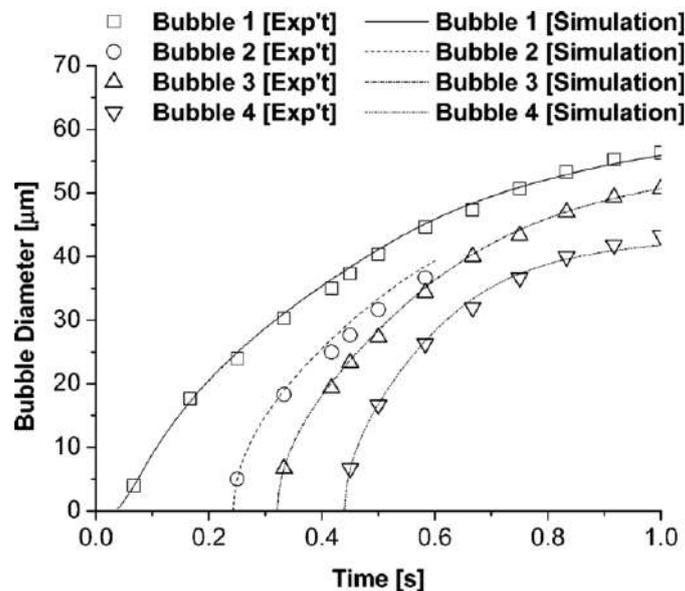


Figure 1.20 – La taille des bulles obtenue par LEUNG et al. [Leung2006]

b. Approche avec le volume d'influence

Cette approche est une modification de l'approche précédente. Comme indiqué précédemment (cf. section 1.4, page 43), le phénomène physique de moussage peut être décrit en quatre étapes. Dans la littérature, SHAFI et al. [Shafi1996; Shafi1997a; Shafi1997b] ont développé un modèle pour les étapes 2 et 3, c'est-à-dire la nucléation et la croissance des bulles. Dans ce modèle de moussage de polymère, l'expansion est libre et comprend la nucléation et la croissance des bulles

simultanément. Il est supposé qu'initialement la concentration c_0 de gaz dissous à l'équilibre est à la pression P_{D0} .

i) Les équations de nucléation

Les équations de nucléations homogène et hétérogène sont modifiées par rapport aux équations précédentes ((1.4.5) et (1.4.6)). Pour le taux de nucléation homogène, la formule suivante est utilisée :

$$J_{\text{homogène}} = N \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m B}} \exp \left(- \frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) - I_{(G_k, \alpha)} + P_{\text{bulle}}^0 \times \ln \Omega_2 / Z_{2L})^2} \right) \quad (1.4.21)$$

avec B un coefficient (en général $B = 1$), P_{bulle}^0 la pression de la phase dispersée, $P_{\text{polymère}}$ la pression de la phase continue ou pression ambiante, γ la tension de surface entre le gaz et le polymère, N le nombre de molécules de gaz dissous par unité de volume de polymère fondue calculé comme étant $N = N_A \bar{C}(t)$ avec N_A le nombre d'Avogadro et $\bar{C}(t)$ la concentration moyenne en gaz, $I_{(G_k, \alpha)}$ le nombre d'élasticité de nucléation, Ω_2 le coefficient d'activité du gaz dissous dans la masse fondue de polymère et Z_{2L} le facteur de compressibilité du soluté de gaz dissous dans la masse fondue de polymère.

ii) Les équations pour la croissance

Dans ce modèle, la croissance des bulles intervient juste après leur nucléation. La motivation d'inclure la cinétique de croissance est due au fait qu'un volume d'exclusion est présent. Il correspond au volume du matériau autour de chaque bulle où la concentration du gaz dissous est inférieure à la concentration d'équilibre, c_0 .

Le mécanisme de croissance des bulles est décrit en utilisant l'équation du mouvement, le bilan de masse sur une bulle, la diffusion de gaz dans le polymère environnant et l'équilibre de la masse totale de l'agent gonflant.

- Équation d'équilibre des forces à l'interface gaz-polymère :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})R}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta} \quad (1.4.22)$$

- Bilan de matière sur une bulle :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} \frac{P_{\text{bulle}} R^3}{\Re T} \right) = 4\pi R^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (1.4.23)$$

- Diffusion du gaz dans le polymère environnant :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1.4.24)$$

Les conditions initiales et limites pour la concentration sont les suivantes :

$$c(r, 0) = c_i(r) \text{ au temps initial} \quad (1.4.25)$$

$$c(R, t) = c_R(t) = K_H P_{\text{bulle}}(t) \text{ à la surface de la bulle} \quad (1.4.26)$$

$$c(\infty, t) = c_0 = K_H P_{\text{bulle}}^0 \text{ à l'infini} \quad (1.4.27)$$

iii) Résolution de la nucléation et de la croissance simultanément

Pour calculer la nucléation et la croissance simultanément il faut, à chaque instant, calculer le nombre de bulles ayant nucléé à l'aide de l'équation (1.4.21) en fonction de la concentration moyenne en gaz dans la matrice polymère $\bar{C}(t)$, la pression de la phase continue $P_{\text{polymère}}$ et la température T . Il faut ensuite, pour chaque bulle née au temps t , calculer la croissance des bulles grâce aux équations (1.4.22) à (1.4.24), avec les conditions limites (1.4.25) à (1.4.27). En calculant le bilan massique total entre le gaz résiduel dans le polymère et le gaz consommé pour la croissance de toutes les bulles, la concentration moyenne de gaz dans le polymère est recalculée et utilisée pour le calcul de la nucléation au temps suivant, $t + \Delta t$. En conservant le calcul de la croissance des bulles pour toutes les bulles déjà nées, le calcul de la nucléation et de la croissance des bulles pour les bulles nouvellement nucléées se déroule de manière similaire à celui effectué au temps précédent (cf. figure 1.21).

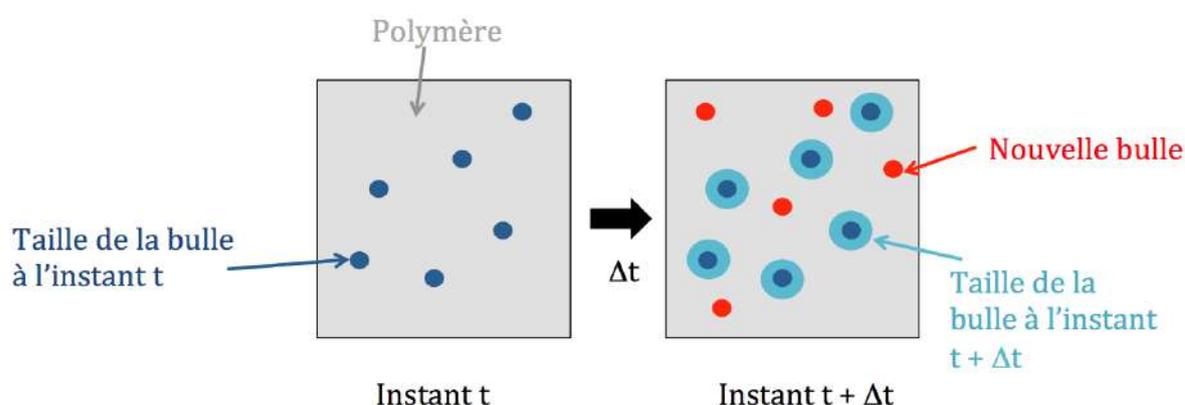


Figure 1.21 – Schéma de la nucléation et de la croissance simultanées des bulles, adapté de OHSHIMA [Ohshima2014]

Deux approches différentes existent pour déterminer la concentration en gaz dans la nouvelle bulle. La pression dans la bulle peut être constante et égale à la concentration initiale soit $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H$, ou elle peut être recalculée en fonction de la concentration en gaz dans le polymère $\bar{C}(t)$ soit $P_{\text{bulle}} = \bar{C}(t)/K_H$.

iv) Volume d'influence

Dans les articles de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b], de nouvelles grandeurs physiques sont introduites pour résoudre le problème (cf. figure 1.22). V_s est défini comme étant le volume d'influence. Cela consiste à considérer qu'il existe un certain volume autour d'une bulle, dans lequel il ne peut pas y avoir nucléation d'une autre bulle. Cette approche consiste aussi à considérer que la croissance d'une bulle est limitée par le transfert de gaz dissous. De ce fait, une bulle ne peut pas capter du gaz présent au delà de sa zone d'influence. S représente la position radiale pour laquelle la concentration en gaz dissous est égale à la concentration seuil de nucléation c_s . Quand la bulle grossit, le gradient de concentration se propage radialement dans le polymère, conduisant à une augmentation du volume d'influence. Ce volume d'influence est calculé avec l'expression suivante :

$$V_s = \frac{4\pi}{3}(S^3 - R^3) \quad (1.4.28)$$

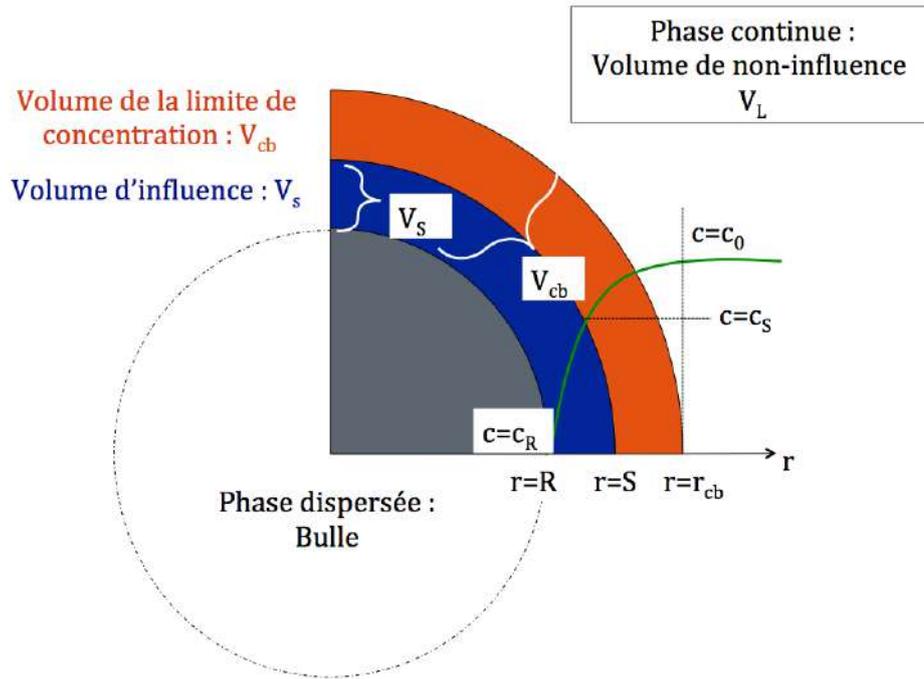


Figure 1.22 – Représentation du volume d'influence [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b]

Dans cette approche, V_L est considéré comme étant le volume de non-influence dans lequel de nouvelles bulles peuvent apparaître, il est calculé de la façon suivante :

$$V_L(t) = V_L(0) - \int_0^t V_L(t') J_s(t') V_s(t-t') dt' \quad (1.4.29)$$

avec $V_L(0)$ le volume initial égal au volume du polymère.

Le nombre de bulles N_B est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{dN_B}{dt} = J_s(t) V_L(t) \quad (1.4.30)$$

Pour faciliter l'analyse, et en appliquant la méthode intégrale au problème actuel, une nouvelle fonction indéterminée en temps est définie : V_{cb} . Physiquement, cela représente le volume de la masse fondue entre la surface de la bulle et la position radiale dans laquelle la concentration en gaz dissous en solution se rapproche de la concentration initiale en gaz c_0 . Cette région est appelée la région de concentration limite. Cette zone est visible sur la figure 1.22.

$x(r, t, t')$, qui représente la fraction volumique entre le volume de matière fondue compris entre la surface de la bulle et la position radiale normalisée r , et le volume de la région de concentration limite V_{cb} (1.4.31) est également défini.

$$x \equiv \frac{4\pi}{3} \frac{r^3 - R^3}{V_{cb}} \quad (1.4.31)$$

En se plaçant en $x = S$, il est obtenu :

$$x_s = \frac{4\pi S^3 - R^3}{3 V_{cb}} \quad (1.4.32)$$

Ce qui implique une relation entre V_s , x_s et V_{cb} :

$$V_s = x_s V_{cb} \quad (1.4.33)$$

Une nouvelle variable pour la concentration C est également définie (1.4.34) :

$$C \equiv \frac{c - c_R}{c_0 - c_R} \quad (1.4.34)$$

Les équations (1.4.31) et (1.4.34) transforment un problème ayant des limites se déplaçant avec des conditions aux limites variables en un problème de limite fixe avec des conditions aux limites constantes. C est égale à 0 à la surface de la bulle ($x = 0$), et est égale à 1 à l'extrémité de la limite de concentration ($x = 1$). Un profil de concentration peut alors être choisi, tel que :

$$C = 1 - (1 - x)^{N_d+1} \quad (1.4.35)$$

avec N_d , l'ordre le plus élevé des polynômes. En général, un profil de concentration cubique est utilisé, soit $N_d = 3$.

Par transformation, le système à résoudre pour la croissance des bulles prend la forme suivante :

$$\frac{dV_{cb}}{dt} = \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \frac{dc_R}{dt} + \frac{16\pi^2 DR^4}{V_{cb}} \frac{dC/dx|_{x=0}}{\int_0^1 (1 - C) dx} \quad (1.4.36)$$

$$V_{cb} = \frac{4\pi(c_R R^3 - c_0 R_c^3)}{3K_H \mathfrak{RT}(c_0 - c_R) \int_0^1 (1 - C) dx} \quad (1.4.37)$$

v) Résultats obtenus

Les équations pour la croissance des bulles ont été résolues en utilisant la méthode *Gear*. Les équations non linéaires sont résolues selon la méthode de *Brown*. Les équations régissant la nucléation simultanée et l'évolution des bulles ont été résolues en utilisant un schéma de différence finie.

SHAFI et al. [Shafi1996] ont implémenté ce modèle pour un système LDPE - N_2 , et ont observé l'influence des paramètres d'entrées (tension de surface, coefficient de diffusion,...) : par exemple, ils ont observé que diminuer la tension de surface augmente le taux de nucléation. Ils ont également observé que la taille finale des bulles dépend du taux de nucléation et de la dynamique de croissance des bulles.

MAO et al. [Mao2006] ont mis en œuvre les données de SHAFI et al. [Shafi1996] en modifiant le modèle pour distinguer deux étapes : l'expansion de la phase gaz (bulle) et la croissance de la mousse. La figure 1.23 montre a) le rayon de la première bulle (pendant l'expansion libre), b) la pression de la bulle (pendant l'expansion libre), c) la concentration pendant la nucléation, et d) le gradient de concentration au bord de la bulle. La figure 1.23.c) montre notamment que la

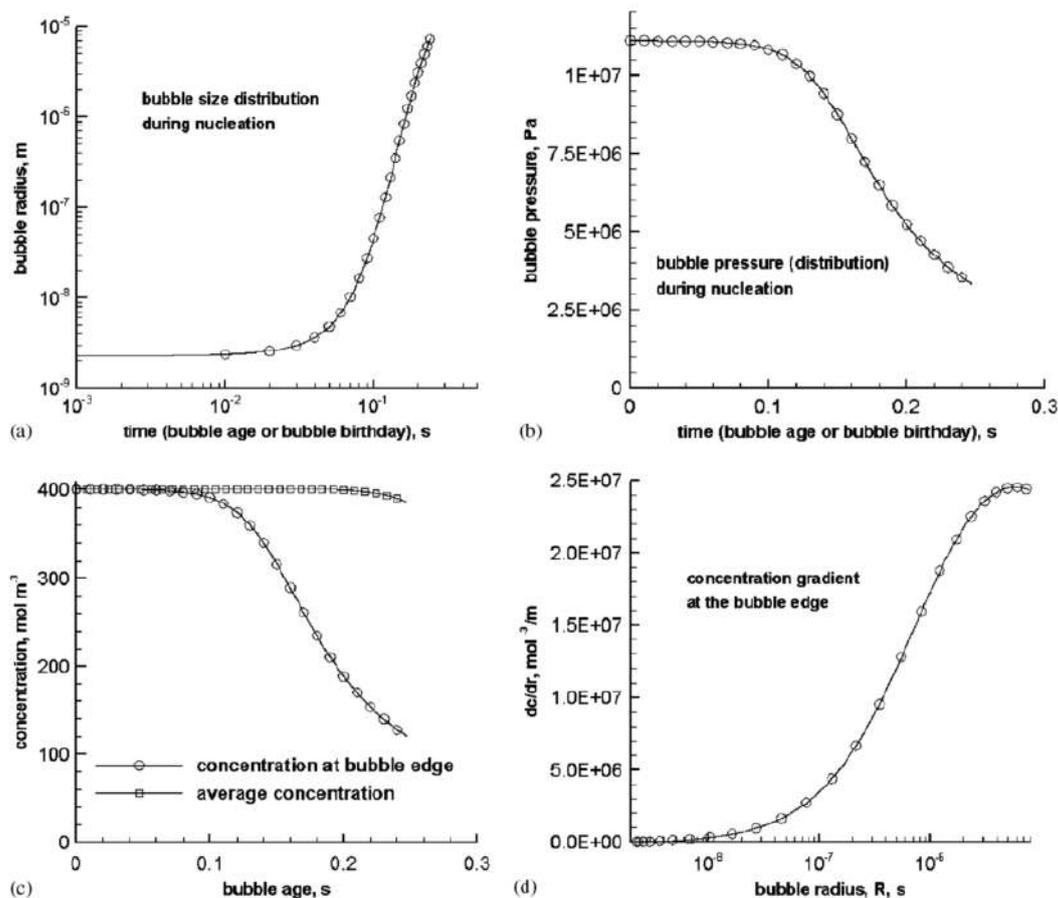


Figure 1.23 – La taille des bulles et la concentration obtenues par MAO et al. [Mao2006]

concentration moyenne en gaz dissous dans le polymère reste constante à la valeur initiale. Ceci valide donc le choix de prendre $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H$.

1.4.4 Modélisation du moussage en continu

a. En couplant l'approche du volume d'influence avec un écoulement macroscopique

SHIMODA et al. [Shimoda2001] ont utilisé le modèle développé par SHAFI et al. [Shafi1996] en le couplant à un modèle d'écoulement macroscopique. Ce modèle permet de décrire les changements de débit et de viscosité en fonction de la fraction volumique de la bulle dans l'écoulement grâce à l'équation suivante :

$$\frac{dP_{\text{polymère}}}{dz} = - \left(\frac{2 + 1/n}{2WB^2} Q \right)^n \frac{m}{B} \left(1 - \frac{V_g}{Q} \right) \quad (1.4.38)$$

avec $dP_{\text{polymère}}/dz$ le saut de pression le long de l'écoulement dans la direction z , m et n des coefficients de viscosité et W et B les caractéristiques géométriques de la filière. Q est le débit

volumique de mousse et il est calculé en fonction du débit volumique de gaz (V_g) et le débit volumique de polymère (V_p) :

$$Q = V_g + V_p \quad (1.4.39)$$

Dans le modèle de SHIMODA et al. [Shimoda2001], il faut découper la filière en N tranches de taille Δz comme illustré sur la figure 1.24 puis calculer le nombre de bulles et déterminer la croissance de celles-ci dans chaque tranche.

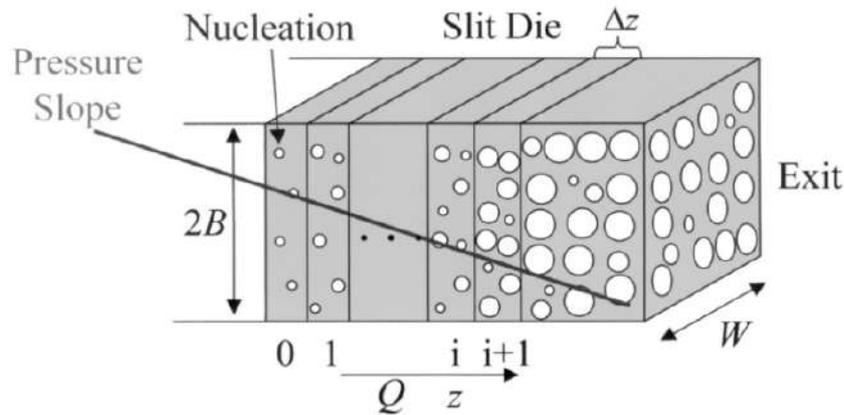


Figure 1.24 – Le découpage de la filière d'après SHIMODA et al. [Shimoda2001]

En comparant à des valeurs expérimentales obtenues grâce à une filière équipée d'une fenêtre en quartz, les auteurs ont trouvé que le modèle donnait une bonne estimation de la taille des bulles. Ils ont confirmé que le modèle était très dépendant de la tension de surface et du coefficient de diffusion comme illustré sur la figure 1.25.

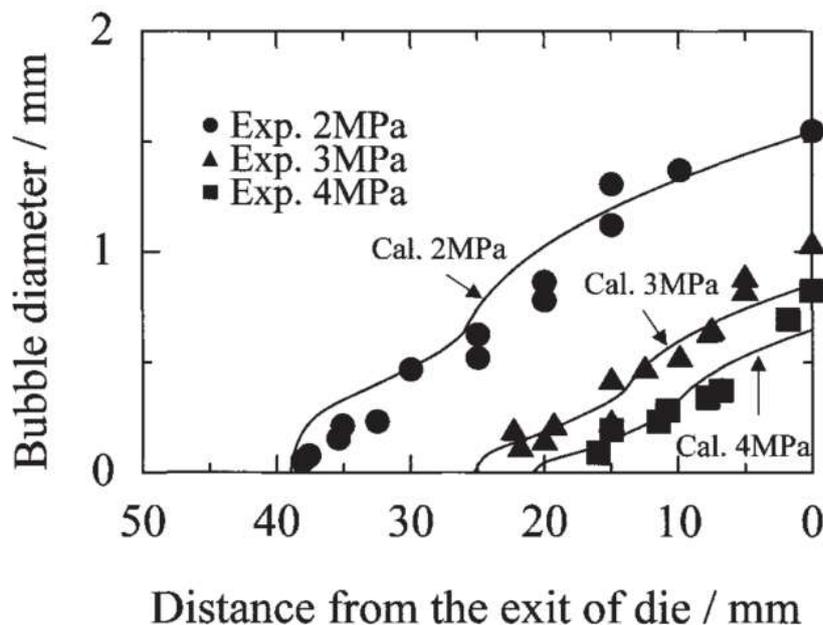


Figure 1.25 – La taille des bulles obtenue par SHIMODA et al. [Shimoda2001]

1.5 Conclusion et contexte

Pour tenir compte des nouvelles réglementations actuelles, l'utilisation des polymères d'origine biosourcée et / ou étant biodegradables est devenue indispensable. En France, les sacs de caisse à usage unique en plastique d'une épaisseur inférieure à 50 μm , sont interdits depuis juillet 2016. De plus, la réglementation demande que la teneur en matière biosourcée dans les sacs plastiques doit augmenter de 60 % d'ici à 2025 [ServicePublic2016]. Les mousses de plastiques sont également concernées par ce genre de problématique : plus de 1000 millions de kg de polystyrène expansé ont été utilisés en 2010 aux États-Unis [Jordan2016]. Il est donc devenu nécessaire d'intégrer des biopolymères dans ces applications pour diminuer l'utilisation des ressources fossiles et disposer de matériaux plus respectueux de l'environnement.

La technique d'extrusion assistée par CO_2 supercritique est un procédé propre permettant de créer des mousses de polymères avec des porosités allant jusqu'à 95 %. Ce procédé a beaucoup été étudié dans la littérature ces dernières années, spécialement avec le PLA. Le binaire CO_2 / PLA, est, de plus, beaucoup étudié ce qui permet de connaître les valeurs de diffusion ou de solubilité. Cependant, malgré toutes ces études, le PLA moussé n'est toujours pas fabriqué industriellement de cette façon à cause de certains verrous technologiques : la fragilité du matériau ou encore sa faible résistance à l'état fondu tendent à provoquer des structures faiblement moussées.

Dans cette thèse, il a été choisi d'étudier le moussage de mélanges à base de PLA et d'amidon car il a été montré que cela permettait d'améliorer la biodégradabilité du PLA et ses propriétés barrières : deux points fondamentaux dans le domaine de l'emballage. Cependant, les deux polymères présentent de mauvaises propriétés de compatibilité dues aux caractères hydrophile de l'amidon et hydrophobe du PLA. MIHAI et al. [Mihai2007] ont tout de même montré que pour un mélange contenant 67 % de PLA et 33 % de TPS, des masses volumiques de mousses de 34 kg m^{-3} peuvent être obtenues sans agent couplant. L'ajout d'un agent compatibilisant permet néanmoins d'avoir une structure plus fine et homogène. Expérimentalement, il a été choisi d'observer l'influence des conditions opératoires sur la structure de la mousse de PLA seul et de l'amidon thermoplastique. Des mélanges de PLA et d'amidon, qu'il soit natif, pour jouer le rôle d'agent nucléant, ou thermoplastique, pour avoir une amélioration de la biodégradabilité, sont testés sans agent comptabilisant.

Pour avoir une meilleure compréhension du procédé, notamment pour illustrer la compétition entre la nucléation et la croissance des bulles, un modèle est développé. Il est basé sur un des modèles de la littérature. Il est appliqué aux résultats expérimentaux et permet de connaître le nombre et la taille des bulles.